#### REPORT

# Evidencia arqueométrica del uso del manganeso en artefactos asociados a la cultura Chinchorro

Bernardo Arriaza<sup>1</sup> , Juan Pablo Ogalde<sup>1</sup> , Sebastián Gutiérrez<sup>2</sup> , José Cárcamo<sup>2</sup> , Vivien Standen<sup>2</sup> , y Leonardo Figueroa Tagle<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Alta Investigación, Universidad de Tarapacá, Arica, Chile, <sup>2</sup>Departamento de Antropología, Universidad de Tarapacá, Arica, Chile y <sup>3</sup>Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Tarapacá, Arica, Chile **Autor de contacto:** Bernardo Arriaza, Email: <a href="mailto:barriazaarica@gmail.com">barriazaarica@gmail.com</a>

(Received 13 May 2022; revised 13 September 2022; accepted 29 November 2022)

#### Resumen

Se presentan los resultados de fluorescencia de rayos-X realizados a 12 artefactos provenientes de contextos funerarios Chinchorro, Arica, norte de Chile, focalizándose la discusión en el manganeso (Mn). La muestra con mayor concentración de Mn fue analizada con espectrometría Raman, para avanzar en la identificación estructural del cromóforo negro correspondiente. Todos los artefactos dieron positivo para la presencia de Mn con un rango de 1,11%-63,66%, considerándose antrópico sobre 2% (83,33% del total) y el pigmento analizado fue identificado como criptomelano y goetita.

## **Abstract**

This report presents the results of X-ray fluorescence performed on 12 artifacts from Chinchorro funerary contexts, Arica, Northern Chile, focusing the discussion on the presence of manganese (Mn). The sample with the highest concentration of Mn was analyzed with Raman spectrometry to advance on the structural identification of the corresponding black chromophore. All artifacts were positive for the presence of Mn with a range of 1.11%–63.66%. A value above 2% (83.33% of the total) was considered of anthropic origin, and the analyzed pigments were identified as cryptomelane and goethite.

Palabras clave: pigmento; criptomelano; goetita; arcaico; FRX; Raman; Arica Keywords: pigment; criptomelane; goetite; archaic; XRF; Raman; Arica

Las poblaciones Chinchorro se establecieron en la costa del extremo norte de Chile y sur del Perú durante el periodo Arcaico (7000-3000 aP; Arriaza 1995; Guillén 1992; Montt et al. 2021; Standen 1997), desarrollando diversas y complejas técnicas de momificación artificial. Este proceso requirió la utilización de elementos como el manganeso (Mn), arcillas y óxidos férricos para la decoración de los cuerpos (Arriaza 1995; Arriaza y Standen 2016; Ogalde et al. 2015; Sepúlveda et al. 2013). Esta práctica de decoración cromática de los cuerpos conllevó el uso de artefactos para el procesamiento de los pigmentos. En las llamadas momias negras (ca. 7000-4000 aP) el pigmento de Mn fue utilizado en todo el cuerpo, en cambio en las momias rojas (ca. 4000-3500 aP) solo se usó en la cara y en la cabeza (Arriaza y Standen 2016). Al respecto, los análisis de residuos de Mn en artefactos asociados a la cultura Chinchorro son escasos salvo lo reportado por Sepúlveda et al. (2013, 2014, 2015) y algunos artefactos con posible Mn descritos por Standen y Arriaza (2016). Por ello, el presente estudio se enfoca en el análisis arqueométrico de artefactos del registro fúnebre Chinchorro del área de Arica que presentan posibles residuos de Mn, buscando cuantificar la presencia de Mn y avanzar en su identificación estructural.

## **Materiales**

Se analizaron 12 artefactos provenientes de contextos funerarios asociados a tres sitios en los faldeos del Morro de Arica (Figura 1), denominados M1 (con 134 inhumaciones y fechas de 5434-3670 aP); M1-5 (con 17 momias y fechas de 4120 ± 75 aP); y M1-6 (con 60 cuerpos y fechas de 4310-3560 aP; Arriaza 1995:39-43; Focacci y Chacón 1989:46; Guillén 1992:101; Standen 1997:152; Standen 2003:176; Standen y Arriaza 2016). Estos artefactos ilustrados en la Figura 2 se encuentran almacenados en el Museo Arqueológico San Miguel de Azapa (MASMA) de la Universidad de Tarapacá, Arica, Chile (Tabla suplementaria 1).

## Metodología

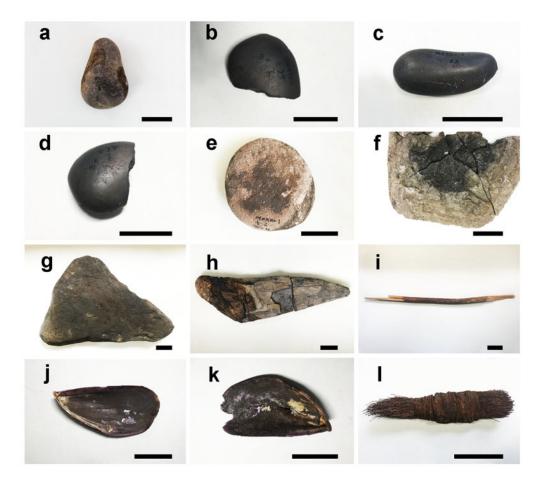
Los artefactos estudiados fueron seleccionados porque presentaban residuos de pigmentación obscura (posible Mn) en su superficie. Éstos fueron registrados en una ficha técnica (Tabla suplementaria 1) que incluye sus antecedentes arqueológicos, métricos y fueron analizados en el MASMA por fluorescencia de rayos-X (FRX). Las mediciones se hicieron teniendo como criterio tres medidas en anverso y reverso, además de áreas con y sin residuos. Posteriormente, se eligió la muestra que presentó mayor concentración de Mn para realizar un análisis con espectroscopía Raman.

## Análisis con FRX

Se utilizó un analizador portátil de FRX, marca Bruker, modelo Tracer III-SD, con una energía de 40 KeV y una intensidad de corriente de 38,7  $\mu$ A, durante 180 segundos. Los espectros fueron obtenidos mediante software S1PXRF y procesados con Artax 7, para posteriormente ser graficados con el software Origin 2019.



Figura 1. Ubicación de los tres sitios funerarios de donde provienen los artefactos estudiados.



**Figura 2.** Diversos artefactos analizados provenientes de tres sitios Chinchorro de Arica y ordenados según posible uso. Escala gráfica: 5 cm. (Color en la versión electrónica)

## Análisis Raman

Se utilizó un equipo Raman Renishaw InVia Reflex, con fuentes de excitación de 532, 633 and 785 nm, equipado con un microscopio Leica y una cámara CCD enfriada eléctricamente. Las medidas micro-Raman fueron calibradas usando una placa de silicio y un objetivo de 50×. Para obtener los espectros, se hicieron de uno a cinco barridos con tiempos entre 10 y 30 s. El poder del láser 785 fue ajustado entre 0,001 y 1%. Los espectros fueron registrados entre 200 y 1.800 cm<sup>-1</sup>. Los programas Wire 3.4 y GRAMS/AI 9 y Origin me 2016 fueron utilizados para analizar e interpretar la información espectral. Este análisis se realizó en el Laboratorio de Análisis e Investigaciones Arqueométricas del MASMA.

#### Análisis estadísticos

Los datos fueron tabulados en una planilla de cálculo Excel y se obtuvieron los promedios de las diferentes lecturas para las principales áreas medidas en cada artefacto. Basados en estudios geológicos de la macro área (Baeza 2010:65), aquellos valores que dieron más allá de 2% de Mn fueron considerados como antrópicos. Además para verificar la coexistencia de elementos se utilizó el lenguaje R realizándose una correlación de Pearson entre ellos y análisis multivariados de las muestras, incluyendo componentes principales y clúster.

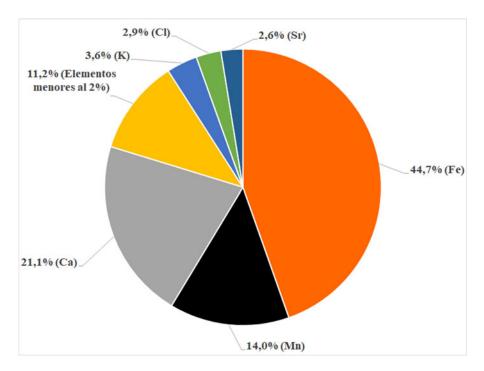


Figura 3. Promedio de los principales elementos encontrados en los artefactos analizados.

## Resultados

Todos los artefactos analizados dieron positivo a la presencia de Mn, con un promedio de 14% y un rango de 1,11 a 63,66% de Mn, aumentando en las áreas con residuos donde predominan los tonos oscuros (p.e., dark reddish gray, very dark gray, y black). Solo en dos casos se presentaron valores de Mn menores que 2% (M1-5 TXI y M1-TU6), mientras que el caso con mayor concentración de Mn (63,66%) corresponde a una piedra laja (Figura 2g y Tabla suplementaria 2). La Figura 3 muestra el promedio del Mn en los artefactos analizados, destacando los elementos Mn (14%), Fe (44,7%) y Ca (21%). Considerando solo aquellos valores mayores al 2%, el valor del Mn sube a 16%.

El análisis estadístico mostró que se requieren dos componentes principales para explicar la variación del universo de datos, saturando poco más de ¾ de la variabilidad total, proporcionando entradas robustas para el análisis multivariado (Mn, Fe, Ca, S, Ti, Ni, Cu, Zn). La Tabla 1 muestra dicha correlación multivariada y se desprende de su lectura que la presencia del Mn es inversamente proporcional a los demás elementos químicos. Esta situación es refrendada en el clúster de la Figura 4, en la cual el Mn se agrupa de forma independiente.

Los análisis de Raman en el pigmento de la piedra laja que presenta mayor concentración de Mn se identifican dos cromóforos de Mn (Figura 5). Las bandas a 180, 512, 580 y 640 cm $^{-1}$  son atribuidas a diferentes modos de vibración del fragmento molecular Mn-O, con 580 y 640 cm $^{-1}$  asociadas a una estructura tetragonal con un espacio intersticial que consiste en túneles (2 × 2), mientras que la señal a 180 cm $^{-1}$  se asigna a una vibración externa atribuida a un movimiento de traslación del octaédrico MnO<sub>6</sub> (Gao et al. 2008) que indica criptomelano. Finalmente, las señales 306 y 398 cm $^{-1}$  corresponden al modo de flexión simétrico del fragmento Fe–OH y a un estiramiento simétrico de los fragmentos Fe-O-Fe/-OH, que son característicos de la goetita (Liu et al. 2019).

## Discusión

El análisis estadístico muestra que mientras mayor es la presencia de Mn en los artefactos, menor es la concentración de otros elementos químicos. Así, un 83,33% (10/12) de los casos presenta alto contenido de Mn, mientras que en artefactos que tienen bajo 1% de Mn como el trozo de madera

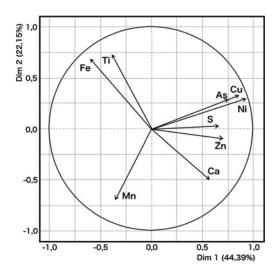
	Mn	Fe	As	Ca	S	Ti	Ni	Cu	Zn
Fe	-0,35	1,00							
As	-0,25	-0,26	1,00						
Ca	-0,15	-0,70	0,24	1,00					
S	-0,38	-0,38	0,31	0,44	1,00				
Ti	-0,24	0,51	-0,02	-0,46	-0,22	1,00			
Ni	-0,45	-0,33	0,80	0,25	0,56	-0,20	1,00		
Cu	-0,41	-0,38	0,68	0,25	0,49	0,02	0,88	1,00	
Zn	-0,10	-0,35	0,47	0,19	0,15	-0,49	0,66	0,58	1,00

Tabla 1. Correlación de Pearson entre los diferentes elementos

pigmentado (M1-6 TU6 con 1,32%) en el que no se esperaría contenido natural de Mn, destaca la presencia de Fe (23,54%). Por su parte, la brocha M1–6 C37 presenta 1,90% de Mn en el mango; 2,13% en las cerdas y 3,48% en el sector medio o amarre, mientras que el Fe alcanza valores de 17,39; 25,63 y 60,11% en mango, amarra y cerda respectivamente. La diferencia de concentración de Mn y hierro entre las distintas zonas de la brocha pueden deberse a la manipulación constante de ésta con ambos tipos de óxidos.

El análisis del anverso y reverso de las valvas de *Choromytilus chorus* muestra valores de 18,17%-1,94% (M1 T25C3, 060) y 43,77%-45,57% (M1 T25C3, 050), confirmando que los residuos negros depositados son pigmentos de Mn, cuya manipulación pudo contaminar el reverso de este contenedor. Estos valores ciertamente contrastan con la composición natural de la concha, que alcanza un 99% de carbonato de calcio y un 1% de matriz orgánica (Rivera y Hernández 2020). Esta última situación explica paralelamente los altos valores de calcio en estos artefactos. La valva M1 T25C3, 060 muestra marcas de la cerda de una brocha (Figura 6a) en el pigmento depositado, además de señales significativas para el Ca (Figura 6b). Estas evidencias sugieren que las valvas fueron utilizadas como contenedores de Mn y que funcionaron en conjunto con las brochas.

Los valores promedio obtenidos para anverso y reverso (22,62 y 22,76%) de la mano lítica M1 T25C3, 643 indican que este artefacto también tuvo contacto con el Mn. No todos los artefactos líticos presentaron altos contenidos de Mn (caso M1-5 TXI), y en su defecto no todas las superficies de la roca presentaron contenidos homogéneos (2,24% vs 36,26% en caso M1 T2C4). Similar situación presenta la mano lítica M1 T02, 641 en su anverso (4,55%) y reverso (22,01%), sin embargo, en este



**Figura 4.** Componentes principales y agrupación de los elementos.

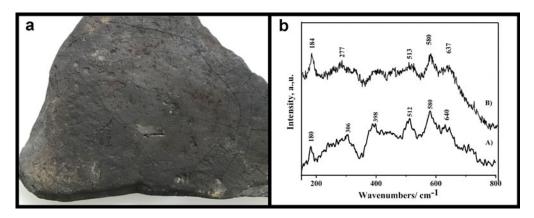


Figura 5. (a) Piedra laja M1 T10B. (b) Espectro Raman del Mn de la misma piedra laja (línea espectral inferior A) y análisis de muestra proveniente de la mina Los Pumas (línea espectral superior B; en Sepúlveda et al. 2013).

caso se observan además estrías en las supuestas áreas de fricción de la roca con una concentración de 33,58% (Tabla suplementaria 1). Así, es posible que parte de estos artefactos líticos tuvieran contacto con el Mn durante el proceso de pulverizado o molienda del pigmento.

Además, cabe señalar que la piedra laja M1 T10B, que registra un máximo de 63,66% de Mn, presenta un residuo finamente pulverizado y muy compacto (Figura 5). Esta pasta tiene concentrados exprofeso de óxidos de Mn, siendo principalmente goetita y criptomelano. Los análisis de Difracción de Rayos-X (DRX) de pigmentos negros depositados en conchas de cementerios Chinchorro (sitio M1 T25C5 y CAM 15C) también revelan criptomelano como el componente principal (Sepúlveda et al. 2014). De la misma forma, análisis de FRX muestran que los óxidos de Mn empleados en momias Chinchorro alcanzan un 61% (Arriaza et al. 2008), y los análisis de DRX muestran un 51% de criptomelano (Van Hoesen et al. 2019). Junto con este cromóforo se ha constatado la presencia de manganita en un cuerpo momificado artificialmente (Maderas Enco C1) con análisis de micro-Raman (Sepúlveda et al. 2015) y goetita en las máscaras Chinchorro (Van Hoesen et al. 2019). De esta forma los análisis del Mn presente en los artefactos concuerdan con lo reportado en las momias. Las semejanzas y variedades de los óxidos de Mn utilizados por los grupos Chinchorro ameritan futuras investigaciones para avanzar en la discusión de las fuentes de aprovisionamiento. El entorno cercano ciertamente presenta fuentes de depósito de Mn (Van Hoesen et al. 2019), además de los grandes depósitos de la precordillera (Sepúlveda et al. 2013).

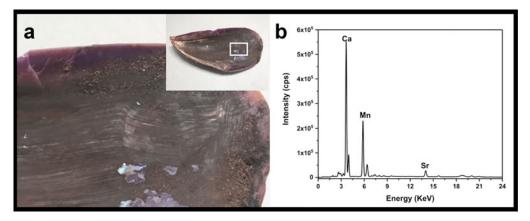


Figura 6. (a) Valva M1 T25C3, 060. (b) Espectro químico FRX.

252

Por otro lado, es significativo que estos artefactos sean parte de la ofrenda fúnebre, pues las ofrendas asociadas a los cuerpos con momificación artificial son mínimas (Standen 2003:181), mientras que el análisis global de cuerpos con y sin momificación artificial del Morro de Arica muestra que la mayoría de las ofrendas están asociadas a la subsistencia (cabezales y barbas para arpones; Standen 2003:200). Sin embargo, y dado que los entierros en estos sitios no son individuales (Focacci y Chacón 1989; Standen 1997), es problemático asignar a un individuo en particular estos artefactos, hallándose asociados a un amplio grupo etario y a ambos sexos (Tabla suplementaria 1). Es decir, estos artefactos formaron parte de un proceso social relacionado con la decoración cromática antes que de uno productivo. Además, el uso de Mn como cromóforo negro tuvo una importancia evidente en las conductas escatológicas del grupo al ser ofrendados y al participar en la decoración de las momias Chinchorro.

#### **Comentarios finales**

Los resultados revelan que los Chinchorro utilizaron varios artefactos para procesar el pigmento negro de Mn, cultura material que participó de las técnicas de decoración cromática del grupo, así como de los ritos mortuorios de sus deudos. Situaciones similares con óxidos de hierro como la hematita, cromóforo rojo que se ha identificado en momias Chinchorro (Ogalde et al. 2015), sugiere que los materiales coloreados, y los artefactos relacionados con su tratamiento, tiene una importancia significativa en el pensamiento escatológico del grupo. Por tanto, estos datos contribuyen a complementar una visión amplia del variado quehacer cromático más allá de la subsistencia y la funebria.

**Agradecimientos.** Al proyecto Fondecyt 1210036 por los recursos asignados y a Natalia Aravena, Arnoldo Vizcarra, Susana Monsalve, Jannina Campos por su asistencia en el trabajo de laboratorio.

**Declaración de financiamiento.** Investigación financiada por el Fondo Nacional de Desarrollo Científico y Tecnológico de Chile, Fondecyt 1210036.

Declaración de disponibilidad de datos. Los datos están disponibles y pueden ser solicitados a los autores.

Conflictos de interés. Los autores declaran no tener conflictos de interés.

Materiales suplementarios. Para acceder a los materiales suplementarios que acompañan este artículo, visitar https://doi.org/10.1017/laq.2022.102.

Tabla suplementaria 1. Caracterización Básica de los Materiales Analizados.

Tabla suplementaria 2. Valores Promedios de % de Abundancia de los Elementos Químicos Identificados con FRX (n.d. = no detectable).

# Referencias citadas

Arriaza, Bernardo. 1995. Beyond Death: The Chinchorro Mummies of Ancient Chile. Smithsonian Institution, Washington, DC. Arriaza, Bernardo, Lorena Cornejo, Hugo Lienqueo, Vivien Standen, Calogero Santoro y Jorge Acarapi. 2008. Caracterización química de las arcillas utilizadas para la momificación artificial en la cultura Chinchorro, extremo norte de Chile. En Mummies and Science: World Mummies Research: Proceedings of the VI World Congress on Mummy Studies, editado por Pablo Atoche-Peña, Conrado Rodríguez-Martín y María Ángeles Ramírez, pp. 515–520. Academia Canaria de la Historia, Santa Cruz de Tenerife, España.

Arriaza, Bernardo y Vivien Standen. 2016. *Catálogo de momias Chinchorro*. Ediciones Universidad de Tarapacá, Arica, Chile. Baeza, Leonardo. 2010. Estudio ambiental y económico: Análisis mineralógico y geoquímico de sedimentos del sistema fluvial del río Lluta, xv región de Arica y Parinacota, Chile. Tesis de pregrado, Departamento de Geología, Universidad de Chile, Santiago. Focacci, Guillermo y Sergio Chacón. 1989. Excavaciones arqueológicas en los faldeos del Morro de Arica. Sitios Morro 1/6 y 2/2. *Chungara* 22:15–62.

Gao, Tao, Marianne Glerup, Frank Krumeich, Reinhard Nesper, Helmer Fjellvåg y Poul Norby. 2008. Microstructures and Spectroscopic Properties of Cryptomelane-type Manganese Dioxide Nanofibers. *Journal of Physical Chemistry C* 112:13134–13140.

Guillén, Sonia. 1992. Chinchorro Culture: Mummies and Crania in the Reconstruction of Preceramic Coastal Adaptation in the South Central Andes. Tesis doctoral, Departamento de Antropología, Universidad de Michigan, Ann Arbor.

Liu, Kaixiang, Lidong Dai, Heping Li, Haiying Hu, Yukai Zhuang, Linfei Yang, Chang Pu y Meiling Hong. 2019. Pressure-Induced Phase Transitions for Goethite Investigated by Raman Spectroscopy and Electrical Conductivity. *High Pressure Research* 39:106–116.

Montt, Indira, Dánae Fiore, Calogero Santoro y Bernardo Arriaza. 2021. Relational Bodies: Affordances, Substances and Embodiment in Chinchorro Funerary Practices c. 7000–3250 BP. Antiquity 95:1405–1425. https://doi.org/10.15184/aqy. 2021.126

- Ogalde, Juan Pablo, Bernardo Arriaza, Carolina Paipa, Patricio Leyton, Marcelo Campos-Vallette, Nelson Lara, Cristian Salas y Pedro Tapia. 2015. Multi-instrumental Characterization of two Red Pigments in Funerary Archaeological Contexts from Northern Chile. *Interciencia* 40:875–880.
- Rivera, Crisalejandra y Norma Hernández. 2020. ¿Cómo se forma la concha de moluscos? Recursos Naturales y Sociedad 6(1):24–39.
- Sepúlveda, Marcela, Sebastián Gutiérrez, Marcelo Campos, Vivien Standen, Bernardo Arriaza y José Cárcamo-Vega. 2015. Micro-Raman Spectral Identification of Manganese Oxides Black Pigments in an Archaeological Context in Northern Chile. Heritage Science 3:32. https://doi.org/10.1186/s40494-015-0061-2.
- Sepúlveda, Marcela, Hélène Rousselière, Elsa Van Elslande, Bernardo Arriaza, Vivien Standen, Calogero Santoro y Philippe Walter. 2014. Study of Color Pigments Associated to Archaic Chinchorro Mummies and Grave Goods in Northern Chile (7000–3500 B.P.) Heritage Science 2:7. https://doi.org/10.1186/2050-7445-2-7.
- Sepúlveda, Marcela, Daniela Valenzuela, Lorena Cornejo, Hugo Lienqueo y Hélène Rousselière. 2013. Óxidos de manganeso en el extremo norte de Chile: Abastecimiento, producción y movilidad del color negro durante el periodo arcaico. *Chungara* 45:143–159.
- Standen, Vivien. 1997. Temprana complejidad funeraria de la cultura Chinchorro: Norte de Chile. Latin American Antiquity 8:134–156.
- Standen, Vivien. 2003. Bienes funerarios del cementerio Chinchorro Morro 1: Descripción, análisis e interpretación. Chungara 35:175–207.
- Standen, Vivien y Bernardo Arriaza. 2016. Cultura Chinchorro: Catálogo de artefactos. Ediciones Universidad de Tarapacá, Arica, Chile.
- Van Hoesen, John, Bernardo Arriaza, Peter Ryan y C. Grady. 2019. A Multianalytical Approach for Identifying a Manganese Source for the Black Pigment of the Chinchorro Mortuary Palette. *Geoarchaeology* 34:322–335.