



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**APLICACIÓN DE TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS PARA LA  
CARACTERIZACIÓN NO DESTRUCTIVA *IN SITU* DE PIEZAS ARQUEOLÓGICAS  
DE LÍTICA MESOAMERICANA.**

TESIS  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE  
**MAESTRA EN CIENCIAS**

PRESENTA  
**Q. ALMA ANGELINA DELGADO ROBLES**

TUTOR  
DR. JOSÉ LUIS RUVALCABA SIL  
INSTITUTO DE FÍSICA

MÉXICO D.F. 2015



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS  
QUÍMICAS**

**APLICACIÓN DE TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS PARA LA  
CARACTERIZACIÓN NO DESTRUCTIVA *IN SITU* DE PIEZAS ARQUEOLÓGICAS  
DE LÍTICA MESOAMERICANA**

TESIS  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**MAESTRA EN CIENCIAS**

PRESENTA

Q. ALMA ANGELINA DELGADO ROBLES



TUTOR: JOSÉ LUIS RUVALCABA SIL

2015

**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:** Dr. Gustavo Tavizón Alvarado

**VOCAL:** Dr. Jorge Peón Peralta

**VOCAL:** Dr. Jesús Arenas Alatorre

**VOCAL:** Dr. Manuel Espinosa Pesqueira

**SECRETARIO:** Dr. Epifanio Cruz Zaragoza

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

- Instituto de Física  
UNAM.
- Museo del sitio arqueológico de Palenque, Chiapas.  
INAH.

**ASESOR:**

---

Dr. José Luis Ruvalcaba Sil

**SUSTENTANTE:**

---

Q. Alma Angelina Delgado Robles

## **AGRADECIMIENTOS**

Universidad Nacional Autónoma de México

Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas, UNAM

Instituto de Física, UNAM

Museo del Sitio Arqueológico de Palenque Chiapas, INAH

Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca otorgada (288902)

Proyecto CONACyT 131944 MOVIL II

Proyecto PAPIIT UNAM IN402813 ANDREAH II

Proyecto ICyTDF PICCO10-57

Dr. José Luis Ruvalcaba Sil

Dra. Martha Cuevas García

Arqlga. Sabrina García Castillo

Dr. Gustavo Tavizón Alvarado

Dr. Epifanio Cruz Zaragoza

Dr. Jorge Peón Peralta

Dr. Jesús Arenas Alatorre

Dr. Manuel Espinosa Pesqueira

M. en C. Jesús Adrián Fernández Reyes

Dr. Pieterjan Claes

Dr. Kilian Laclavetine

Dr. Edgar Casanova González

Dra. Carolina Gutiérrez Neira

Dr. Pablo Antonio Fernández Reyes

Dra. Lucía Fernández Reyes

Dr. Pedro Navarro Pérez

M. en C. Jaqueline Cañetas Ortega

M. en C. Juan Gabriel Morales Morales

## RESUMEN

El estudio no destructivo de piezas arqueológicas que integran el patrimonio histórico de México se ha desarrollado rápidamente en los últimos años gracias al uso de técnicas espectroscópicas para realizar análisis *in situ*. Estos métodos se basan en las interacciones entre los átomos y la luz y están definidos primordialmente por la región del espectro electromagnético que abarcan.

Este proyecto tiene por objetivo la caracterización no destructiva *in situ* de las piedras verdes constituyentes de los ajuares funerarios reales hallados en los Templos de la Calavera, de la Cruz, XVIII y XVIII-A de la importante ciudad maya de Palenque, Chiapas, en el periodo Clásico (200-900 d.C.).

Las técnicas espectroscópicas de infrarrojo (FTIR) y Raman permitieron identificar la composición mineral determinando la presencia de amazonita, cuarzo, moscovita, albita, jadeíta y onfacita. La fluorescencia de Rayos-X (FRX) se utilizó para evidenciar la composición química elemental de estos minerales. Asimismo el análisis elemental logró complementar la caracterización ya que partir de estos datos, se permitió rastrear la posible proveniencia de los minerales de jadeíta de las cuentas de los collares y pulseras encontradas en el Templo XVIII y las teselas de la máscara del Templo XVIII-A considerando las intensidades relativas de rayos X. Se logró inferir la explotación de un yacimiento mineral desconocido que fue probablemente uno de los principales depósitos usados para el periodo más temprano (250-450 d.C.) y que posiblemente los mayas también comenzaron a explotar los yacimientos de Verapaz y Motagua en dicho periodo. Posteriormente estos últimos fueron los principales yacimientos utilizados para la manufactura de las piezas durante el periodo 600-850 d.C., siendo Verapaz el yacimiento con más variedad mineralógica de los tres yacimientos identificados. Se observa una mayor diversidad de minerales para el periodo de mayor auge para la ciudad, correspondiente a Pakal, como gobernante de Palenque.

La colorimetría, por su parte, se empleó para mostrar los cambios en las tonalidades de las piedras utilizadas en las ofrendas reales.

Se concluye que la metodología establecida utilizando la combinación de técnicas analíticas con equipos portátiles permitió una adecuada caracterización de la lítica mesoamericana de tumbas reales en Palenque, ya que proporciona información complementaria entre sí. Esta metodología puede ser empleada para otros estudios similares ya que se obtuvieron resultados satisfactorios para la identificación de piezas con valor histórico y cultural.

## ÍNDICE

•	Introducción.....	1
•	Objeto de estudio.....	4
•	Objetivos específicos.....	6
•	Fundamentos teóricos.....	7
○	Radiación electromagnética.....	7
◆	Emisión y absorción de radiación.....	9
○	Espectroscopia atómica y técnicas asociadas.....	11
◆	Estructura del átomo.....	11
◆	Interacción radiación ionizante-materia.....	12
◆	Interacciones atómicas.....	13
◆	Efecto Fotoeléctrico.....	13
◆	Efecto Compton.....	14
◆	Fluorescencia de Rayos-X como técnica espectroscópica atómica.....	15
○	Espectroscopia molecular y técnicas asociadas.....	19
◆	Infrarrojo y Raman como técnicas de espectroscopia molecular.....	24
◆	Radiación Infrarroja .....	24
◆	Fundamentos de espectroscopia Infrarroja.....	24
◆	Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR).....	27
◆	Técnicas de transmisión.....	30
◆	Técnicas de reflexión.....	30
◆	Espectroscopia Raman.....	33
○	Colorimetría.....	36
◆	Colorímetro.....	41
•	Análisis de Patrimonio Cultural con métodos no destructivos.....	43
•	Mineralogía.....	45
○	Propiedades de cristales según su enlace.....	45
○	Origen del color en minerales.....	48
○	Silicatos.....	51
○	Piedras verdes en Mesoamérica.....	57
○	Origen del jade del Valle medio de Motagua.....	61
•	Contexto Arqueológico: Los Templos de Palenque.....	64

- Metodología.....70
- Condiciones de estudio.....71
- Resultados y discusión .....74
- Conclusiones.....136
- Perspectivas.....139
- Anexo.....140
- Bibliografía.....146



## INTRODUCCIÓN

La arqueología, cuyo objeto de estudio es el pasado humano a través de los materiales que han sobrevivido hasta nuestra época, es usualmente asociada con actividades en gabinete y en campo, excavaciones en sitios arqueológicos, prospecciones en superficie que llevan a recuperación de artefactos de piedra, cerámica o metal entre otros; en tanto que a partir de otras disciplinas como la química, estudia la reactividad y transformaciones de los materiales, normalmente es asociada con laboratorios y trabajo en lugares cerrados. La *arqueología química* funge como el enlace que une a estas dos ramas del conocimiento aparentemente inconexas. La combinación de estos campos de estudio provee una robusta interfaz científica de carácter interdisciplinaria que ha permitido no sólo el esclarecimiento de algunos aspectos de la dinámica social de las civilizaciones antiguas <sup>[1]</sup>, sino además el desarrollo de las técnicas analíticas y las metodologías para el estudio científico de los objetos y materiales que los constituyen.

La *arqueometría* es una rama especializada de las ciencias aplicadas a la arqueología que involucra la medición de las propiedades físicas o químicas de los materiales arqueológicos con el fin de resolver cuestiones en cuanto a su composición química, la tecnología con la que fueron creados, la procedencia de los materiales, y la cronología a la que corresponden. La química en arqueología involucra la investigación de la composición inorgánica y orgánica de los materiales arqueológicos, es decir, los elementos, isótopos, moléculas y compuestos químicos que los constituyen. Primordialmente está enfocada a la caracterización, que se refiere a la obtención de la composición química de una variedad de materiales arqueológicos, y a la identificación, que alude a la determinación del origen del material utilizado gracias a los métodos analíticos instrumentales.

El análisis no destructivo de piezas arqueológicas que integran el patrimonio histórico de México se ha desarrollado rápidamente en los últimos años gracias a la adecuación de las técnicas espectroscópicas más usuales para realizar análisis *in situ*. Estos análisis proporcionan información relevante sobre el desarrollo y la forma de vida de las culturas y tecnologías de las sociedades humanas, mucha de la cual no se puede inferir o determinar si no se estudia su composición material. Asimismo, para conservar y restaurar estos valiosos y muchas veces objetos únicos, es indispensable conocer sus propiedades físico-químicas. Por

ello, el empleo de técnicas espectroscópicas no destructivas y no invasivas se ha tornado indispensable para realizar investigación de vanguardia de los restos arqueológicos.

Las investigaciones desarrolladas dentro del marco de esta interdisciplina involucran muchos métodos, pero en particular y para los objetivos específicos de esta investigación, del uso de métodos espectroscópicos para llevar a cabo la medición de la composición de los materiales para determinar la presencia y concentración de diversos elementos y compuestos en una muestra o directamente de un objeto. Estos métodos examinan las interacciones entre los átomos y la luz y están definidos primordialmente por la región del espectro electromagnético que abarcan. La espectroscopía permite medir los cambios en los átomos que causan que un fotón específico sea absorbido (espectroscopía de absorción) o emitido (espectroscopía de emisión); teniendo variadas aplicaciones dado que la longitud de onda o energía involucrada en estos fenómenos es característica para cada material. La información recabada en cuanto a la identidad y la composición de algún material arqueológico de interés es empleada para establecer el uso de los materiales, las tecnologías del pasado, la procedencia más probable y el uso de yacimientos, cambios cronológicos y temporalidades, y también su autenticidad y restauraciones; además de los aspectos de deterioro y conservación, como ya se había mencionado.

El estudio no destructivo (sin toma de muestra) de las piezas que constituyen patrimonio cultural conlleva el reto adicional de salvaguardar el material arqueológico y garantizar que todas sus características y propiedades permanezcan inalteradas. Por ello, para este tipo de análisis, durante los últimos años se ha impulsado el empleo de técnicas de imagen y sobre todo de métodos espectroscópicos *in situ*. Como resultado, se cuenta con un amplio número de técnicas que permiten analizar un mismo material con mayor flexibilidad, posibilitando la elección de un método según el tamaño y naturaleza de la muestra, o la rapidez, exactitud o precisión de los equipos portátiles y de laboratorio. Para este estudio en particular, y para el análisis del material arqueológico se aprovecha la versatilidad y utilidad de las técnicas espectroscópicas de fluorescencia de rayos X (FRX) para determinar la composición química elemental, las espectroscopias infrarrojo (IR) y Raman para realizar la identificación de la composición mineral y de manera complementaria de la colorimetría.

Con frecuencia, este tipo de análisis debe realizarse *in situ* en el acervo mismo, por lo que los aparatos utilizados para llevar a cabo las mediciones deben ser portátiles. Aunque este hecho tiene como principal desventaja una disminución en la sensibilidad y la precisión de la

información obtenida, evita o minimiza la necesidad de muestreos o el uso de técnicas destructivas para recabar los datos del material arqueológico. Con la instrumentación actual y con los nuevos desarrollos, muchos de ellos resultados de la tecnología de exploración espacial, se cuenta con espectrómetros más pequeños y eficaces para el estudio de los materiales de manera directa con un manejo de la información obtenida. Asimismo, varias técnicas espectroscópicas tienen otras ventajas prácticas y económicas: numerosas muestras pueden ser examinadas con muy poco o sin pre-tratamiento y las determinaciones de la composición química de las muestras pueden realizarse en pocos minutos e incluso segundos [2].

Este proyecto aborda el análisis del material lítico, particularmente piedras verdes, hallado en los ajuares funerarios reales mayas de los Templos de la Calavera, de la Cruz, XVIII y XVIII-A de la importante ciudad mesoamericana de Palenque, en Chiapas. Entre las piedras verdes valoradas por las culturas mesoamericanas, gozaba de particular importancia y aprecio el jade (jadeíta, aunque también se han hallado en menor grado cuarzo, albita, onfacita, amazonita y moscovita). Del análisis histórico y contextual de ofrendas y entierros mayas, se desprende que dicha civilización reconocía diferentes cualidades en el jade y piedras verdes, y se puede apreciar en el uso y preferencia de algunos ornamentos entre las diferentes jerarquías de los gobernantes, sacerdotes, guerreros y el pueblo. La palabra “jade” es un término empleado para dos diferentes minerales: la jadeíta y la nefrita. A pesar de que son relativamente comunes las piezas arqueológicas de las culturas mesoamericanas en cuya composición hay jade, la única fuente conocida del mineral, exclusivamente presente como jadeíta, se remonta a las inmediaciones del valle de Motagua, en Guatemala [3].

En el presente trabajo se abarca el fundamento teórico de las técnicas espectroscópicas no destructivas aplicadas al análisis *in situ* de la lítica mesoamericana y se describe la composición química de las piedras verdes halladas en los ajuares funerarios previamente mencionados. Se incluye el análisis de los datos y resultados obtenidos, con el fin de correlacionar la información con el contexto histórico en el cual fueron creados los materiales arqueológicos en estudio. Cabe señalar que este trabajo de investigación es apoyado por los proyectos CONACyT 131944 MOVIL II, PAPIIT UNAM IN402813 ANDREAH II y ICyTDF PICCO10-57. Además, forma parte de una colaboración entre la Dirección de Registro Público de Monumentos y Zonas Arqueológicas, la Dra. Marta Cuevas, la Arqlga. Sabrina García Castillo y el Museo de Palenque, INAH.

## OBJETO DE ESTUDIO

El término “lítica” engloba los materiales y artefactos elaborados a partir de rocas o minerales, empleados para la producción de ornamentos, herramientas y armas. Los tres más importantes tipos de roca son: ígneas, formadas a altas temperaturas a partir de magma; sedimentarias, generadas a partir de la consolidación de partículas clásticas depositadas o mediante precipitación de una disolución; y metamórficas, formadas por alteración de rocas preexistentes por la acción de altas presiones y temperaturas. Las especies minerales están definidas por dos propiedades distintas, que son su composición química y su estructura cristalina. Cada mineral tiene un distinto arreglo tridimensional de sus constituyentes, derivado de las diversas formas en que sus átomos pueden estar unidos mediante enlaces químicos. La geometría que presenta un mineral tiene una importante correlación con las propiedades físicas del material, como por ejemplo, su dureza o su exfoliación <sup>[4]</sup>.

Los depósitos minerales y los diversos tipos de rocas no están uniformemente distribuidos a lo largo de la corteza terrestre. Por tal motivo, quienes explotaron los depósitos minerales en la antigüedad, estaban limitados a extraer material de la superficie o de depósitos subterráneos cercanos a la superficie. La calidad y naturaleza de los depósitos aprovechables y explotables reside en el tipo, cantidad y propiedades de los materiales que conforman a dicho depósito, así como la facilidad que permita el sitio para extraerlos <sup>[5]</sup>.

Existen artefactos de piedra elaborados por nuestros ancestros que datan aproximadamente de hace dos millones de años, y estos, son frecuentemente la única evidencia en algunos sitios arqueológicos. Conocer el tipo de roca empleada y su composición química a través de análisis elementales permite conocer ciertos indicios sobre los posibles orígenes geográficos del material. En este sentido, las piedras preciosas, definidas como minerales que combinan dureza, colores brillantes y buena transparencia, son testigos invaluable del pasado, ya que están presentes en piezas ornamentales. A partir de los análisis mencionados, se puede rastrear el origen de los minerales para inferir posibles rutas de intercambio comercial y algunos datos sobre las diferentes sociedades humanas, ya que cada civilización ha tenido sus piedras preciosas predilectas por influencias culturales y por su disponibilidad en su contexto geográfico. Adicionalmente, los elementos traza contenidos en una piedra preciosa, al compararse con estándares de referencia de origen conocido, permiten hallar de dónde provienen, el contexto geológico en el que fueron formadas, o el tipo de terreno y los procesos

de formación de rocas a los que se vieron sometidas, de modo que pueden emplearse como huellas digitales para diversos análisis <sup>[6]</sup>.

Las piedras verdes mesoamericanas, que constituyen el objeto de estudio de este trabajo, tienen su origen en rocas ígneas básicas que llevaron a cabo un proceso de metamorfismo. En muchas publicaciones, el término “piedra verde” se refiere a rocas metamórficas tales como la jadeíta, la anfibolita, el esquisto verde, entre otras <sup>[4]</sup>. Es de suma importancia que para la caracterización química de objetos que significan un patrimonio cultural e histórico, los métodos analíticos empleados no sean destructivos ni invasivos, de manera que se pueda evitar la toma de muestras o el desmonte de las piedras preciosas de las joyas en que están presentes, previniendo así un posible daño irreparable. Las características y posibilidades ofrecidas por las técnicas espectroscópicas, que serán analizadas con mayor detenimiento en los próximos capítulos, constituyen una atractiva alternativa para desarrollar exitosamente este tipo de estudios. A manera de ejemplo, se han empleado previamente este tipo de técnicas en nuestro país para identificar la presencia de jadeíta en ornamentos provenientes del sitio arqueológico de la Joya, en Veracruz <sup>[7]</sup>; o amazonita en una máscara de estilo teotihuacano hallada en Malinaltepec <sup>[8]</sup>, y el ajuar del Rey Pakal de Palenque <sup>[9]</sup>.

Este proyecto tiene por objeto la identificación y caracterización y no destructiva *in situ* de las piedras verdes constituyentes de los ajuares funerarios reales más importantes hallados en templos de la ciudad maya de Palenque en el periodo Clásico (200-900 d C.), mediante el uso de técnicas espectroscópicas (fluorescencia de Rayos X, IR, Raman y colorimetría). Esto implicó el traslado de los equipos al Museo del Sitio de Palenque, en Chiapas, la aplicación de estas técnicas *in situ*, directamente a las teselas y piezas que componen los artefactos, y el seguimiento de los resultados globales durante los análisis y discusión con los arqueólogos; posteriormente el trabajo con los espectros de las técnicas empleadas, y su interpretación en términos de la composición material, así como del contexto arqueológico de los artefactos y la cronología de las ofrendas.

## OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Aplicación de una metodología utilizando técnicas espectroscópicas no destructivas con equipos portátiles para la determinación *in situ* de lítica y en particular de piedras verdes.
- Identificar y caracterizar las piedras verdes utilizadas en los ajueres funerarios reales mayas de los Templos de la Calavera, de la Cruz, XVIII y XVIII-A de la Ciudad de Palenque, Chiapas.
- Interpretar los resultados analíticos en términos del uso de los minerales y su procedencia más probable.

## FUNDAMENTOS TEÓRICOS

### *Radiación electromagnética*

El presente trabajo se concentra en la caracterización de piedras verdes tomando como base la información resultante de las interacciones entre los átomos constituyentes de las piezas arqueológicas con la radiación electromagnética. Esto puede lograrse, como se ha mencionado anteriormente, con el uso de técnicas espectroscópicas, ya que la espectroscopia es precisamente el estudio de las interacciones entre las radiaciones electromagnéticas y la materia.

Una carga en movimiento es capaz de generar un campo eléctrico y un campo magnético que a su vez pueden actuar sobre otras cargas en el entorno. Si dicha carga presenta aceleración a lo largo de su movimiento, se produce un campo electromagnético oscilante que se propaga a través de ondas y que constituye la radiación electromagnética. Toda la gama de frecuencias conocidas constituye el espectro electromagnético (figura 1), dividido en regiones: ondas de radio, microondas, infrarrojo, visible, UV, rayos X, rayos gamma y rayos cósmicos <sup>[10]</sup>.

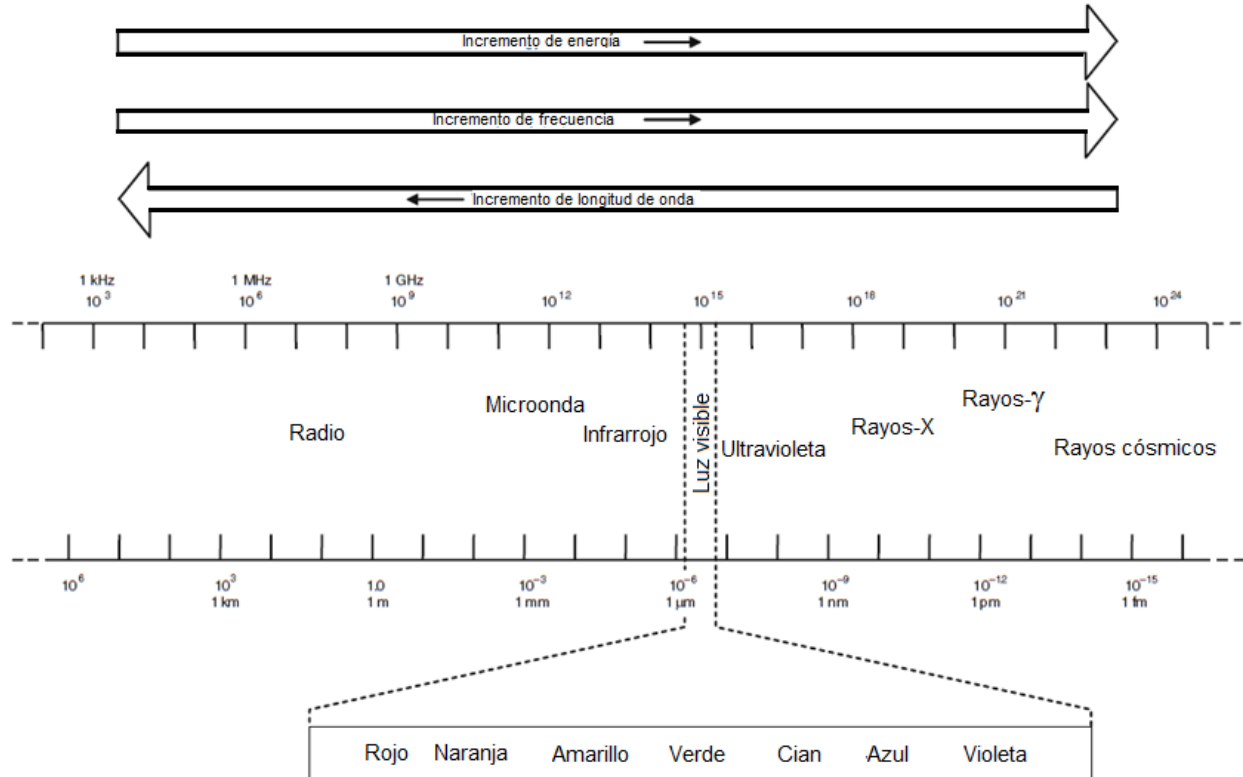


Fig. 1. Espectro electromagnético <sup>[11]</sup>

En contraste con otros fenómenos ondulatorios como el sonido, la radiación electromagnética no necesita un medio de apoyo para transmitirse, sino que se propaga fácilmente a través del vacío a la velocidad de la luz.

Los átomos y las moléculas pueden absorber energía radiante, pasar por un proceso de excitación, y posteriormente emitir el excedente de energía para regresar a su estado basal. La radiación electromagnética absorbida o emitida proporciona información acerca de la composición elemental, la configuración molecular u otras características de la muestra. La relación entre la energía y la frecuencia está dada por la ecuación:

$$E = h\nu \quad (1)$$

Donde  $h$  es la constante de Planck y  $\nu$  la frecuencia. De la ecuación se desprende que una radiación electromagnética con mayor frecuencia es más energética <sup>[11]</sup>.

El espectro electromagnético integra al conjunto de ondas clasificadas de acuerdo a su longitud de onda, frecuencia y energía. Diferentes nombres se asignan a las regiones del espectro electromagnético por conveniencia, aunque no existen divisiones exactas entre determinadas regiones y sus vecinas. Dichas divisiones se derivan de la capacidad de los métodos e instrumentos para detectar cada tipo de radiación y no precisamente de las diferencias características de la energía de las diversas longitudes de onda.

Las características físicas de las radiaciones no pueden ser explicadas únicamente mediante una teoría, sino que debe emplearse un modelo más amplio que considere a la radiación como onda y como partícula. Algunas propiedades como la propagación de la radiación a través de un medio, la difracción y la reflexión, pueden explicarse de mejor forma considerando a la radiación como una onda que se puede describir a partir de parámetros como la longitud de onda, frecuencia, velocidad, amplitud. Sin embargo, el modelo ondulatorio es ineficaz para explicar fenómenos de absorción y emisión de energía radiante. Por ello, para estos casos, se emplea un modelo corpuscular en el cual la radiación electromagnética es vista como un flujo de partículas discretas o paquetes ondulatorios de energía llamados fotones, en los que la energía de un fotón es proporcional a la frecuencia de la radiación. La dualidad onda-corpúsculo se aplica al comportamiento de haces de electrones, protones y de otras partículas elementales, y se comprende y racionaliza con fundamento en la mecánica cuántica ondulatoria <sup>[12]</sup>.



## *Emisión y absorción de radiación*

El modelo atómico actual se fundamenta en la mecánica cuántica ondulatoria, de la cual dos postulados relevantes para la comprensión de los fenómenos electromagnéticos se incluyen a continuación:

1. Los átomos, iones y moléculas únicamente pueden existir en ciertos estados discretos, es decir, caracterizados por cantidades definidas de energía. Cuando una especie cambia su estado, absorbe o emite una cantidad de energía exactamente igual a la diferencia de energía entre los estados involucrados.
2. Cuando los átomos, iones o moléculas absorben o emiten radiación al realizar la transición de un estado de energía a otro, la frecuencia,  $\nu$ , o la longitud de onda de la radiación,  $\lambda$ , se relaciona con la diferencia de energía entre los estados por la ecuación 2:

$$E_1 - E_0 = h\nu = hc/\lambda \quad (2)$$

donde  $E_1$  representa la energía del estado superior y  $E_0$  la del inferior, mientras que  $c$  = velocidad de la luz y  $h$  = constante de Planck <sup>[12]</sup>.

El estado de energía más bajo de un átomo o molécula es su estado basal o fundamental, en tanto que los estados de energía superiores son denominados estados excitados. La energía de cualquier estado se halla en función del movimiento de los electrones alrededor del núcleo, por lo que los estados de energía se denominan estados electrónicos. Asimismo, las moléculas también tienen cuantizados sus estados vibracionales (asociados a la energía de las vibraciones interatómicas) y rotacionales (referentes a la rotación de las moléculas alrededor de sus centros de gravedad).

Al incidir la radiación electromagnética sobre un sistema de partículas cargadas, se produce una perturbación que puede inducir transiciones entre los diferentes estados cuánticos del sistema <sup>[13]</sup>.

## *Emisión*

Como resultado de una relajación a niveles de menor energía de las partículas excitadas, el exceso de fotones es cedido como energía, generándose así diversos tipos de radiación electromagnética. Los estados energéticos excitados pueden alcanzarse a través de diversos medios, como lo son el bombardeo de electrones o demás partículas elementales, que tienen como consecuencia la formación de rayos X; la exposición a chispas de corriente alterna o al calor de una llama, que conducen a la emisión de radiación UV, visible o IR; o la irradiación con haces de radiación electromagnética, cuyo resultado es la producción de fluorescencia.

La radiación que una fuente excitada emite se caracteriza por medio de un espectro de emisión, cuya representación gráfica es la potencia relativa de la radiación emitida en función de la longitud de onda o la frecuencia <sup>[12]</sup>.

## *Absorción*

Las radiaciones pueden atravesar capas de sólidos, líquidos o gases. Cuando esto ocurre, algunas frecuencias se eliminan por absorción. En este proceso, la energía electromagnética es transferida a los átomos, iones o moléculas que constituyen a la muestra, provocando que pasen a un estado excitado de energía. La fracción del haz absorbida se relaciona de manera cercana con el espesor del material y la forma en la cual los fotones interactúan con su estructura. La absorción ocurre debido a varios mecanismos, como lo son la dispersión de Rayleigh, la dispersión de Compton y el efecto fotoeléctrico <sup>[14]</sup>, que se explican más adelante.

Para que pueda darse la absorción de la radiación, y en concordancia con la teoría cuántica que indica que los átomos, moléculas o iones tienen un número limitado de niveles de energía discretos, la energía que poseen los fotones excitadores debe coincidir con la diferencia de energía entre el estado fundamental y uno de los estados excitados de las especies absorbentes. Esta diferencia de energía es específica y característica para cada especie, por lo que la medición de la absorbancia, es decir, la medida de la disminución de determinada potencia radiante, constituye una herramienta para caracterizar una muestra.

Los procesos de absorción pueden subdividirse en absorción atómica y molecular. En el primer caso, la radiación pasa a través de un medio conformado por partículas monoatómicas, lo que resulta en la absorción de pocas y bien definidas frecuencias. La excitación se produce cuando

uno o más de los electrones pasan a un nivel de energía superior. Asimismo, los espectros generados tienden a ser más simples dado que sólo existe un número reducido de estados para las partículas que reciben la energía. Cabe destacar que el tipo y magnitud de la radiación involucrada tiene diferentes efectos en las partículas: la radiación del visible y la ultravioleta producen transiciones en los electrones más externos (o enlazantes), en tanto que frecuencias más energéticas como los rayos X interactúan con electrones más cercanos al núcleo atómico. En el caso de la absorción molecular, aumenta la complejidad de los espectros de absorción, al incrementarse el número de estados energéticos posibles para las moléculas. La energía para cada molécula está en función de la energía electrónica (originada por los estados energéticos de sus electrones enlazantes), la energía vibracional (vibraciones interatómicas presentes en las especies moleculares) y la energía rotacional (debida a los movimientos rotacionales en la molécula).

### ***Espectroscopia atómica y técnicas asociadas***

El estudio de la radiación electromagnética emitida o absorbida por los materiales recae en el campo de acción de la espectroscopia, y su importancia en la caracterización e identificación de compuestos es innegable. Para su mejor comprensión, es prudente llevar a cabo una revisión de los conceptos atómicos involucrados.

#### ***Estructura del átomo***

El modelo atómico desarrollado por Niels Bohr en 1913 (fig. 2) consideraba la cuantización de la energía en los procesos de interacción radiación-materia, propuestos por Max Planck previamente. A pesar de que el modelo atómico actual es mucho más preciso en cuanto a la distribución electrónica, con el modelo de Bohr puede comprenderse el comportamiento espectroscópico del átomo. Precisamente, dicho modelo surgió de la necesidad de explicar tanto los espectros de emisión y absorción de los elementos como la existencia del núcleo <sup>[15]</sup>.

Los tres postulados enunciados por Bohr referentes a su modelo atómico son:

1. Los átomos monoeléctricos están constituidos por un núcleo de carga  $Z$ , alrededor del cual giran los electrones en órbitas circulares no radiantes llamadas estados estacionarios.

2. La cantidad de movimiento angular  $L$  del átomo está cuantizada. De los infinitos movimientos orbitales existentes de acuerdo al primer postulado, únicamente son posibles aquellos para los cuales el momento angular sea un múltiplo entero de:  
$$h/2\pi = \hbar. L = n\hbar = n(h/2\pi).$$
3. Sólo cuando el átomo cambia de un estado con mayor energía a otro con menor, se emite radiación monocromática. Las órbitas determinadas por el segundo postulado son estacionarias, es decir, el átomo no radia cuando se encuentra en una de ellas <sup>[15]</sup>.

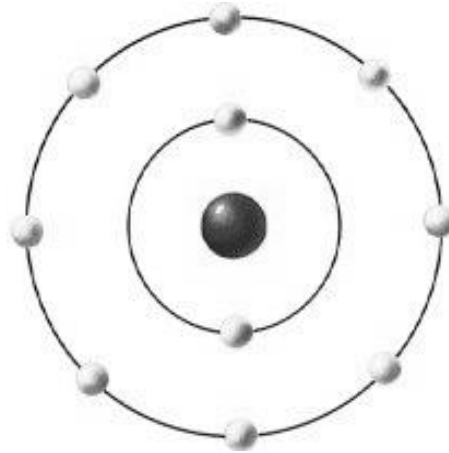


Fig. 2. Esquema atómico de Bohr

El modelo de Bohr era un modelo unidimensional que utilizaba un número cuántico para describir la distribución de electrones en el átomo. La única información indispensable era el tamaño de la órbita, expresada por el número cuántico  $n$ . Posteriormente, el modelo de Schrödinger permitió a los electrones ocupar espacios tridimensionales, por lo que requirió tres coordenadas, o tres números cuánticos, para describir los orbitales donde los electrones podían estar alojados: el número cuántico principal ( $n$ ), angular ( $l$ ) y magnético ( $m$ ), para definir el tamaño, la forma y orientación en el espacio de los orbitales atómicos.

El número cuántico principal es utilizado para describir el tamaño del orbital, por ejemplo, los orbitales para los cuales  $n = 2$  son mayores que aquellos  $n = 1$ . Para excitar a un electrón de un orbital cercano al núcleo a alguno que esté más lejos de él, es necesaria una absorción de energía. En este sentido, el número cuántico principal describe, de manera indirecta, la energía de un orbital <sup>[16]</sup>.

#### *Interacción radiación ionizante-materia*

En términos generales, cuando la radiación es absorbida por la materia, pueden ocurrir dos procesos: excitación o ionización. La primera ocurre cuando la radiación propicia el movimiento

de átomos o moléculas, o favorece el paso de un electrón de un orbital ocupado a un orbital vacío, pero de mayor energía. En cambio, la ionización ocurre cuando la radiación posee suficiente energía para desprender a un electrón de un átomo o de una molécula.

La línea divisoria entre la radiación capaz de excitar electrones y aquella que produce iones es la energía equivalente a la ionización del agua, 1216 kJ/mol. La radiación que posee menos energía que este valor únicamente puede excitar la molécula de agua, y recibe el nombre de radiación no ionizante. Si el valor de la radiación supera la energía requerida para la ionización del agua, es posible remover un electrón de dicha molécula, y la radiación se considera ionizante.

Las ondas de radio, microondas, infrarrojo y la luz visible son formas de radiación no ionizante, mientras que los rayos X, rayos gamma y partículas alfa y beta son tipos de radiación ionizante. En la porción ultravioleta del espectro electromagnético se encuentra la zona de transición entre las radiaciones ionizantes y las no ionizantes <sup>[17]</sup>.

Al incidir los fotones sobre un material determinado, según las características y espesor del mismo, pueden tener diferentes desenlaces: transmisión, que ocurre cuando las partículas pasan por el material sin interactuar con él; interacción, donde ceden toda la energía que poseen al no poder atravesar el objeto y, por último, atenuación, proceso mediante el cual las partículas chocan y genera una colisión, como resultado de la cual cambian su dirección. En este último caso, la parcial absorción y dispersión de fotones es crucial para poder llevar a cabo las mediciones espectroscópicas.

### *Interacciones atómicas*

Los mecanismos de absorción de la radiación electromagnética por la materia son complejos, ya que resultan de la superposición de varios procesos independientes. Los fotones interactúan con los núcleos atómicos, electrones, átomos o moléculas, dando lugar a procesos de absorción total o dispersión de la energía, ya sea de manera elástica o inelástica. En este sentido, dos efectos son particularmente importantes para la obtención de espectros atómicos: el efecto fotoeléctrico y el efecto Compton.

### *Efecto fotoeléctrico*

Este efecto tiene lugar cuando ocurre una colisión entre un fotón de la radiación incidente y un electrón de la corteza atómica del material absorbente. El fotón, durante el proceso, cede toda su energía (es completamente absorbido y desaparece). El electrón del orbital es removido

mediante la colisión, ya que el fotón tiene la energía suficiente ( $E_i$ ) para superar la energía de enlace del electrón ( $I_e$ ), proporcionando además energía cinética al electrón ( $K$ ). El efecto se explica mediante la ecuación <sup>[18]</sup>:

$$E_i = h\nu = I_e + K \quad (3)$$

Al salir el electrón (figura 3), se genera una vacante que es ocupada por un electrón previamente situado en un nivel energético superior.

Por lo explicado anteriormente, el efecto fotoeléctrico no puede explicarse con un modelo ondulatorio, sino que debe emplearse un modelo cuántico en el que la radiación se visualiza como un flujo de haces discretos de energía o fotones. Este efecto no puede ocurrir en electrones libres.

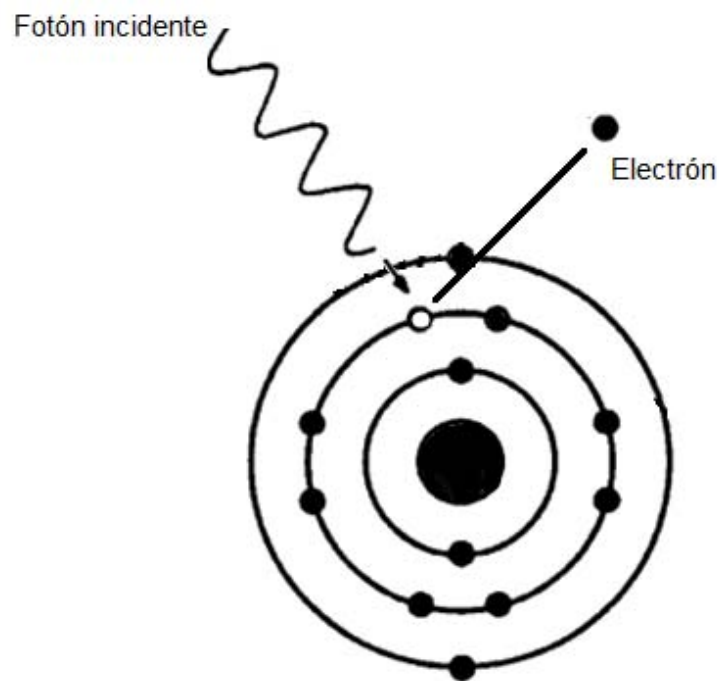


Fig. 3. Esquema del efecto Fotoeléctrico <sup>[20]</sup>

### *Efecto Compton*

El efecto Compton o dispersión Compton ocurre en electrones cuyo potencial de ionización es muy bajo comparado con la energía del fotón incidente, o también en electrones libres. Este efecto supone una dispersión inelástica, es decir, existe una transferencia de energía fotón-

electrón que resulta en una disminución de la energía (aumento de la longitud de onda) del fotón incidente <sup>[18]</sup>.

Como resultado de la interacción, parte de la energía incidente es transferida al electrón, que es removido del átomo (como resultado de ello el átomo se ioniza), mientras que el resto de la energía es absorbida por el fotón “degradado” <sup>[19]</sup> como se muestra en la figura 4:

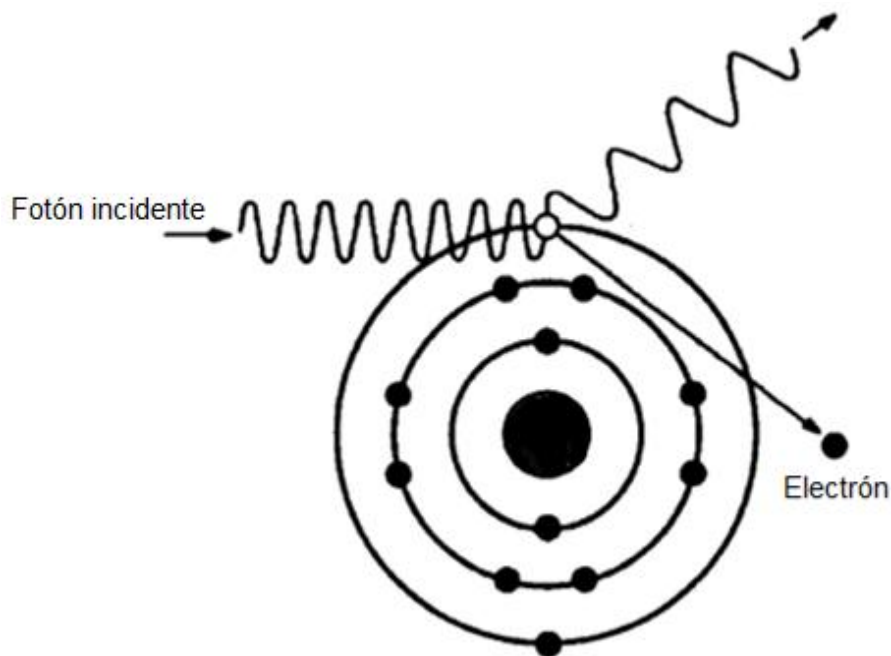


Fig. 4. Esquema del efecto Compton <sup>[20]</sup>

#### *Fluorescencia de Rayos X como técnica de espectroscopia atómica*

Los rayos X constituyen una forma de radiación electromagnética de alta energía y alta frecuencia ubicada entre la región de los rayos gamma y la radiación ultravioleta <sup>[21]</sup>.

Los rayos X fueron descubiertos por Wilhelm Roentgen en 1878, y sus primeros experimentos en torno a ellos lo llevaron a sugerir que no podían ser reflejados, refractados o polarizados, sino que penetraban considerablemente en los materiales. En la actualidad, está bien documentada la capacidad de esta radiación en elevadas dosis para inducir decoloración y daño a tejidos, por su alta penetrabilidad. De forma controlada, es frecuente su uso para propósitos radiográficos y también para el análisis de la composición y estructura de diferentes materiales, entre ellos los que corresponden al patrimonio cultural.

La fluorescencia de rayos X (XRF), es un método bien establecido de análisis elemental cuantitativo basado en la ionización de los átomos del material en investigación después de ser sometido a un haz primario de rayos X. Como resultado, la radiación característica emitida por

los átomos ionizados después de relajarse, revela información pertinente sobre la naturaleza y abundancia de los elementos constituyentes de una muestra <sup>[20]</sup>.

Por lo general, la radiación primaria es obtenida a partir de tubos de rayos X del tipo de Coolidge (tubos de vidrio sellados al vacío que presentan un bloque metálico y un filamento de tungsteno) (figura 5). El filamento actúa como el cátodo y el bloque de metal (de alta pureza, usualmente de tungsteno, molibdeno, cobre o cromo) como el ánodo. Los electrones son emitidos desde el filamento caliente y acelerados en dirección al ánodo, mediante la aplicación de un potencial eléctrico, que va de los 10 kV a los 100 kV, aunque sólo un 0.1% de la potencia eléctrica empleada se convierte en rayos X y el resto se libera como energía calorífica <sup>[22]</sup>.

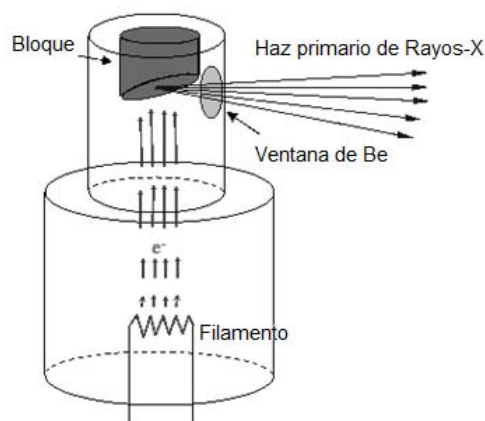


Fig. 5. Esquema de tubo de Rayos X Coolidge

Como se ha mencionado previamente, en un proceso de absorción fotoeléctrico, un fotón es completamente absorbido por el átomo y un electrón de las capas internas es expulsado. Como resultado de la interacción, el átomo (ahora un ión), permanece en un estado excitado como resultado del sitio vacante. Para alcanzar una configuración más estable, el átomo emite un electrón Auger o un fotón de rayos X, característico para cada especie química. Este proceso, en el cual los fotones de rayos X son producidos luego de una transición de electrones de orbitales de mayor a menor energía para compensar un estado de excitación, recibe el nombre de fluorescencia de rayos X (XRF) <sup>[20]</sup> (figura 6).



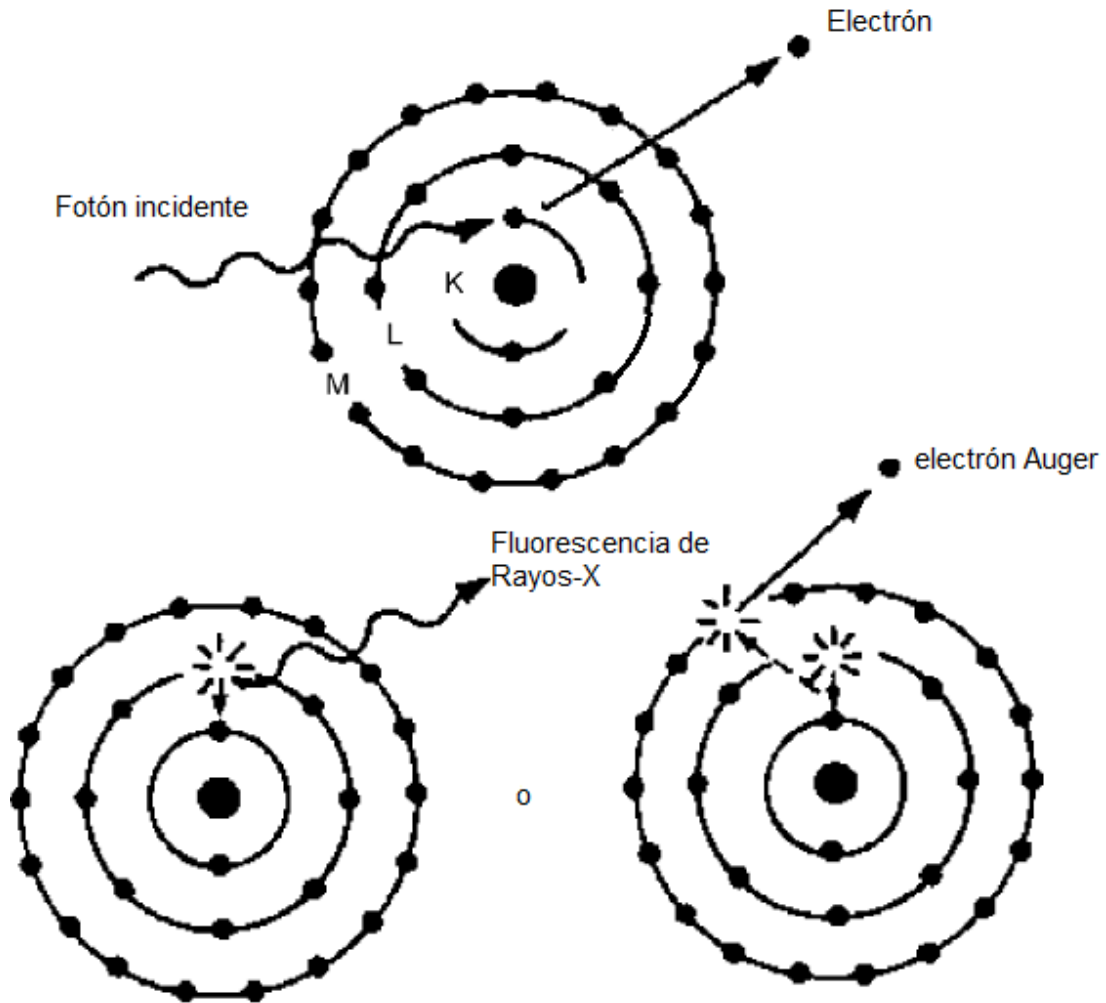


Fig. 6. El efecto fotoeléctrico puede producir la emisión de fluorescencia de rayos X o Electrones Auger [20].

Las longitudes de onda de los rayos X secundarios pueden ser analizadas mediante el empleo de un espectrómetro (reflector de Bragg) o un detector de silicio dopado con litio [Si(Li)]<sup>[11]</sup>.

La energía o longitud de onda de estos rayos X secundarios o fluorescencia de rayos X corresponde exactamente a la diferencia de energía entre los sitios de la capa externa y la capa interna involucrados en el proceso, siendo específica para cada elemento químico. Sin embargo, la fluorescencia de rayos X para elementos cuyo número atómico es menor a 11 es difícil de medir, siendo necesarios ajustes al equipo para obtener la radiación con la intensidad suficiente para que los datos resulten de utilidad.

Las órbitas o capas atómicas reciben el nombre de líneas, que van de la letra K a la O. La transición de la línea K, por ejemplo, es aquella en la cual el electrón K es removido por

completo y un electrón de un nivel superior, en este caso de la línea L, ocupa el sitio vacante. Sólo las líneas K y L tienen la posibilidad técnica de ser medidas con técnicas no destructivas de XRF. En los espectros de XRF, las transiciones entre las líneas K y L son las más frecuentes y las que generan picos más intensos y detectables. El rayo X fluorescente recibe el nombre de  $K\alpha$  o  $K\beta$  si el electrón de la capa K es reemplazado por un electrón situado originalmente en la capa L o M, respectivamente como se muestra en la figura 7. Del mismo modo, si un electrón L es sustituido por un electrón de la capa M o N, recibiría los nombres  $L\alpha$  y  $L\beta$ , respectivamente.

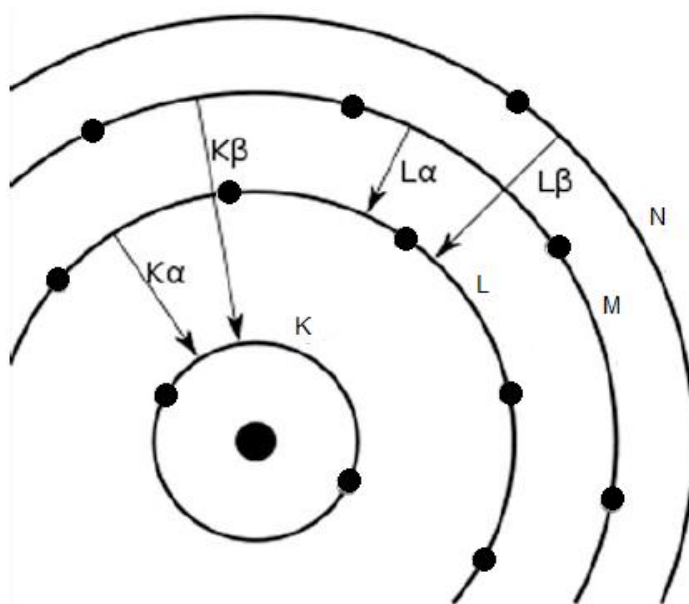


Fig. 7. Transiciones electrónicas por emisión de Fluorescencia de Rayos-X [11].

La fluorescencia de rayos X puede ser empleada en muestras sólidas, normalmente en forma de polvo; es útil también para el análisis de materiales arqueológicos, como cerámicos y lítica. Es particularmente efectiva para detectar concentraciones mayores, menores y traza de elementos químicos, en particular de elementos pesados como bario, antimonio, plomo y estroncio.

En ciertas condiciones operativas, pueden llevarse a cabo análisis no destructivos y los análisis pueden efectuarse con equipos portátiles [23]. La técnica de XRF es uno de los métodos utilizados con mayor frecuencia para obtener información cualitativa y semi-cuantitativa de los materiales que componen a cierta pieza. Esta técnica se ha empleado para analizar piezas de patrimonio invaluable, como pinturas, artefactos de bronce, aleaciones, tintas y lítica. Entre los numerosos y eclécticos casos de éxito, se pueden mencionar algunos cuantos: el análisis de la

pintura del siglo XVII “San Gregorio el Grande con Santa Domitila, Mauro y Papiano”, de Paul Peter Rubens, expuesta en el museo de Grenoble, en Francia <sup>[24]</sup>; la identificación de los componentes de una máscara Taotie china del siglo VIII a.C. <sup>[24]</sup>; la distinción entre objetos del muy valorado vidrio veneciano y otros vidrios de los siglos XV a XVII hallados en Europa, según el análisis de los elementos traza característicos <sup>[25]</sup>; o el análisis de la concentración de elementos en una página de la Biblia de Gutenberg, para analizar la composición de la tinta, ya que las recetas para hacer tintas se mantuvieron en secreto durante el siglo XV <sup>[26]</sup>.

Asimismo, en el ámbito de las investigaciones de objetos prehispanicos, la fluorescencia de rayos X se ha utilizado, por ejemplo, para analizar piezas de oro expuestas en el Museo del Templo Mayor y en el Museo de Antropología <sup>[27]</sup>, entre muchos otros ejemplos.

### ***Espectroscopia molecular y técnicas asociadas***

La espectroscopia molecular abarca las transiciones producidas entre los niveles de energía electrónicos, rotacionales y vibracionales de una molécula <sup>[28]</sup>. Esto implica la existencia de más variables en comparación con los estudios de espectroscopia atómica, pero el uso adecuado de estas técnicas (como lo son la espectroscopia de infrarrojo y Raman) permite una precisa identificación y caracterización de sustancias.

Dado que las técnicas espectroscópicas están basadas en la interacción de la radiación con la materia, la energía de dicha radiación define el efecto que se dará en una determinada molécula. De este modo, las radiaciones ultravioleta y visible son capaces de promover transiciones electrónicas, en tanto que la radiación infrarroja y de microondas, menos energéticas que las dos anteriores, originan movimientos vibracionales y rotacionales, respectivamente. En una primera aproximación, la energía rotacional, vibracional y electrónica involucradas son aditivas, por lo que:

$$E_T = E_{el} + E_{vib} + E_{rot} \quad (4)$$

En la tabla 1 se pueden observar las regiones del espectro electromagnético y sus procesos moleculares correspondientes.

Tabla 1. Regiones del espectro electromagnético y sus procesos moleculares [29].

Región	Microondas	Infrarrojo	Visible y UV
Frecuencia (Hz)	$10^9$ - $10^{11}$	$10^{13}$ - $10^{14}$	$10^{14}$ - $10^{16}$
Longitud de onda (m)	$3 \times 10^{-1}$ - $3 \times 10^{-3}$	$3 \times 10^{-5}$ - $6.9 \times 10^{-7}$	$6.9 \times 10^{-7}$ - $2 \times 10^{-7}$
Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	0.033-3.3	330-14500	14500-50000
Proceso molecular	Rotación de moléculas poliatómicas	Vibraciones de enlaces	Transiciones electrónicas

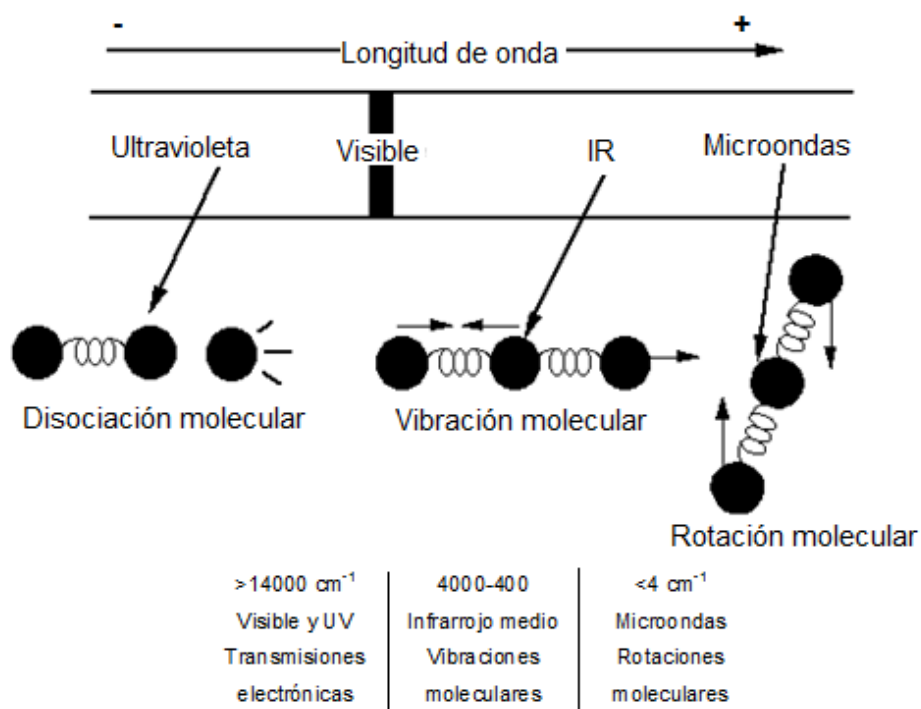


Fig. 8. Esquema de las vibraciones moleculares según la región electromagnética [31].

Incluso, a temperaturas muy bajas, los átomos situados en una determinada estructura molecular están en un movimiento oscilatorio con la frecuencia, dependiendo de la fuerza del enlace y de su masa. Desde las primeras mediciones sistemáticas con radiación infrarroja llevadas a cabo por Coblentz, se observó que la absorción únicamente ocurre para frecuencias específicas y características de grupos atómicos, lo que representó el hallazgo de una

poderosa herramienta para la identificación de sustancias y la investigación de su estructura química.

Sin embargo, hacer corresponder una frecuencia vibracional exactamente con la energía de la radiación infrarroja no es el único factor a tomar en cuenta para saber si una banda de absorción se observará en un espectro de IR. La energía transferida de la radiación infrarroja a la molécula procede a través del acoplamiento del campo eléctrico oscilante de la radiación con el campo eléctrico generado cuando el momento dipolar de la molécula cambia con el movimiento vibracional. Así, la absorción IR tendrá lugar siempre que una vibración lleve a un movimiento en el momento dipolar ( $\mu$ ) de una molécula <sup>[30]</sup>

La descripción teórica más simple para explicar los movimientos vibracionales de una molécula es el modelo de una bola unida a un muelle, es decir, el oscilador armónico. En un oscilador armónico, cuando una masa se desplaza del equilibrio, una fuerza restauradora aparece, y puede expresarse mediante la Ley de Hooke:

$$F = -k\Delta x.$$

( 5 )

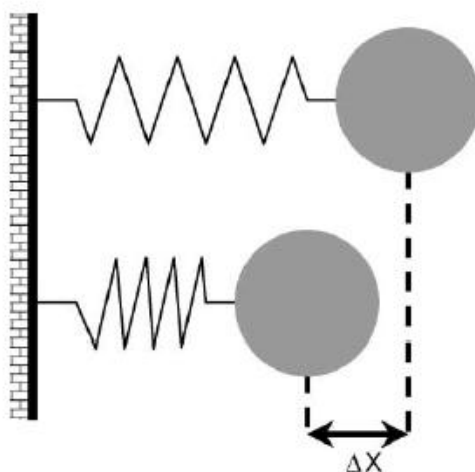


Fig. 9. Ley de Hooke

De acuerdo con la explicación mecano-cuántica, los niveles vibracionales del oscilador armónico están igualmente espaciados y únicamente están permitidas las transiciones entre niveles adyacentes, originando de este modo bandas de absorción (+1) o de emisión (-1) en posiciones bien definidas. Sin embargo, las moléculas realmente no se comportan como osciladores armónicos, sino que se observan desviaciones de la idealidad, lo que como

resultado hace que se observen transiciones de niveles energéticos no adyacentes y bandas combinadas <sup>[20]</sup>.

Las transiciones vibracionales pueden observarse mediante espectros de infrarrojo o Raman, aunque el origen físico de ambos casos es marcadamente diferente. Los espectros de absorción de infrarrojo se originan a partir de fotones en la región del infrarrojo que son absorbidos por transiciones entre dos niveles vibracionales en el estado basal de determinada molécula. En contraste, los espectros Raman se derivan de la polarización electrónica causada por luz incidente de la región ultravioleta, visible o del infrarrojo cercano. La polarizabilidad se puede definir como la deformabilidad de la nube electrónica de la molécula por un campo eléctrico externo. Las vibraciones moleculares deben poder modificar la polarizabilidad, ya que de otra manera las bandas Raman no se observan <sup>[32]</sup>.

Si una molécula es irradiada por un haz de luz monocromática cuya frecuencia es  $\nu$  (fuente láser), debido a la polarización electrónica inducida en la molécula por este rayo incidente, la luz cuya frecuencia es  $\nu$  (dispersión de Rayleigh), así como aquella con frecuencia  $\nu \pm \nu_i$  (dispersión de Raman) se dispersa ( $\nu_i$  representa una frecuencia vibracional de la molécula). Si la longitud de onda de la radiación incidente es mayor que la radiación dispersada se da una dispersión Rayleigh. En mucha menor medida ocurre la dispersión Raman, en la cual la radiación dispersada, a raíz de la polarización, presenta cambios de frecuencia debido a transiciones en niveles de energía vibracionales. Los fotones involucrados en la dispersión elástica de Rayleigh no pierden energía, en tanto que los electrones de la dispersión Raman sí <sup>[32]</sup>. En síntesis, los espectros Raman pueden visualizarse como desplazamientos de la frecuencia incidente en el visible, ultravioleta y en la región del infrarrojo cercano.

Se distinguen dos tipos básicos de vibración: de tensión y de flexión (figura 10). Las vibraciones de tensión pueden ser simétricas o asimétricas, mientras que las de flexión pueden ser de balanceo, cabeceo, tijera o torsión (a veces se emplean los términos anglosajones para referirse a ellas: rocking, wagging, scissoring y twisting, respectivamente). Una vibración de tensión, designada por el término  $n$ , se caracteriza por un movimiento a lo largo del eje del enlace, con una creciente y decreciente distancia interatómica. Una vibración de flexión consiste en un cambio del ángulo de enlace entre dos enlaces o el movimiento de un grupo de átomos con respecto al resto de la molécula, acompañado por un cambio en el ángulo de enlace. El número posible de vibraciones de tensión es igual al número de enlaces y el número

de vibraciones de flexión posibles es la diferencia del total  $3N-6$  y el número de modos de tensión <sup>[33]</sup>.

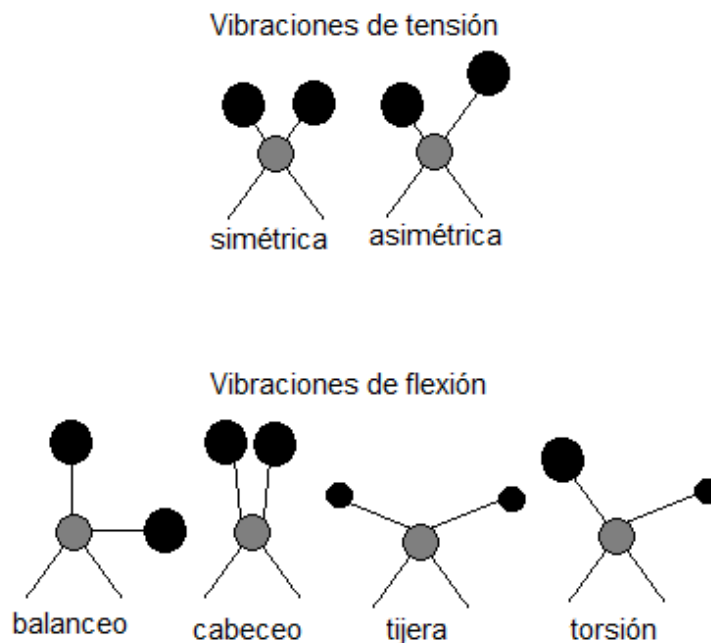


Fig. 10. Esquema de los diferentes tipos de vibraciones moleculares <sup>[34]</sup>

La frecuencia de vibración puede modificarse debido a la presencia de otras vibraciones dentro de la molécula, lo que resulta en un fenómeno conocido como acoplamiento. Diversos factores tienen influencia en este fenómeno: se observa un fuerte acoplamiento entre vibraciones de tensión al haber un átomo en común en ambas vibraciones; un enlace en común entre los grupos que vibran produce un acoplamiento entre vibraciones de flexión. El acoplamiento puede presentar diversos grados de intensidad, siendo mayor cuando la energía de los grupos involucrados es muy similar. También existen acoplamientos entre vibraciones de flexión y de tensión; esto ocurre si el enlace que lleva a cabo la tensión forma uno de los lados del ángulo que varía en la vibración de flexión <sup>[34-35]</sup>.

## *Infrarrojo y Raman como técnicas de espectroscopia molecular*

### *Radiación Infrarroja*

El astrónomo y músico alemán Frederick William Herschel, en 1880 realizó experimentos midiendo la temperatura de los colores del espectro visible colocando termómetros. Él observó que la temperatura incrementaba del azul al rojo, y que al pasar la parte roja del espectro visible, la temperatura seguía ascendiendo, por lo que los llamó rayos caloríficos. Posteriormente fueron denominados rayos infrarrojos o radiación infrarroja <sup>[36]</sup>.

### *Fundamentos de la espectroscopia infrarroja*

La principal utilidad de la espectroscopia de infrarrojo radica en que los grupos funcionales presentes en una determinada molécula mantienen un cierto grado de individualidad, afectando sus vibraciones primordialmente al enlace considerado. Esto implica que diferentes grupos funcionales tienen frecuencias vibracionales específicas, lo que se refleja en un espectro de infrarrojo como bandas de diferente intensidad.

La zona infrarroja del espectro electromagnético se divide en tres regiones, nombradas en función de su relación con el espectro visible. Se expresan a partir de su longitud de onda,  $\lambda$ , o de su número de onda,  $\tilde{\nu}$  (magnitud que corresponde al inverso de la longitud de onda e indica el número de veces que vibra determinada onda en una unidad de distancia).

- Infrarrojo cercano (números de onda que van de 14,000 a 4,000  $\text{cm}^{-1}$ , y longitudes de onda entre 0.8 y 2.5  $\mu\text{m}$ ), adyacente a la región del visible. Las bandas de absorción contenidas en esta zona son los sobretonos de las frecuencias fundamentales de tensión <sup>[37]</sup>.
- Infrarrojo medio (números de onda que van de 4,000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , y longitudes de onda entre 2.5 y 25  $\mu\text{m}$ ). En este intervalo están contenidas las vibraciones fundamentales. Por tal razón, generalmente el término “espectroscopia IR” aborda al análisis de esta región. De acuerdo con la regla de selección dada por:

$$E_n = h\nu (v + \frac{1}{2}) \quad (6)$$

donde  $v$  es el número cuántico vibracional; únicamente se permiten transiciones donde  $\Delta v = \pm 1$ . La banda de absorción observada experimentalmente de una molécula diatómica se debe a la transición  $v = 0 \rightarrow v = 1$ , que se denomina vibración fundamental.



- Infrarrojo lejano (números de onda que van de 400 a 10  $\text{cm}^{-1}$ , y longitudes de onda entre 25 y 1,000  $\mu\text{m}$ ). Es la región con menor energía, donde se percibe la excitación de vibraciones de redes cristalinas. La espectroscopia rotacional abarca este intervalo <sup>[33]</sup>.

Los espectros de infrarrojo se obtienen al graficar la intensidad (absorbancia o transmitancia) contra el número de onda, que es proporcional a la diferencia de energía entre el estado vibracional basal y excitado. El número de onda puede calcularse a partir de la ecuación:

$$\nu = 1/(2\pi c) \sqrt{f/\mu} \quad (7)$$

Donde  $c$  corresponde a la velocidad de la luz,  $f$  es la constante de fuerza en la escala atómica y  $\mu$  corresponde a la masa reducida, definida a su vez por:

$$\mu = (m_A \cdot m_B)/(m_A + m_B) \quad (8)$$

La constante de fuerza es un criterio de la fuerza del enlace químico en una molécula A-B. A medida que aumenta la fuerza del enlace y entre menor sea la masa reducida, el número de onda será mayor.

El proceso de absorción tiene como agentes principales a la frecuencia de radiación y el momento dipolar molecular. La interacción de la radiación con las moléculas se puede describir en términos de una condición de resonancia donde la frecuencia específica de radiación oscilante corresponde con la frecuencia natural de un modo normal de vibración en particular. Como se ha expresado anteriormente, para que la energía se transfiera por absorción de un fotón infrarrojo a la molécula, la vibración molecular debe generar un cambio en el momento dipolar de la molécula. La intensidad de una banda de absorción será mayor cuanto mayor sea el cambio de este momento dipolar.

La absorción de IR está restringida a compuestos con pequeñas diferencias de energía en sus posibles estados vibracionales y rotacionales. El campo eléctrico alternante interactúa con las fluctuaciones en el momento dipolar de la molécula; si la frecuencia de radiación corresponde con la frecuencia vibracional de la molécula, se genera un cambio en la amplitud de la vibración molecular <sup>[34]</sup>.

El número de bandas observadas en un espectro puede ser menor al predicho debido a múltiples factores: la vibración es inactiva en IR ya que no hay un cambio en el momento

dipolar; la radiación absorbida es muy débil y las bandas pasan desapercibidas; algunas vibraciones con frecuencias muy cercanas pueden no ser resueltas por el espectrofotómetro; existen vibraciones que se dan a la misma frecuencia fundamental que otras debido a su simetría, muestran una sola banda y se denominan degeneradas <sup>[38]</sup>.

El momento dipolar de una molécula está en función de la magnitud de sus cargas atómicas y de sus posiciones. Las cargas parciales, a manera de aproximación, pueden ser estimadas por comparación con las electronegatividades de los átomos en cuestión. Moléculas diatómicas homonucleares, como N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>, no tienen un momento dipolar y por tanto son inactivas en infrarrojo, en tanto que las moléculas diatómicas heteronucleares, como HBr y CO, presentan momentos dipolares y con ello vibraciones activas en IR. De estos ejemplos se desprende que la simetría en una molécula (o su ausencia) define qué vibraciones serán activas en infrarrojo y qué otras en Raman. Por lo general, las especies que presentan grupos funcionales polares y vibraciones asimétricas son analizadas por infrarrojo, en tanto que las sustancias no polares y aquellas con vibraciones simétricas son frecuentemente estudiadas mediante técnicas de Raman <sup>[32]</sup>.

Una gráfica de la intensidad de la luz infrarroja medida contra una propiedad de la luz se define como un espectro de infrarrojo. El espectro se grafica en unidades de absorbancia, que miden la cantidad de luz absorbida por la muestra analizada. El espectro de absorbancia de una muestra puede calcularse con la ecuación:

$$A = \log(I_0/I) \quad (9)$$

donde A = Absorbancia, I<sub>0</sub> = Intensidad en el espectro de fondo (background), I = Intensidad en el espectro de la muestra.

El área de una señal en un espectro de absorbancia es proporcional a la concentración, por tal motivo puede emplearse la ley de Beer para determinar la concentración de determinada molécula en una muestra. La Ley de Beer expresa que:

$$A = \epsilon lc \quad (10)$$

donde A = Absorbancia,  $\epsilon$  = Absortividad, l = longitud del paso de la luz, c = concentración de la muestra.

El eje y de un espectro de infrarrojo también puede graficarse tomando como unidad el porcentaje de transmitancia (%T), es decir, el porcentaje de luz transmitido por una muestra. La absorbancia y el % de transmitancia están matemáticamente relacionados entre sí, pudiéndose convertir de una a otra con facilidad:

$$A = -\log_{10} T = -\log_{10} (I/I_0) \quad (11)$$

o

$$A = 2 - \log_{10} T\% \quad (12)$$

### FTIR

Los dos principales tipos de espectrómetros de infrarrojo son los dispersivos y los multiplex o de transformada de Fourier (FTIR). Los métodos que emplean transformadas de Fourier han adoptado un lugar importante en la medición de la absorción de la luz, siendo particularmente provechosos en estudios de absorción infrarroja y de resonancia nuclear magnética y presentan mayor precisión y más ventajas que los dispersivos, por ejemplo permiten que todas las frecuencias de luz sean detectadas de forma simultánea, lo que incrementa la rapidez de los análisis; son más sensibles al no utilizar rendijas que limiten las frecuencias que impactan la muestra y por lo tanto hay menos pérdidas de radiación.

Los FTIR basan su operación en el interferómetro de Michelson (figura 11), que permite la investigación de las propiedades de medios ópticos, la medición de la longitud de onda de una determinada radiación, así como la medición de distancias muy pequeñas. Albert Abraham Michelson lo construyó por primera vez a finales del siglo XIX <sup>[39]</sup>.

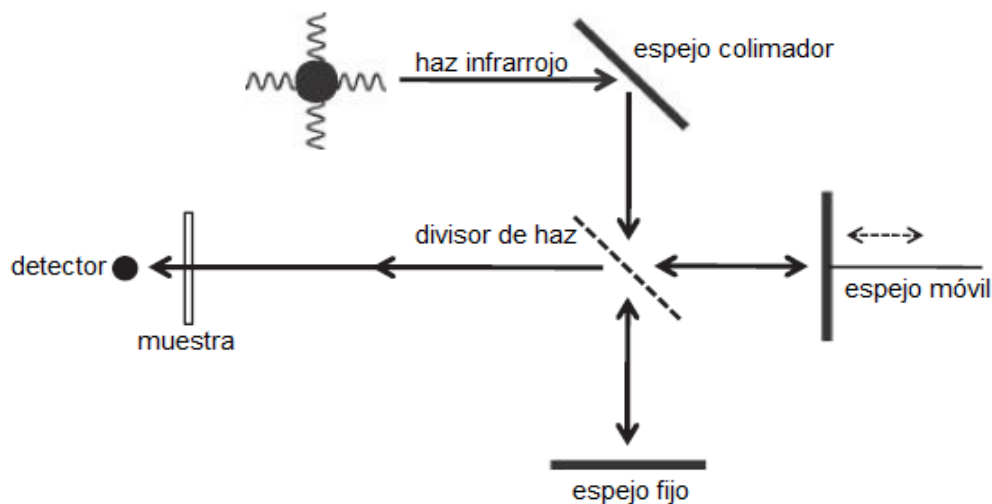


Fig. 11. Esquema del interferómetro de Michelson

El haz de luz láser generado por el interferómetro de Michelson atraviesa el divisor de haz, cuyo papel es reflejar la mitad de la luz incidente y transmitir la luz restante. Cada haz se dirige hacia cada uno de los espejos, que reflejan la luz de nuevo hacia el separador, de manera que los haces se recombinan en la pantalla de observación. Cuando dos haces de luz coinciden, puede generarse una interferencia que determina la distribución de intensidades. Dicha interferencia puede ser constructiva si los haces son coherentes (sus ondas están en fase) y se encuentran dos máximos de la onda, logrando en ese punto una mayor intensidad: o puede ser destructiva si el máximo de una onda coincide con el mínimo de la otra, dando como resultado una disminución en la intensidad <sup>[40]</sup>.

En un interferómetro de Michelson, los haces reflejados del espejo móvil y del espejo fijo llevan a cabo un proceso de interferencia como se muestra en la expresión:

$$A_f = A_1 + A_2 \quad (13)$$

donde  $A_f$  = amplitud final,  $A_1$  = amplitud del haz reflejado por el espejo fijo,  $A_2$  = amplitud del haz reflejado por el espejo móvil. Si la amplitud final es mayor que cualquiera de las amplitudes de los haces reflejados, se trata de una interferencia constructiva. De manera similar, si  $A_f$  es menor que  $A_1$  o  $A_2$ , se trata de una interferencia destructiva como se muestra en la figura 12.

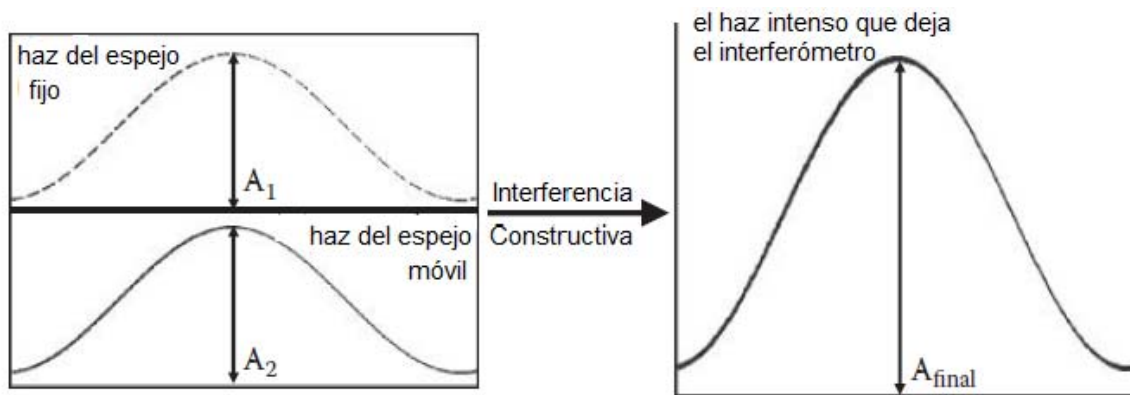


Fig. 12. Esquema de dos haces haciendo una interferencia constructiva

El espejo móvil se desplaza hacia adelante y atrás, lo que constituye un escaneo. Se produce una señal, llamada interferograma, que contiene información sobre la intensidad en función del tiempo. Cuando las interferencias son constructivas, el detector produce una señal; si son destructivas, no se registran señales.

El camino óptico que sigue uno de los haces puede variarse al desplazar el espejo, lo que genera diferentes franjas de interferencia. Posteriormente, puede llevarse a cabo un conteo de dichas franjas que pasan por un punto fijo de la pantalla y se puede calcular la longitud de onda de la radiación, mediante la ecuación:

$$\lambda = (2d)/m \quad (14)$$

donde  $d$  es la distancia que se desplaza el espejo y  $m$  el número de franjas que se ven en la pantalla <sup>[41]</sup>.

A dichos interferogramas se les aplica una transformada de Fourier para generar un espectro de infrarrojo, es decir, una representación gráfica de la intensidad de la radiación absorbida contra la frecuencia <sup>[42]</sup>.

El objetivo de todo análisis de FTIR es maximizar la calidad espectral y minimizar el tiempo de análisis. Por ello, para poder comparar los diferentes tipos de espectrómetros entre sí, es necesario contar con una medida de la calidad espectral. Una medida común es la relación señal/ruido de un pico (SNR por sus siglas en inglés). Dicha señal constituye una medida de la calidad de un pico y se determina al medir el tamaño de un pico. La SNR de una región espectral es proporcional a la raíz cuadrada del tiempo invertido en observar la intensidad de la luz en dicha región:  $SNR \propto t^{1/2}$ , donde SNR = relación señal/ruido y  $t$  = tiempo de observación. El tiempo de observación en FTIR está determinado por el número total de escaneos. Cuanto mayor es el número de escaneos tomados a una muestra, mayor es el tiempo que la intensidad puede observarse. Esto deriva en que una forma para mejorar la relación señal/ruido de un espectro dado es aumentar el número de escaneos a la muestra, lo que se conoce como “ventaja Fellgett” o “ventaja multiplex” <sup>[30]</sup>.

Asimismo, la resolución del instrumento es crucial para obtener resultados adecuados. Los espectros de alta resolución presentan, inherentemente, más ruido. En dichos análisis, un incremento en la información que se obtiene acarrea una dificultad por la presencia de ruido. Por tal motivo, se debe ajustar la resolución que se empleará al tipo de muestra en estudio.

### *Técnicas de transmisión*

Por lo general, dado su considerable grado de absorción, los materiales sólidos no permiten la transmisión directa de la radiación infrarroja. En algunos casos, sin embargo, es posible formar películas sumamente delgadas del material para su análisis por transmisión. Además, con frecuencia se observa que una considerable fracción de la radiación transmitida se dispersa. Para minimizar este problema, se pulveriza finamente al sólido y se le coloca en un medio líquido (usualmente el aceite nujol o el polímero fluorolube) cuyo índice de refracción sea similar al de la muestra. Sin embargo, el formar láminas o pulverizar la sustancia a analizar limita a estas técnicas, puesto que son destructivas y no pueden emplearse para el análisis de patrimonio cultural <sup>[43]</sup>.

### *Técnicas de reflexión*

En las técnicas de reflexión, la luz es reflejada de la superficie de la muestra. Existen algunas variantes de este tipo de fenómeno, entre las que destacan: especular, difusa, interna y total atenuada.

Cuando un haz infrarrojo se aproxima a una muestra, el ángulo que forma con la superficie normal es el ángulo de incidencia ( $\theta_i$ ). El ángulo que el haz reflejado forma con la superficie normal al dejar la muestra es denominado ángulo de reflectancia ( $\theta_r$ ). Existen diversos tipos de reflexión que tienen lugar dependiendo de la naturaleza de la superficie reflejante.

La reflectancia especular ocurre cuando  $\theta_i = \theta_r$  y la generan superficies lisas como espejos y piezas metálicas brillantes. En el caso en que un haz infrarrojo choque con una superficie rugosa, se genera reflectancia difusa. En ella, el ángulo de incidencia permanece fijo, pero el ángulo de reflectancia posee diversos valores. Esta vasta cantidad de valores de reflectancia difusa es el resultado neto de varios fenómenos que incluyen la reflexión, refracción, difracción, dispersión, absorbancia y transmitancia <sup>[30]</sup>.

Tabla 2. Diferencias entre reflectancia especular y difusa <sup>[44]</sup>

Características de la reflectancia especular y difusa	
Especular	Difusa
Reflexión desde una superficie pulida	Reflexión desde una superficie mate
La radiación no penetra en la muestra	La radiación pasa al interior de la muestra
El haz incidente y reflejado están situados en el mismo plano	La luz incidente es dispersada en todos los ángulos y direcciones desde la superficie

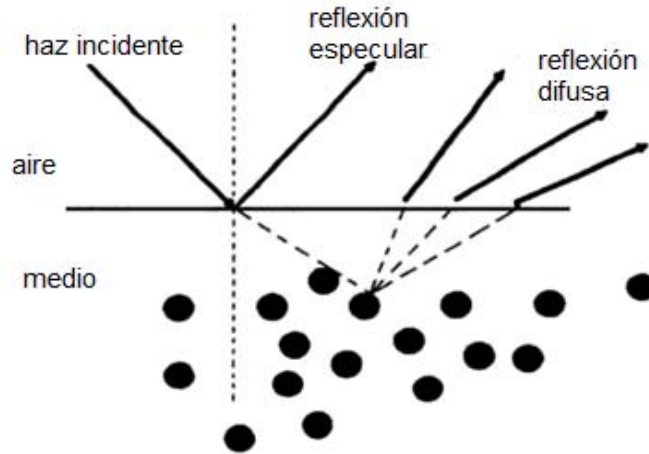


Fig. 13. Esquema de una reflexión sobre un sólido

La técnica de espectroscopia por reflexión difusa ha cobrado importancia ya que muchos materiales se comportan de manera natural como reflectores difusos y su análisis se complica con el empleo de otras técnicas. Algunos accesorios adicionales se acoplan a un espectrómetro FTIR para desarrollar esta técnica. Por ejemplo, algunos pueden presentar espejos elipsoidales, uno de los cuales enfoca el haz incidente sobre la muestra y el otro recupera la radiación reflejada de forma difusa.

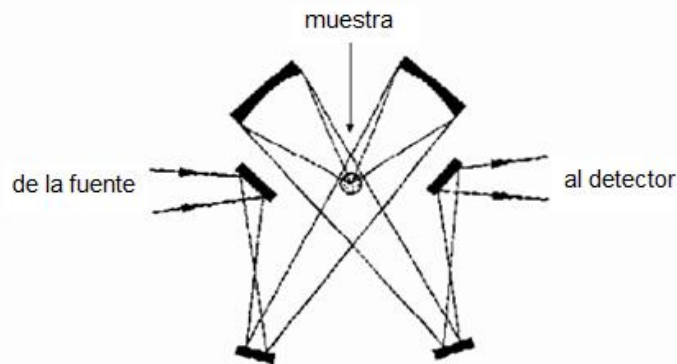


Fig. 14. Esquema de espectroscopia por reflexión <sup>[43]</sup>

Asimismo, normalmente no se requiere que el espesor de la muestra sea mayor que 3 mm; de hecho, algunas sustancias altamente absorbentes pueden estudiarse aún con espesores menores.

Otra variante es la reflectancia total interna o reflectancia total atenuada, cuyo fundamento es la reflexión experimentada por la radiación en la interfaz de separación de dos medios cuyo índice de refracción es distinto.

En ella, un haz infrarrojo se hace pasar a través de un cristal con un alto índice de refracción ( $n_c$ ). Este índice de refracción es mayor que el índice de la muestra en estudio. Dicho cristal está diseñado para permitir una reflexión interna total, lo que genera una onda que se extiende hasta la muestra, que está en contacto íntimo con el cristal, y penetra en ella. La intensidad de la onda mencionada decae a medida que se aleja de la interfaz, por lo que se le denomina evanescente. A menor índice de refracción y menor ángulo de incidencia se logra una mayor penetración de la onda de reflexión generada por el cristal. Como resultado de esta interacción se obtiene un espectro muy similar al espectro IR convencional.

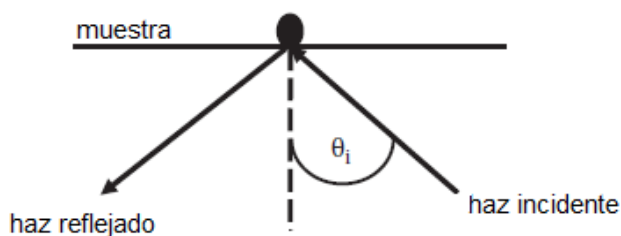


Fig. 15. Esquema de reflectancia total interna <sup>[30]</sup>

Una ventaja adicional de estas técnicas de reflexión es que pueden ser no destructivas, ya que en algunos casos es factible analizar las muestras sin necesidad de llevar a cabo algún tratamiento, lo que garantiza su preservación.

La espectroscopia IR se ha utilizado desde hace ya varios años, en conjunción con otras técnicas, para el estudio de materiales arqueológicos. A manera de ejemplo, se han analizado restos orgánicos encontrados en tumbas, en Sudán; se ha estudiado el estado de hidratación de arcillas en estatuas de terracota, en Grecia; se han examinado cosméticos antiguos de una tumba tracia, en Bulgaria; se ha caracterizado la mineralización de textiles en implementos de bronce provenientes de la dinastía china Shang; o se ha rastreado hasta las minas de Afganistán el origen de algunas joyas con lapis lázuli engarzado, entre muchos otros casos <sup>[45]</sup>.

Asimismo, la espectroscopia IR se ha empleado para identificar y caracterizar diversos pigmentos. Por ejemplo, en materiales prehispánicos, se ha utilizado la técnica para diferenciar entre el azul maya (indigo en arcilla) y la malaquita en variados objetos mayas pintados <sup>[46]</sup>, los cambios químicos en modelos pictóricos <sup>[47]</sup>, la identificación de papel arroz, sellos y pigmentos de la caligrafía y pintura tradicional China <sup>[48]</sup>, entre otros.



## Raman

El físico indio Sir Chandrasekhara Venkata Raman obtuvo en 1930 el Premio Nobel de Física por sus aportaciones al campo de la dispersión de la luz, en particular sobre la difracción molecular de la luz.

Como se ha abarcado anteriormente, al visualizar a la radiación electromagnética como partícula, los fotones que interactúan con la materia se pueden dispersar de forma elástica (el fotón emitido posee la misma frecuencia y energía que el fotón incidente) o inelástica (hay variación entre la frecuencia y energía del fotón incidente y del emitido). El efecto Raman pertenece a este segundo caso: los espectros Raman son el resultado de la dispersión inelástica de la luz monocromática.

El efecto Raman se da cuando un haz de luz monocromática impacta una molécula e interactúa con su nube electrónica y sus enlaces. Para que tenga lugar un efecto Raman espontáneo, la molécula es excitada por un fotón del estado basal a un estado de energía virtual. Posteriormente, la molécula se relaja y regresa al estado basal mediante la emisión de un fotón cuya energía es la misma que la radiación inicial, generándose así una dispersión Rayleigh elástica. Sin embargo, una pequeña porción de la energía dispersa (aproximadamente una millonésima parte) puede tener frecuencias más pequeñas que aquellas dispersas elásticamente, dado que parte de la energía de los fotones incidentes se empleó para excitar a las moléculas a un estado vibracional mayor ( $v=1$ ). Como resultado, los fotones emitidos tienen una menor energía. A este efecto en el cual el fotón cede energía a una molécula y la energía de la radiación dispersada es menor que la de la radiación incidente se le denomina desplazamiento de Stokes <sup>[32-49]</sup>.

En contraste, si el fotón incidente obtiene energía de la molécula, se da un efecto anti-Stokes. Esto ocurre si el proceso comienza en un estado vibracional excitado  $v=1$  y se relaja posteriormente al estado basal  $v=0$ , donde los fotones emitidos serán desplazados a una frecuencia mayor <sup>[49]</sup>.

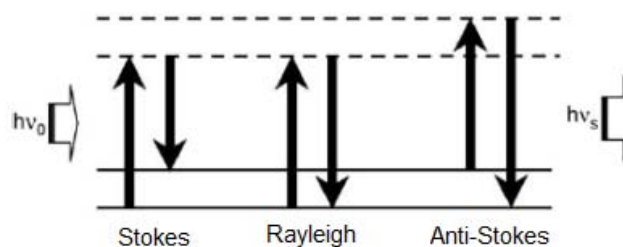


Fig. 16. Esquema de niveles de energía en niveles virtuales, la energía de la radiación  $h\nu_0$  es igual a la emitida en la dispersión Rayleigh, menor en Stokes y mayor en Anti-Stokes

El desplazamiento en la frecuencia está dado por una combinación entre las energías vibracionales (en mayor medida), rotacionales y electrónicas de la molécula. Los desplazamientos anti-Stokes tienen menor intensidad que los desplazamientos Stokes porque, a temperatura ambiente, es menos probable encontrar estados vibracionales excitados en una molécula, en comparación con los estados basales <sup>[32]</sup>.

Las regiones espectroscópicas en las que se observa este efecto dependen de la energía de la radiación incidente y de la energía de los niveles moleculares involucrados. La mayoría de las veces se observa en el visible, pero también en las regiones del infrarrojo cercano y cercanas al ultravioleta.

Dado que el fundamento de esta técnica es la interacción de la radiación con una nube electrónica deformable, para que una determinada vibración sea activa en la espectroscopia Raman, la polarizabilidad de la molécula debe modificarse con el movimiento vibracional. Adicionalmente, es preciso que la fuente de radiación sea muy potente, ya que la dispersión Raman es mucho menos intensa que la de Rayleigh. Por ello, un sistema para la adquisición de espectros Raman consta de una fuente de radiación láser, un dispositivo colector y un espectrógrafo.

La muestra es impactada con un haz láser apropiado. La luz es recolectada por un lente y pasada a través de un monocromador. La radiación Rayleigh elástica es filtrada en tanto que el resto de la luz colectada se dispersa en un detector. La frecuencia de excitación de la luz puede ser seleccionada arbitrariamente, siempre y cuando permanezca dentro de los límites de las frecuencias láser disponibles. De este modo, pueden emplearse cubetas de vidrio para la excitación con luz visible. Como se abordó en las secciones anteriores, la excitación de las vibraciones causadas por la radiación infrarroja se asocia al cambio del momento dipolar eléctrico de la molécula, en tanto que para Raman sólo son activas las vibraciones que modifiquen el momento dipolo inducido (polarizabilidad). Por tal motivo, se observan líneas Raman intensas para moléculas con enlaces no polares, en tanto que en IR el análisis de las moléculas con enlaces polares está favorecido, como se había indicado anteriormente. Por ello, el empleo de estas técnicas de forma complementaria es de gran ayuda para elucidar la estructura molecular de los materiales en estudio.

El efecto Raman constituye un fenómeno de dispersión que parte de un estado virtual de energía y no debe confundirse con la fluorescencia, cuya emisión comienza de un nivel discreto de energía <sup>[33]</sup>. Sin embargo, la espectroscopia Raman es particularmente sensible a la fluorescencia y, experimentalmente, en algunos casos se dificulta la obtención de espectros Raman cuando hay una intensa señal de fondo debido a fluorescencia; esto constituye una

complicación en el análisis de muestras de material antiguo, donde la degradación usualmente lleva a un incremento en la emisión de fondo a raíz de la iluminación láser <sup>[50]</sup>. Existen, sin embargo, soluciones para aumentar la intensidad de la señal Raman, disminuyendo o eliminando por completo y simultáneamente la fluorescencia. Una de ellas es la Espectroscopía Raman Amplificada en Superficie (SERS), en la cual se utilizan nanopartículas metálicas para lograr un análisis más preciso. Por ejemplo, esta técnica se ha utilizado exitosamente para caracterizar algunos colorantes propios del territorio mexicano <sup>[51]</sup>.

Las bandas de absorción en espectroscopia infrarroja corresponden directamente con la frecuencia vibracional, en tanto que en espectroscopia Raman, la frecuencia vibracional corresponde a la diferencia entre las líneas Rayleigh y Stokes en un determinado espectro <sup>[33]</sup>.

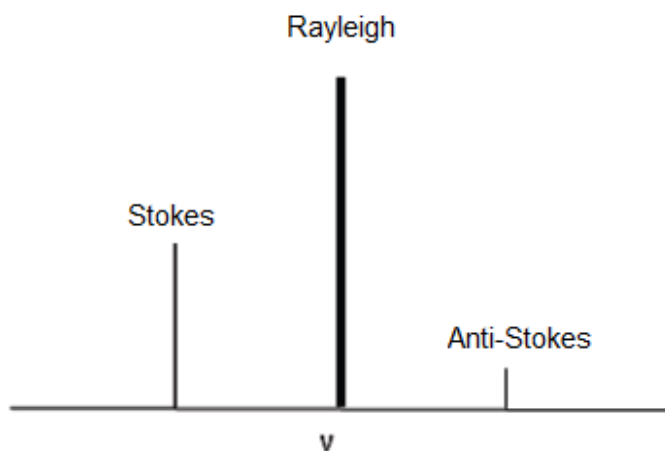


Fig. 17. Las transiciones anti-Stokes tienen menos probabilidad de ocurrir. En Raman, comúnmente solo se miden las transiciones Stokes <sup>[49]</sup>.

La información que se obtiene de un espectro Raman está en estrecha correlación con la estructura de una molécula. La diferencia de frecuencias es característica para cada modo vibracional, lo que permite identificar algunas características estructurales de la especie en estudio.

Mediante la espectroscopia Raman se pueden analizar, en tiempos cortos y de manera no destructiva, diversos tipos de muestras como polvos y cristales. Adicionalmente, las muestras usualmente no requieren preparación o tratamiento previos. Es posible analizar también disoluciones acuosas porque la respuesta del agua es muy débil y no interfiere en el análisis.

En cuanto a la aplicación de la espectroscopia Raman al estudio de patrimonio cultural, a manera de ejemplo, pueden citarse el análisis de pigmentos y sustratos de frescos y pinturas murales españoles en las ciudades de Burgos, León, Palencia y Soria, que datan de los siglos XI a XIV <sup>[52-53-54]</sup>; o de pinturas murales encontradas en la iglesia de San Martín de Tours, en el País Vasco, que datan de los siglos XIV a XVI y que fueron analizadas in situ; entre muchos otros casos <sup>[55]</sup>. También se ha utilizado para apoyar a la conservación de patrimonio literario, en particular para estudiar los mecanismos involucrados en la degradación de celulosa, de modo que se seleccione una técnica apropiada para la restauración de dichas obras antiguas y valiosas <sup>[56]</sup>.

### Colorimetría

La colorimetría proporciona información cualitativa y cuantitativa sobre una determinada sustancia. Fundamenta su estudio en la luz visible, es decir, la radiación capaz de producir una sensación visual directa por estimulación de la retina ocular, que constituye un intervalo de frecuencias en el espectro electromagnético que va de los 790 a 380 nm (figura 18). Un cuerpo que refleja luz con todas o casi todas las longitudes de onda visibles se percibe de color blanco; mientras que otros cuerpos que reflejan un intervalo más limitado de frecuencias presentan diferentes colores, que varían según su longitud de onda desde el violeta hasta el rojo.

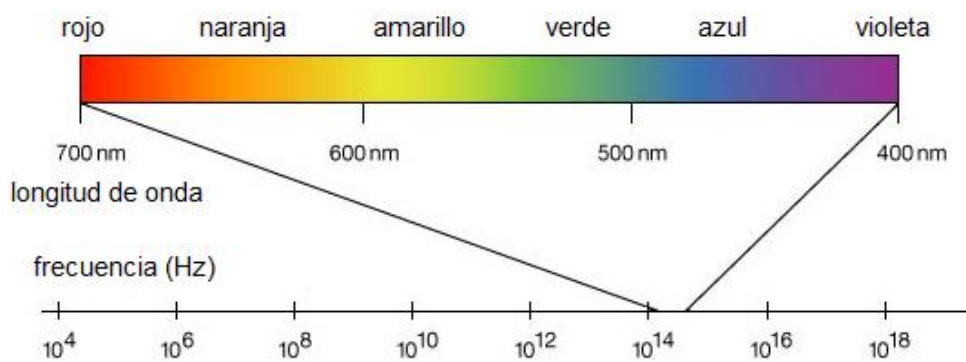


Fig. 18. Espectro electromagnético de la región visible

El concepto de color varía según el enfoque que se le dé o según el campo de conocimiento que lo analice. Por ello, la Comisión Internacional de Iluminación (CIE, por sus siglas en francés) sugiere el uso de los conceptos color psicofísico y color percibido.

El color psicofísico se refiere a una característica de la radiación visible que facilita el discernimiento de las diferencias entre dos objetos con la misma dimensión, textura y forma,

donde tales diferencias se deben a una distinta composición espectral de la radiación que interviene en la observación.

Por su parte, el color percibido es definido como un atributo de la percepción visual, que puede ser descrito por nombres de colores o combinaciones de ellos <sup>[57]</sup>. Diversos atributos del color percibido pueden estudiarse, según se trate de la percepción de la superficie emisora (luminosidad, tono, contenido de color) o de superficies receptoras (saturación, claridad y croma). La luminosidad se refiere a la sensación visual que se origina de percibir una superficie con mayor o menor cantidad de luz. El tono es un atributo de la visión que asocia, según su similitud, a una superficie con una proporción de algún color, ya sea amarillo, naranja, rojo, verde, azul, púrpura, etcétera. El tono representa el color que percibe el observador. Cabe señalar que son cuatro los tonos que no pueden describirse en comparación con otros, sino únicamente por sí mismos: rojo, verde, amarillo y azul. El contenido de color es el atributo según el cual determinada superficie muestra color cromático en mayor o menor medida. Como se muestra en la figura 19, la saturación se refiere al contenido de color que presenta una superficie en proporción a su luminosidad; implica qué tan puro es el color y qué cantidad de “blanco” (tono acromático) se mezcla con él. La claridad se obtiene a partir de la comparación de dos superficies igualmente iluminadas, donde una de ellas es blanca o altamente difusora, en tanto que el croma se refiere a una comparación similar pero en función del contenido de color <sup>[58-59-60]</sup>.



Fig. 19. Esquema de la diferencia entre matiz, saturación y claridad

La colorimetría engloba al conjunto de técnicas utilizadas para medir y evaluar el color de los objetos. Para ello, es imprescindible asignar números que representen atributos del fenómeno del color, capaces de asociar el fenómeno observable del color con el fenómeno físico que provoca dicha percepción <sup>[61]</sup>.

La colorimetría tricromática se fundamenta en el hecho de que un observador, al apreciar un color, puede discriminar su claridad, tono y saturación, aunque no puede detectar qué tipo de radiación genera dicha sensación de color. Para medirlo, basta igualarlo (color matching), reproduciendo o duplicando las condiciones que generen la apariencia de color buscada. Esto es realizable porque, como enunciaron Isaac Newton y posteriormente Thomas Young, cualquier color puede ser igualado por la suma de tres colores primarios. El color desconocido se especifica mediante una cantidad específica de las luces de tres fuentes primarias combinadas, denominadas valores triestímulo. Debe cumplirse la condición de que los colores primarios sean suficientemente luminosos e independientes entre sí. Este principio representa el sustento de la colorimetría.

Dado que la colorimetría es cuantitativa, es posible hacer una correspondencia entre los términos asociados a la percepción visual con los términos colorimétricos: el tono corresponde a la longitud de onda dominante; la saturación a la pureza de la excitación; la claridad y el brillo corresponden a la luminancia (según se trate de un objeto reflectante o con luz propia, respectivamente).

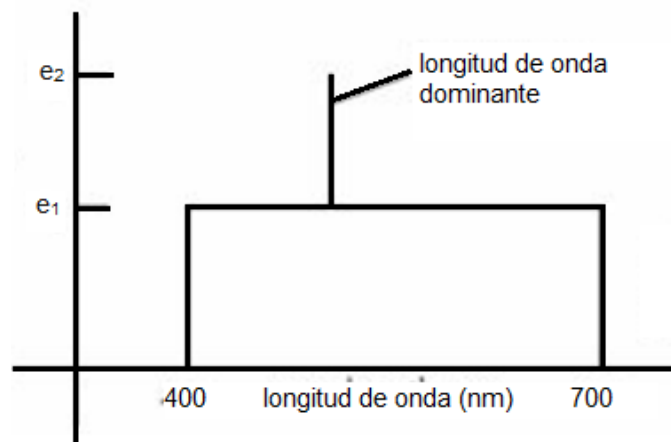


Fig. 20. Distribución de energía en función de longitud de onda

En la figura 20 se muestra la longitud de onda dominante, representativa del tono percibido. La pureza de la excitación se define como el radio de la luz monocromática de la longitud de onda dominante. Si  $e_1=0$ , el color está totalmente saturado o, lo que es lo mismo, la pureza de la excitación es del 100%. Si  $e_1=e_2$ , el color está insaturado (pureza de excitación del 0%). La luminancia es la medida de la intensidad luminosa por unidad de área de luz viajando en una determinada dirección; es la cantidad de energía que un observador percibe de la fuente de luz. El físico alemán Hermann Grassman analizó esta síntesis aditiva de colores para obtener cualquier color. Enunció al respecto varios axiomas; que establecen que cualquier color se

puede conseguir combinando tres colores primarios del espectro visible, siempre y cuando ninguno de ellos pueda obtenerse por mezcla de los otros dos. La ecuación matemática que describe este hecho es:

$$c(C) = r(R) + g(G) + b(B) \quad ( 15 )$$

donde  $c$  representa la luminancia (expresada en lúmenes) de un color dado  $C$ , mientras que  $r$ ,  $g$ ,  $b$  expresan la luminancia de las tres fuentes de referencia respectivas. Asimismo, Grassman explicó el fenómeno del metamerismo, donde una misma igualación de color puede ser lograda a partir de diferentes componentes de una mezcla.

Si se emplean los colores primarios rojo, verde y azul (cuyas longitudes de onda son 700, 546.1 y 435.8 nm según la CIE), la mezcla aditiva se presenta a continuación (figura 21). Los colores que mezclados proporcionan el blanco se denominan colores complementarios <sup>[58-61]</sup>.

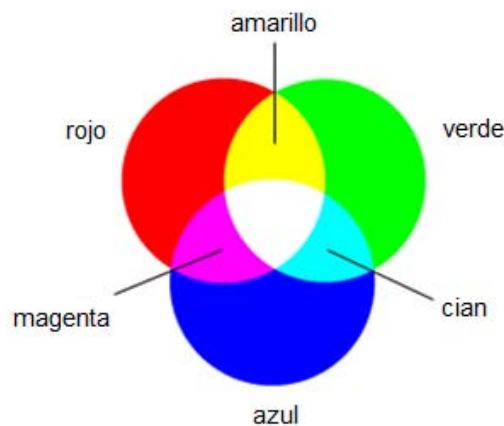


Fig. 21. Mezcla aditiva

Además de las mezclas aditivas de color, se pueden conseguir diversos colores a partir de la sustracción o del filtrado de ciertas longitudes de onda (figura 22), lo que representa una mezcla sustractiva de color. El amarillo, cian y magenta (que son los colores primarios en un sistema aditivo) representan los colores primarios de los sistemas sustractivos. Si éstos se mezclan en igual proporción, se obtiene el color negro. La sustracción se da porque algunos pigmentos absorben en algunas regiones del espectro luminoso: si absorbe en la región espectral roja, no absorbe en las zonas azul y verde, por lo tanto será de color cian; de forma similar, si la molécula absorbe energía en la región verde, no absorbe en las regiones azul y

roja, por lo tanto, tendrá color magenta; por último, si el pigmento absorbe en la región espectral azul, presentará un color amarillo dado que no absorbe en las regiones roja y verde.

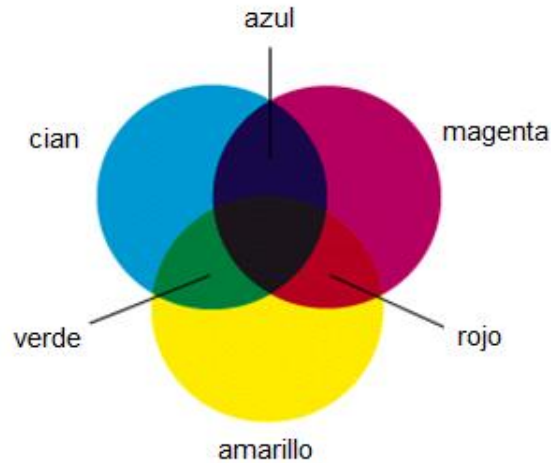


Fig. 22. Mezcla sustractiva

Para definir el color, se emplean distintos sistemas de coordenadas en diagramas de cromaticidad, que buscan la representación del mayor número de colores a partir de mezclas aditivas. En ellos se utilizan las coordenadas  $x$ ,  $y$ ,  $z$ , derivadas de los colores primarios  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$ , donde  $Y$  funge como el factor de luminancia y  $x + y + z = 1$ . Se ubican los colores del espectro, del violeta al rojo, en forma de dedo pulgar, como se muestra a continuación:

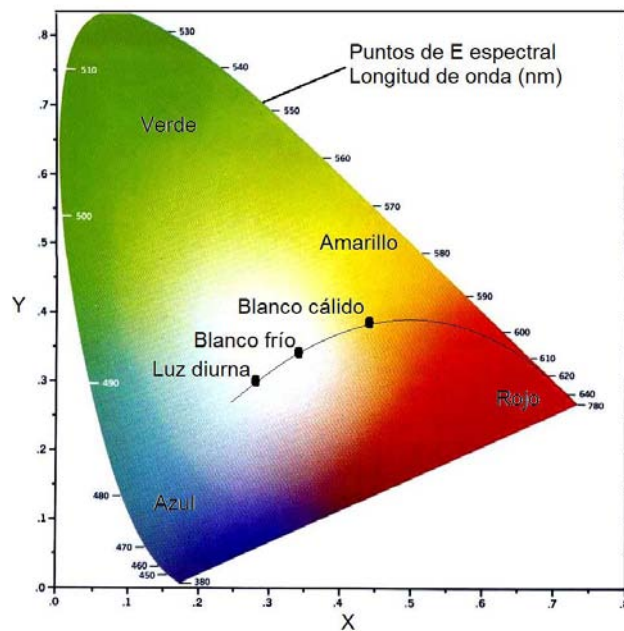


Fig. 23. Sistemas de coordenadas en diagramas de cromaticidad



Los colores más puros se ubican en la periferia del diagrama (no contienen blanco). El punto correspondiente al color blanco es llamado punto de igual energía, pues se trata de la mezcla de los tres colores primarios en igual proporción. Para conocer el rango que se puede obtener de tres colores se trazan triángulos dentro del diagrama que conecten los puntos de color requeridos. Cualquier color que esté incluido en el triángulo puede producirse por combinación de los colores seleccionados.

Este sistema lineal tiene la ventaja de que cubre toda la gama de colores perceptibles, ya que se basa en experimentos de la percepción humana.

### *Colorímetro*

El colorímetro es un instrumento diseñado para medir color y compararlo con un patrón de referencia; esto se logra al dirigir un haz de luz paralela monocromática a través de una muestra y posteriormente medir la intensidad del haz luminoso emergente. La absorción de la luz por un medio transparente coloreado puede medirse con la ley de Lambert-Beer, que ya se ha descrito anteriormente.

Están constituidos, según el diseño y el objeto a analizar, por un recipiente para contener la muestra, fuente de iluminación, sistemas mecánicos o hidráulicos para variar la cantidad de muestra a iluminar, sistemas ópticos con espejos, lentes, prismas, etcétera que permiten llevar a cabo el proceso de comparación de color, cajas oscuras, filtros y monocromadores <sup>[63-64]</sup>.

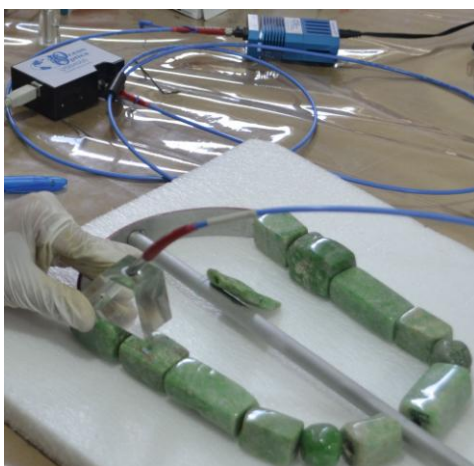


Fig 24. Colorímetro utilizado durante el estudio de las piezas en Palenque, Chiapas.

Se han aplicado diversas técnicas de análisis colorimétricos a la identificación y caracterización de patrimonio arqueológico. Por ejemplo, se han estudiado los mosaicos de la Villa Romana del Casale, en Sicilia, con el fin de diseñar estrategias adecuadas para su conservación <sup>[65]</sup>; así

como los materiales constitutivos de diferentes pinturas para su restauración, como es el caso de la obra “Profeta santa”, del siglo XV, ubicada en el Palazzo Madama, en Roma <sup>[66]</sup>. La contaminación y corrosión de piezas metálicas valiosas por ácidos orgánicos en museos y sitios arqueológicos también ha sido analizada mediante técnicas colorimétricas, por ejemplo en el Museo Oteiza, en Navarra <sup>[67]</sup>, o la colonización biológica de algas, líquenes y cianobacterias en edificaciones y estructuras de piedra con importancia histórica <sup>[68]</sup>.

## ANÁLISIS DE PATRIMONIO CULTURAL CON MÉTODOS NO DESTRUCTIVOS

Un método ideal para el análisis de objetos de valor artístico, histórico o arqueológico debe cumplir con las siguientes características:

- *No-destructivo*, de manera que se respete la integridad física del material. En la mayor parte de las ocasiones, los objetos valiosos sólo pueden ser investigados cuando no se genere en ellos ningún daño, lo que automáticamente descarta la toma de muestras o la limita a cantidades mínimas.
- *Rápido*, de modo que un considerable número de objetos similares o materiales puedan ser analizados en varias posiciones de su superficie. Esta característica es crucial para obtener suficientes datos que permitan un manejo estadístico confiable.
- *Universal*, para que con un mismo instrumento, una amplia cantidad de materiales con diferentes formas y dimensiones pueda ser analizado, con pre-tratamientos mínimos.
- *Versátil*, de forma que con una misma técnica se pueda obtener información de la composición promedio de un objeto, pero también de áreas muy pequeñas de materiales heterogéneos (en la escala de los milímetros o micrómetros)
- *Sensible*, para que sea capaz de detectar no sólo la presencia de elementos en mayor concentración, sino también las huellas de elementos traza.
- *Multielemental*, de modo que la información de varios elementos se obtenga simultáneamente en una misma medición, incluso de aquellos que no se habían considerado para el estudio <sup>[69]</sup>.

Desde hace algunos años se han empleado técnicas espectroscópicas, o combinaciones de ellas, para la identificación y caracterización de los componentes de un material arqueológico. La vasta cantidad de objetos analizados de esta manera a lo largo del mundo hace que sea difícil una síntesis de los hallazgos encontrados, por lo que en esta sección se ejemplifican algunos casos de uso de métodos no destructivos para el análisis de patrimonio histórico y cultural.

Se han analizado, mediante espectroscopia Raman, fragmentos de pinturas murales en Creta cuyas conclusiones permiten conocer la técnica utilizada para realizarlos y los intercambios culturales que permitieron su desarrollo <sup>[70]</sup>; estudios *in situ* de espectroscopia Raman de 250 dibujos prehistóricos elaborados con pigmentos negros ubicados en una cueva en Dordogne, Francia, han permitido elucidar su origen geográfico <sup>[71]</sup>. Libros, tintas y manuscritos han sido también investigados, por ejemplo las tintas de manuscritos medievales eslavos <sup>[72]</sup>, así como la

degradación de pigmentos compuestos por metales pesados, por ejemplo en Pompeya, mediante Raman y XRF <sup>[73]</sup>. En el campo de la lítica, un juego de ocho herramientas pertenecientes al periodo Paleolítico halladas en Málaga, España, han sido investigadas mediante técnicas portátiles no invasivas de espectroscopia Raman, con el fin de identificar la materia prima específica utilizada para su creación <sup>[74]</sup>. La pintura de caballete *Colonización de México*, obra de Francisco Sans y Cabot, que data de 1863, fue analizada mediante fluorescencia de rayos X, espectroscopía infrarroja y microscopía óptica. El estudio sirvió para identificar y caracterizar un importante número de pigmentos empleados, la capa de protección del lienzo y el lienzo en sí, así como la técnica artística utilizada <sup>[75]</sup> <sup>[76]</sup>.

Asimismo, en cuanto a estudios de materiales prehispánicos, la caracterización de decoraciones superficiales de color negro en vasijas en sitios arqueológicos en la región noroeste de Argentina se llevó a cabo con el uso de técnicas Raman, FTIR y XRF <sup>[77]</sup>; la identificación y el rastreo del origen de pigmentos amarillo utilizados en bloques de la zona arqueológica Playa Miller 7, en Chile, fue llevada a cabo mediante Raman y XRF <sup>[78]</sup>; así como estudios del suelo en el sitio arqueológico de Palmarejo, Honduras, para analizar la dinámica de la población ahí asentada en tiempos prehispánicos <sup>[79]</sup>. En México, se han desarrollado estudios de análisis elemental por fluorescencia de rayos X a diversos murales mesoamericanos que contienen pigmentos azules, en particular azul maya <sup>[80]</sup>; los relieves modelados en estuco del sitio arqueológico de Ek'Balam, Yucatán y la paleta cromática empleada por los habitantes de dicho sitio, ha sido analizada mediante técnicas espectroscópicas Raman, FTIR y XRF <sup>[81]</sup>.

Destaca que, en el IFUNAM se ha desarrollado instrumentación especialmente concebida para este tipo de aplicaciones, como un sistema portátil de Fluorescencia de rayos X, permitiendo realizar análisis in situ <sup>[82]</sup>, y se ha modificado un equipo para realizar mediciones de Difracción de Rayos X de piezas y pinturas <sup>[83]</sup>.

## MINERALOGÍA

Los minerales son las sustancias cristalinas que se encuentran en la naturaleza y constituyen el objeto de estudio de la mineralogía. Son sólidos homogéneos formados por procesos inorgánicos cuya composición química es definida. Según su disposición atómica, ya sea en forma de redes cristalinas ordenadas o de estructuras desordenadas, se dividen en sólidos amorfos y cristalinos, respectivamente. Un mismo mineral puede hallarse como cristal en distinta apariencia pero conservando siempre los mismos ángulos entre pares de sus caras.

Las rocas se definen de una forma menos precisa que los minerales: como una masa sólida de materia mineral (o parecida), que está presente de manera natural en nuestro planeta. Las propiedades de las rocas están dadas en gran parte por la composición química y la estructura de los minerales que las conforman, por lo que el conocimiento de éstos es crucial para comprender a aquellas.

### *Propiedades de cristales según su enlace*

Las propiedades físicas y químicas de los minerales están determinadas en gran parte por la clase e intensidad de las fuerzas que unen entre sí a los átomos, iones, o grupos iónicos que forman parte de un sólido cristalino, por lo que el estudio de los modelos atómicos en materia de mineralogía es de suma importancia.

Como complemento al modelo atómico de Bohr, Erwin Schroedinger propuso en 1928 un modelo atómico expresado mediante una ecuación de onda. En dicha ecuación, los electrones se describen a partir de funciones de onda y se expresa la probabilidad de hallarlos en diferentes orbitales en un momento y lugar determinado con una masa y energía específicas. Para la especificación de la posición de un electrón, son necesarios tres números cuánticos: el principal ( $n$ ), el azimutal (forma del orbital,  $l$ ) y el magnético ( $m$ ). Además, un cuarto número cuántico, el de espín ( $s$ ), indica el sentido de rotación del electrón. Los orbitales que pueden estar poblados por electrones se denominan mediante las letras  $s$ ,  $p$ ,  $d$  y  $f$ , que corresponden a las abreviaturas de los términos espectroscópicos sharp (agudo), principal, difuso y fundamental, respectivamente (figura 25).

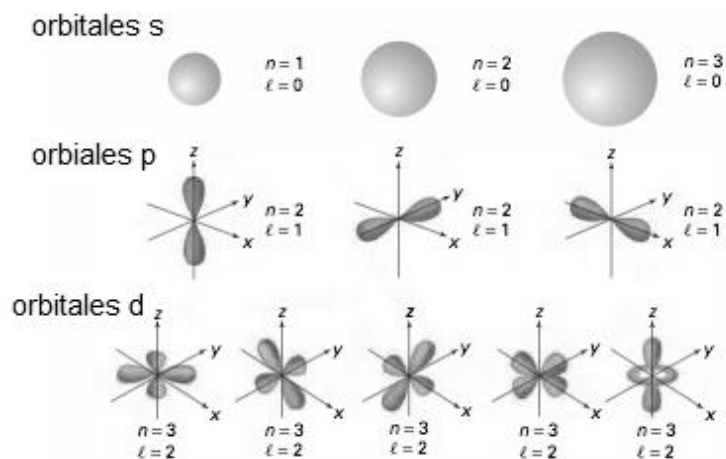


Fig. 25. Representación de los orbitales s, p y d

Los electrones son las partículas atómicas que intervienen en el enlace químico, en particular los electrones de valencia, es decir, los más externos. Participan en la formación de enlaces siguiendo la regla del octeto de Lewis, que expresa que los átomos se unen para formar compuestos y moléculas para lograr una configuración electrónica estable, similar a aquella que poseen los gases nobles. Los gases nobles o inertes poseen su última capa electrónica completa, lo que en términos químicos los hace menos reactivos. En cambio, el resto de los átomos buscará lograr una estabilidad similar mediante la compartición, cesión o ganancia de electrones, a través de los diversos tipos de enlaces.

Así, los enlaces químicos, ya sean iónicos, covalentes, metálicos, fuerzas de Van der Waals o enlaces de hidrógeno, son el factor condicionante de las propiedades de una sustancia cristalina.

El enlace iónico tiene lugar cuando uno o más electrones de la capa de valencia son transferidos o cedidos a la capa de valencia de otro átomo, cuya afinidad electrónica es mucho mayor. Esto se logra cuando se combina un elemento no metálico con uno metálico, por ejemplo. En este proceso de naturaleza electrostática, ambos átomos se benefician, puesto que las especies involucradas adquieren la configuración electrónica de un gas noble. Asimismo, como resultado de la transferencia electrónica, las especies adquieren carga: si el átomo cede electrones se genera un déficit de electrones (cuya carga es negativa) y como resultado se forma una especie con carga positiva o catión, en tanto que si la especie adquiere electrones, él átomo adquiere una carga neta negativa, lo que favorece la formación de un anión. El resultado de la atracción de estos iones de distinta carga es la formación de una sustancia altamente ordenada, ya que se observa un efecto combinado de máxima atracción

entre iones de distinta carga a la vez que se reduce al máximo la repulsión entre cargas iguales, logrando además una neutralidad eléctrica global. Como se ha mencionado antes, el tipo de enlace que presente una especie química tiene un fuerte impacto en sus características. Los compuestos iónicos suelen ser sólidos con puntos de fusión y ebullición elevados puesto que es energéticamente costoso separar las fuertes uniones electrostáticas que los mantienen juntos; asimismo, presentan una considerable dureza (resistencia de un mineral a ser rayado) puesto que para rayar una superficie es preciso romper los enlaces de los iones que se encuentran en la superficie. Adicionalmente, no son conductores de la electricidad en estado sólido, ya que los iones tienen una posición fija, inmóvil en la red cristalina, aunque sí conducen la electricidad al estar fundidos o disueltos, ya que en esas condiciones los iones están separados de la red cristalina y presentan movilidad y actúan como pequeñas cargas eléctricas. En términos generales, entre mayor fuerza presente un enlace, el cristal presenta mayor dureza, un punto de fusión más elevado y un menor coeficiente de dilatación térmica.

El enlace covalente representa otro tipo de unión entre elementos químicos en la cual no se ceden ni ganan electrones, sino que se comparten entre las especies involucradas con la finalidad de completar sus capas electrónicas respectivas. Esta acción cooperativa se da entre elementos no metálicos y en el proceso no se generan iones. La naturaleza de este enlace también define las propiedades de las sustancias que lo presentan. En términos generales, las sustancias covalentes son moléculas independientes unidas entre sí mediante fuerzas intermoleculares. Éstas, por su parte, definen el estado físico en que se encuentra la sustancia: sólido, líquido o gaseoso, según su intensidad de mayor a menor. Las moléculas covalentes no tienden a ser buenos conductores de la electricidad, ya que sus electrones están muy localizados y la sustancia no se disocia en disolución (o lo hace en pequeña medida), en contraste con el comportamiento que mostraría una especie iónica.

El enlace metálico es un tipo de unión que ocurre, como su nombre lo indica, entre elementos metálicos. Los átomos metálicos presentan una tendencia a poseer pocos electrones en su última capa, que además pueden ser perdidos o cedidos con facilidad. Como resultado, se forman iones que se ordenan en el espacio en forma de red. Por su parte, los electrones de valencia de los átomos metálicos forman una nube electrónica que migra de un ión a otro con suma libertad. Así, el conjunto de cationes queda unido mediante esta nube o mar de electrones que se desplazan en todo momento. Algunos efectos que tiene este tipo de enlace en los metales son su alta conductividad eléctrica y térmica, así como su ductilidad y maleabilidad.

El enlace de Van der Waals es el enlace químico más débil. Sin embargo, tiene la función de fijar moléculas neutras y unidades estructurales sin carga en una red mediante débiles cargas residuales de su superficie.

El enlace de hidrogeno es de naturaleza electrostática y se da entre un ión de hidrógeno positivamente cargado y un ión negativamente cargado. Cuando el único electrón que posee el átomo de hidrógeno es transferido a otro ión con mayor afinidad electrónica, el protón restante del núcleo de hidrógeno queda “libre”. Dicho ión puede formar enlaces débiles con otros iones negativos o con los extremos negativos de moléculas polares (agua, por ejemplo). La distancia de aproximación es tan pequeña que se forma un enlace dipolo-dipolo relativamente débil <sup>[84-85]</sup>.

Una propiedad relevante para el estudio de los cristales es el radio iónico, que se refiere a la distancia entre el núcleo atómico y el electrón estable más alejado de él. El radio iónico puede variar de una estructura cristalina a otra, debido a posibles cambios de enlace o números de coordinación. Cuando iones de carga contraria forman una estructura cristalina, cada ión tiende a rodearse y apropiarse de iones de signo contrario (coordinar, propiamente expresado), según lo permita su tamaño. Así, los iones coordinados se quedan agrupados en torno al ión central y los centros ocupan los vértices de un poliedro. El número de aniones en el poliedro es el número de coordinación del catión respecto a un determinado anión.

En raras ocasiones, dada la complejidad y diversidad de las sustancias naturales, es posible encontrar la presencia de un solo tipo de enlace. En la mayoría de los minerales coexisten dos o más tipos de enlace. Como resultado, la sustancia cristalina posee una combinación de las propiedades de los tipos de enlace presentes. A manera de ejemplo se puede citar el caso de los silicatos. Los silicatos de capas están formados por láminas de tetraedros de sílice unidos muy fuertemente; a su vez, estas hojas están unidas entre sí mediante cationes por un enlace iónico o de hidrógeno relativamente débil <sup>[85]</sup>.

### *Origen del color en minerales*

Dado que el objeto de estudio del presente proyecto es la lítica verde mesoamericana, es de gran relevancia considerar los procesos que permiten el color en los minerales. El color es una propiedad característica y fácilmente observable que permite una primera caracterización de los mismos. Después de incidir la luz blanca sobre una superficie mineral, puede transmitirse, dispersarse, reflejarse, refractarse o absorberse.





Fig. 26. Fotografía que muestra las diferentes tonalidades en los minerales<sup>[86]</sup>

Desde un enfoque atómico, la fuente de color en minerales está íntimamente relacionada con la configuración electrónica de los metales de transición que forman parte de su estructura. Se requieren dos electrones para ocupar un orbital *s* en un átomo, seis para llenar tres orbitales *p*, diez para completar cinco orbitales *d* y catorce para ocupar por completo los orbitales *f*. Siempre que un átomo con un orbital *d* o *f* parcialmente lleno está presente en un mineral, como ocurre con los metales de transición y tierras raras que forman parte de los minerales, existe una buena posibilidad de que los electrones salten entre los diversos orbitales, absorbiendo energía en la región del visible. Dado que las diferencias en energía entre las posiciones que ocupan los electrones en los orbitales corresponden a longitudes de onda de la luz visible, el mineral presentará color. La presencia de un mismo elemento no siempre se relaciona con un color en específico. Esto se debe a que la energía requerida para que un electrón salte de una posición a otra está influenciada por el ambiente en que se encuentra el átomo, el número y tipo de átomos vecinos y su estado de oxidación, es decir, el número de electrones que tiene en exceso o en defecto con respecto al número de protones que hay en el núcleo del átomo en cuestión. Los elementos de transición se caracterizan por presentar diversos números de oxidación. El manganeso, por ejemplo, puede asumir los números de oxidación +2, +3, +4, and +7, correspondientes a un déficit de 2, 3, 4, o 7 electrones <sup>[4]</sup>.

El hierro, al ser el más abundante metal de transición, es el agente que permite el color en un muy vasto número de minerales. Además de poder albergar electrones en sus orbitales *d*, existe en los estados de oxidación +2 y +3. Como se ha mencionado anteriormente, no se

puede definir el color característico que presentará un ión, ya que la absorción se modifica por el ambiente en el que se encuentra la especie química. Adicionalmente, la intensidad del color se incrementa cuando en el mineral está presente un mismo elemento de transición con diferentes estados de oxidación. Por ejemplo, muchos minerales que únicamente contienen el ión ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ) o el ión férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ) presentan colores relativamente pálidos, mientras que silicatos ricos en hierro, como los piroxenos y anfíboles, que contienen ambos cationes presentan un color que va del verde oscuro al negro. Como resultado de los procesos de transferencia de carga, se observan bandas anchas e intensas en los espectros de absorción obtenidos a partir de diferentes técnicas espectroscópicas <sup>[87]</sup>.

En términos electrónicos, los procesos a los que se debe el color en minerales son las transiciones de campo en cristales, las transiciones orbitales moleculares (transferencia de carga) y los centros de color.

Las *transiciones de campo en cristales* ocurren entre orbitales  $3d$  (pertenecientes a los elementos de transición) parcialmente llenos. Son frecuentes en minerales que presentan titanio, vanadio, cromo, manganeso, cobalto, hierro, níquel y cobre y cuya configuración general puede expresarse como  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10-n} 4s^1 \text{ o } 2$ . La teoría del campo cristalino indica que las cargas negativas de los átomos de coordinación originan un campo eléctrico alrededor del ión central, el elemento metálico de transición. Dicho campo, cuya forma y simetría son específicas según el número de aniones involucrados, sus cargas y las distancias entre anión y catión, recibe el nombre de campo cristalino.

Las *transiciones orbitales moleculares*, también conocidas como transiciones con transferencia de carga, son el resultado de un movimiento de vaivén de los electrones de valencia y los iones adyacentes. Debido a que los electrones de valencia no se mantienen en orbitales atómicos centrados al átomo, sino que se encuentran deslocalizados, se utiliza la teoría orbital molecular para explicar de mejor forma su comportamiento. Dado que un electrón es una partícula cargada, la transferencia de un electrón de un ión a otro es una transferencia de carga. Esta transferencia se hace posible cuando la diferencia de energías entre los estados de oxidación es pequeña. También puede haber transferencias de carga entre iones de diferentes elementos químicos: la transferencia de carga  $\text{Fe}^{2+} = \text{Ti}^{2+}$  proporciona al zafiro su intenso color azul, por ejemplo. El átomo al cual el metal se une también tiene influencia directa en el color de la especie formada, según la interacción electrónica entre ambas especies químicas. Por ejemplo, cuando el cobre está químicamente unido al oxígeno en compuestos como la malaquita o la azurita, los colores resultantes son verde y azul, respectivamente; en tanto que cuando el mismo metal se une al azufre, se observa una gama diferente de colores. Las características

de absorción de color en minerales con enlaces covalentes están en función de qué tan retenidos estén los electrones de enlace en los elementos <sup>[4]</sup>.

Asimismo, los defectos en la estructura de las redes cristalinas afectan las propiedades de los minerales, como el color, la resistencia mecánica o la conductividad. En este contexto, la presencia de color se explica porque, debido a la existencia de defectos estructurales conocidos como *centros de color* o centros F (figura 27), un electrón excedente liberado por algún átomo determinado queda atrapado en una vacancia y, con el fin de conservar la neutralidad de la especie, es preciso que el espacio previamente ocupado por el electrón atrapado sea compensado, usualmente por otro electrón. La energía generada como resultado del cambio de ubicación de este electrón entre un estado excitados y uno fundamental, se correlaciona con la producción de color <sup>[85]</sup>.

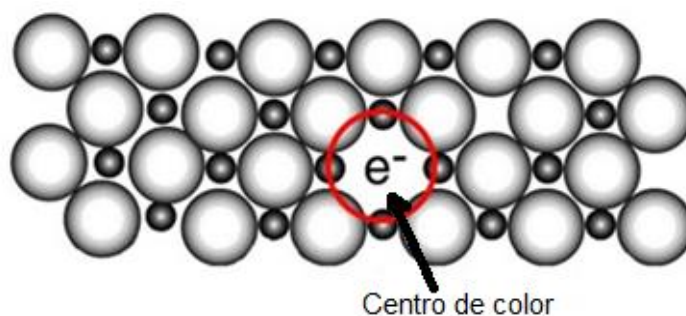


Fig. 27. Esquema de centro F en una estructura cristalina

La mezcla mecánica de impurezas también constituye una fuente de color en minerales, especialmente para aquellos que originalmente son incoloros. Por ejemplo, una muestra de cuarzo puede observarse de un tono verdoso si tiene clorita (un aluminosilicato) dispersa en ella.

A continuación se presenta un análisis más detallado de los silicatos, minerales constituidos por oxígeno y silicio que son los principales componentes minerales de la corteza terrestre y que tienen particular importancia en el estudio de las piedras verdes mesoamericanas.

### *Silicatos*

La unidad de empaquetamiento fundamental de los silicatos es el anión silicato,  $(\text{SiO}_4)^{4-}$ . Los oxígenos en esta estructura se hallan en un empaquetamiento compacto con los cationes en poliedros de coordinación. El tetraedro  $(\text{SiO}_4)^{4-}$  se enlaza con otros grupos de su misma naturaleza mediante puentes de oxígeno. Las varias formas en las que esto ocurre, ya sea

compartiendo uno, dos, tres o los cuatro oxígenos disponibles es un factor importante para clasificar a los silicatos (figura 28).

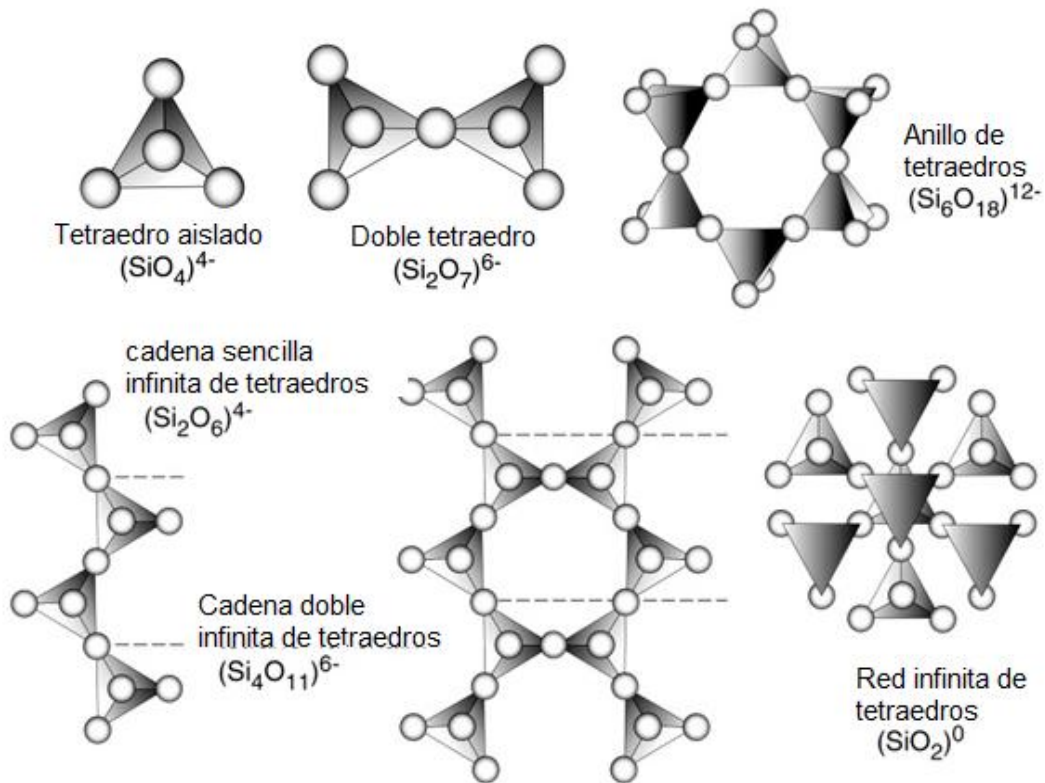


Fig. 28. Tipos de silicatos

Los iones  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  tienden a formar parte de los silicatos, en coordinación 6 con respecto al oxígeno. Los iones más comunes en silicatos, dado su tamaño y carga, son metales alcalinos y en menor medida elementos alcalinotérreos.

Una de las formas en las cuales pueden estar unidos los silicatos es cuando los tetraedros sólo se enlazan y forman cadenas al compartir oxígenos con los tetraedros adyacentes. Los inosilicatos, como se le llama a estas especies, pueden posteriormente unirse lateralmente compartiendo más oxígenos, formando así cadenas dobles <sup>[92]</sup>. Dos grupos de minerales, que forman parte de los silicatos, son particularmente importantes: los piroxenos y los anfíboles. Los primeros tienden a presentarse en la naturaleza como prismas gruesos, en contraste con los segundos, que se hallan como cristales alargados. En un contexto geológico, los piroxenos se forman a partir del magma en vías de enfriamiento y de rocas metamórficas con alto contenido en hierro y magnesio. Se forman antes que los anfíboles, ya que cristalizan a temperaturas mayores <sup>[88]</sup>.

La jadeíta es un clinopiroxeno (2/m=monoclínico),  $\text{NaAl Si}_2\text{O}_6$ , cuya formación requiere altas presiones y temperatura relativamente baja, condiciones poco frecuentes que se dan en los márgenes de la corteza continental. A grandes presiones y a temperaturas entre 600 y 1000 °C, la jadeíta se forma según la reacción:



En algunas ocasiones, la jadeíta viene asociada con el mineral onfacita. La onfacita representa un conjunto de soluciones sólidas entre la augita y la jadeíta. La onfacita es una variedad verde brillante de la composición tipo augita. Es rica en  $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ . Surge del resultado de metamorfismo a altas presiones y temperaturas. El espectro IR correspondiente a una muestra típica de onfacita se muestra en la figura 29.

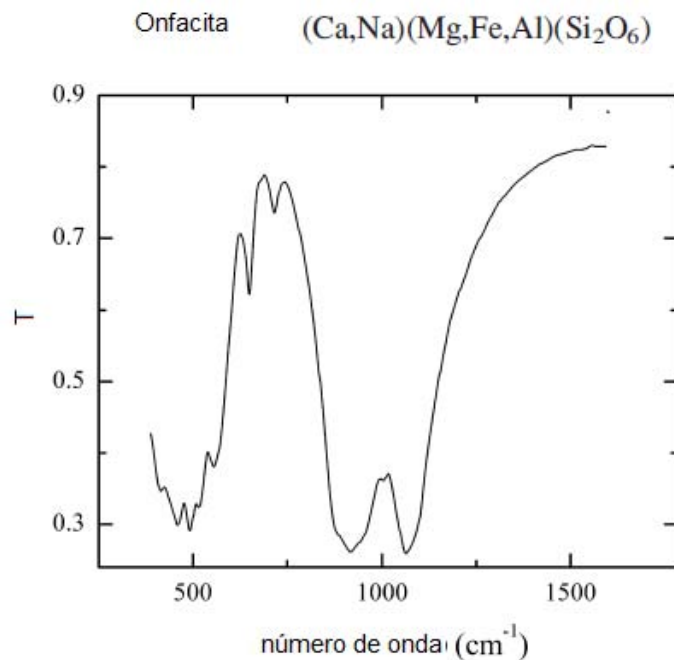


Fig. 29. Espectro de infrarrojo de la Onfacita: Número de onda (cm<sup>-1</sup>): 1068, 885, 710, 644, 551, 453, 406 cm<sup>-1</sup>.<sup>[89]</sup>

De igual manera, la jadeíta puede estar asociada con el mineral albita. La albita es un mineral perteneciente a las plagioclasas de fórmula  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ . Se halla en rocas ígneas y metamórficas; su geometría es triclinica para temperaturas bajas y moderadas. Su espectro de infrarrojo se puede apreciar a continuación. La albita, después de ser sometida a grandes presiones, puede reaccionar durante el proceso de metamorfismo para formar jadeíta + cuarzo.

La presencia de estos dos minerales es indicio de actividad geológica de presiones mínimas (10 kilobares aproximadamente) y temperaturas cercanas a los 300 °C.

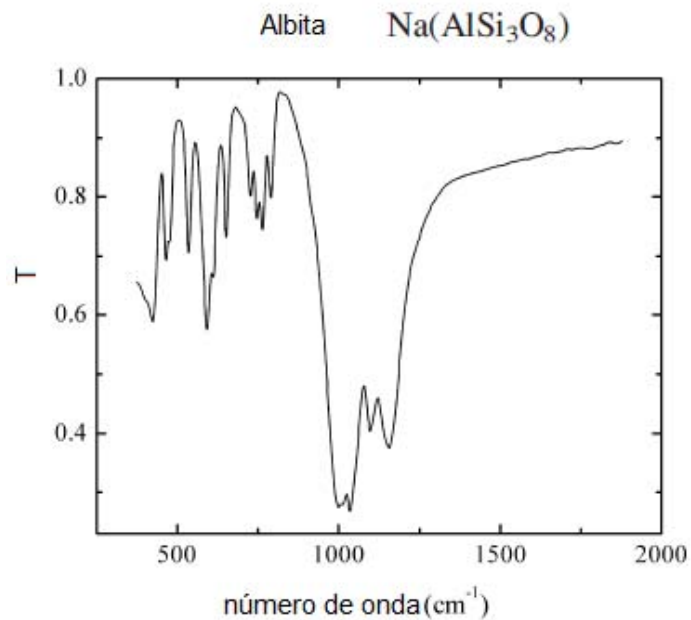


Fig. 30. Espectro de infrarrojo de la albita: Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1159, 1036, 1014, 789, 764, 746, 726, 652, 613, 593, 535, 480, 431. <sup>[89]</sup>

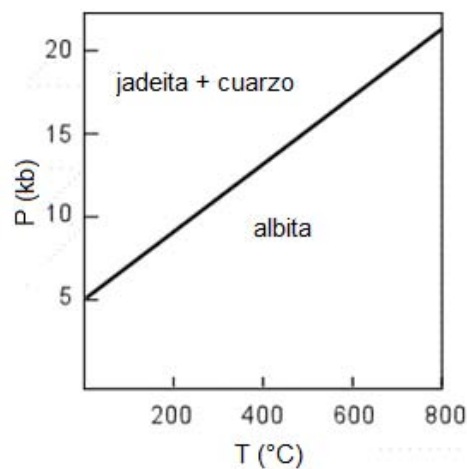


Fig. 31. Zonas de estabilidad determinadas experimentalmente de la albita y jadeita+cuarzo <sup>[85]</sup>.

Otra categoría de silicatos son los filosilicatos, en los cuales predomina una estructura de hoja de tetraedros  $\text{SiO}_4$ , donde tres de los cuatro oxígenos de cada tetraedro se comparten con tetraedros vecinos. Por lo general, estas especies tienen grupos hidroxilo (OH) localizados en el centro de los anillos. Un ejemplo de estos silicatos son las micas. A este grupo pertenece la

moscovita (cuyo espectro de infrarrojo se muestra a continuación), que posee un sistema monoclinico 2/m, y su fórmula es  $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$ . La presencia de moscovita en granitos es característica. Tiene una dureza de 2.5 en la escala de Mohs, un brillo aperlado y su coloración puede ser café claro, amarilla o incluso puede ser incolora <sup>[4]</sup>.

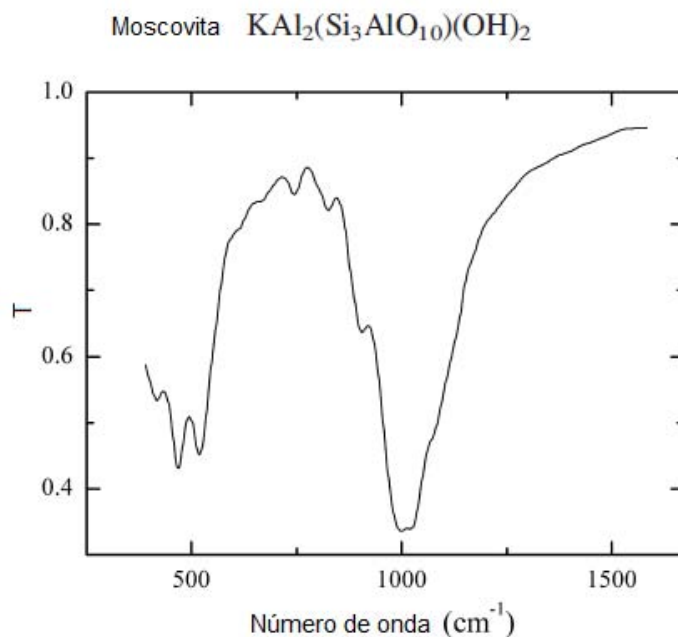


Fig. 32. Espectro de infrarrojo de la moscovita: Números de onda ( $cm^{-1}$ ): 1103, 1039, 906, 744, 660, 583, 547, 474. <sup>[89]</sup>

Por su parte, en el grupo de los tectosilicatos se observa la presencia de un armazón tridimensional de tetraedros  $SiO_4$  enlazados. Esta estructura posee fuertes enlaces ya que todos los iones oxígeno de cada tetraedro están compartidos con los tetraedros vecinos. El cuarzo es un mineral de este tipo, cuya composición constante es Si 46.7%, O 53.3%. El cuarzo es de gran importancia porque las rocas y minerales conformados mayoritariamente por él constituyen un enorme porcentaje de artefactos líticos. El cuarzo es uno de los minerales más estables en condiciones sedimentarias y en el ambiente de la superficie terrestre <sup>[4]</sup>. El grupo de los feldespatos, en el cual está clasificada la amazonita (microlina verde), también pertenece a los tectosilicatos. Dicho mineral muestra una red infinita de  $SiO_4$ , así como de tetraedros  $AlO_4$ . Presenta una incorporación concomitante de  $Na^+$  (o de iones  $K^+$  o  $Ca^{2+}$ ) en los huecos disponibles. La amazonita es polimórfica, posee geometría triclinica y su fórmula es  $K(AlSi_3O_8)$  donde  $K_2O$  16.9%,  $Al_2O_3$  18.4% y  $SiO_2$  64.7%. La microlina, característica de rocas y pegmatitas profundas, es uno de los principales componentes de las rocas ígneas como

granitos y sienitas, que en su proceso de formación se enfriaron lentamente y estaban situadas a una profundidad considerable.

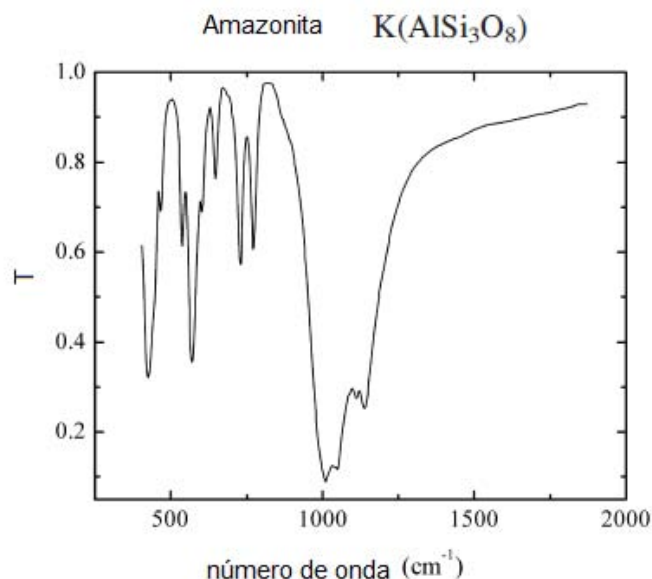


Fig. 33. Espectro de infrarrojo de la amazonita: Números de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1143, 1051, 1011, 760, 717, 648, 604, 590, 535, 445, 428. <sup>[89]</sup>

Los espectros de infrarrojo de aluminosilicatos  $[(\text{Al},\text{Si})\text{O}_2]_n$  exhiben vibraciones Al-O entre 750–490  $\text{cm}^{-1}$  y vibraciones Si-O muy variadas, que pueden observarse en la tabla a continuación:

Tabla 3. Variaciones vibracionales y de intensidad. <sup>[91]</sup>

Grupo funcional	Región		Intensidad
	$\text{cm}^{-1}$	$\mu\text{m}$	IR
Silicato $\text{SiO}_3^{2-}$	1100–900	9.09–11.11	fuerte
	~1165	~8.58	medio
	1030–960	9.71–10.42	fuerte
	790–750	12.66–13.33	débil
	500–450	20.00–22.22	fuerte
$\text{SiO}_4^{4-}$ , Ortosilicato	1180–860	8.47–11.63	fuerte
	540–470	18.52–21.28	fuerte
Metasilicato	750–730	13.33–13.70	débil
	470–460	21.28–21.74	fuerte
Al-O	750–490	13.33–20.41	fuerte

El dióxido de silicio amorfo produce en un espectro de infrarrojo una intensa banda de estiramiento Si-O cerca de 1050  $\text{cm}^{-1}$ . Las vibraciones de flexión del enlace Si-O se observan debajo de 600  $\text{cm}^{-1}$ . El cuarzo también muestra esta banda de absorción primaria, pero también



un doblete característico cerca de los  $790\text{ cm}^{-1}$ . Ya que los silicatos tienen una estructura de red cristalina perfectamente ordenada, es visible en los espectros de IR una bien definida banda de absorción en  $1200\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ . Algunos silicatos con estructuras en capas tienen esta misma banda separada en varios picos, ya que algunos de los enlaces Si-O vibran en plano con las capas y otros de manera perpendicular <sup>[90]</sup>.

El cuarzo, cuya fórmula es  $\text{—(SiO}_2\text{)}_\infty\text{—}$ , es un polímero tridimensional cuyos espectros típicos de infrarrojo se muestran a continuación (para un alfa-cuarzo, en sistema cristalino trigonal).

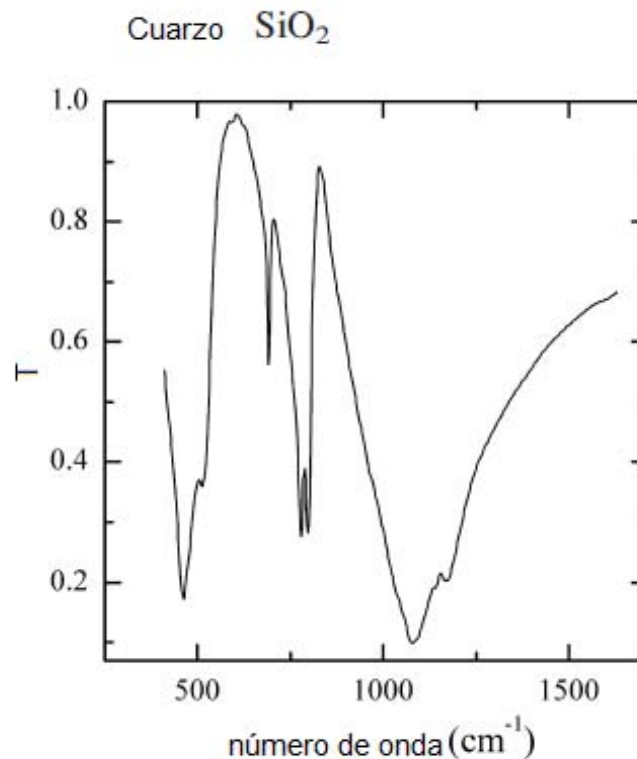


Fig. 34. Espectro de infrarrojo del cuarzo: Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ); 1170, 1104, 798, 694, 552, 459. <sup>[89]</sup>

#### *Piedras verdes en Mesoamérica*

Los habitantes de Mesoamérica utilizaban una amplia gama de minerales y rocas como herramientas y también con fines ornamentales: óxidos metálicos como magnetita, hematita e ilmenita para la fabricación de espejos ceremoniales o piedras verdes como jadeíta, serpentinita y turquesa para la elaboración de máscaras, figurillas y demás objetos rituales. Se ha observado que, para los antiguos mesoamericanos, eran muy importantes las propiedades superficiales como el color y la reflectancia.

La producción, intercambio y consumo de piedras verdes representaba una importante dinámica social en la época prehispánica, como lo demuestran su presencia en ofrendas olmecas en el sitio de Cantón Corralito, Chiapas, o su frecuente uso en el sitio olmeca de El Manatí <sup>[93]</sup>. Los objetos de jadeíta más antiguos, tallados y trabajados, se tratan de hachas y otras herramientas de la civilización olmeca, que datan del 1200-1000 a.C. <sup>[94]</sup>. También, se ha encontrado que habitantes de comunidades de los actuales Veracruz y Tabasco utilizaban jade azul y serpentinita.

Es importante considerar y estudiar, en el afán de comprender las interacciones entre diferentes regiones y comunidades prehispánicas, una amplia gama de piedras verdes y sus propiedades. Estudios más a fondo sobre este tema han permitido concluir que algunas piedras verdes eran utilizadas como moneda de cambio generalizada, en tanto que otras representaban objetos sumamente valiosos que se heredaban de generación a generación y significaban un importante elemento de identidad. Su aspecto era de gran relevancia, y su color y su resistencia eran algunas de las propiedades determinantes para evaluar su calidad. Es de notar la importancia destinada por las comunidades prehispánicas a la distinción y clasificación de unas piedras verdes de otras, para darles diferentes usos. A manera de ejemplo, en sitios olmecas de la zona del Golfo, 30% de las piedras estudiadas corresponden a rocas metamórficas intrusivas y a rocas ígneas intrusivas y extrusivas, en tanto que el 70% restante corresponden a la llamada jadeíta azul <sup>[95]</sup>.

El jade fue particularmente relevante en el periodo clásico mesoamericano. Se utilizó extensivamente en todas las regiones, y sobre todo en la áreas centrales de México, en Oaxaca y en la región maya. En el altiplano mexicano, se colocaban cuentas de jade en la boca de cadáveres como una ofrenda o como un símbolo de la vida. En las tumbas de los gobernantes mayas más influyentes, es notable la presencia de máscaras y collares de jade <sup>[96]</sup> <sup>[97]</sup>.

Cuando los exploradores españoles llegaron a la costa de México en el siglo XVI, hallaron que los habitantes de la región utilizaban una piedra verde en figurillas y ornamentos. La civilización azteca estimaba mucho esta piedra, a la que llamaban *chalchihuitl*; asociaban a ella propiedades medicinales y sus gobernantes la demandaban a sus vasallos como tributo, como por ejemplo, el tributo de jadeíta que los palencanos demandaban a la ciudad de Pomoná. Los primeros cronistas, impresionados por el vívido color verde y el gran valor que le daban los nativos, se refirieron a la piedra como esmeralda. Esto no es de sorprender, ya que no tenían experiencia previa con este tipo de piedras y la cualidad superior de las esmeraldas que tomaron de los incas y las minas colombianas aún era desconocida para ellos.

Fray Bernardino de Sahagún llamó esmeralda a esta piedra en 1530 en su *Historia general de las cosas de la Nueva España*, y ese nombre fue respetado por otros historiadores y cronistas como Pedro Mártir, López de Gomara, Torquemada, Herrera y Tezozómoc, entre otros. Este último indicó que esta “esmeralda” correspondía a la piedra llamada chalchihuitl, y en sus obras se pueden hallar textos que hacen referencia a ella, por ejemplo: “*esmeraldas y muchos otros tipos de chalchihuites*”, “*esmeraldas y otros chalchihuites*”. Molina, en su “Diccionario mexicano”, define chalchihuitl como esmeralda sin pulir, y a la esmeralda le asocia el término *quetzaliztli*. Por su parte, Herrera complementa la importancia del jade explicando que los tlaxcaltecas se referían a Hernán Cortés como Chalchihuitl: “*que equivale a decir Capitán de Gran Valor, porque el chalchihuitl es del color de la esmeralda, y la esmeralda es altamente valorada entre los nativos*”.

Muchos artefactos de jade fueron llevados a Europa, donde se vendían a precios exorbitantes. El médico Nicolás Monardes llamó por primera vez a este mineral *piedra de yjada*, en sus trabajos sobre las medicinas del Nuevo Mundo (de 1539) y, años después, traducido al francés recibió el nombre de  *Pierre de ejade*, o simplemente *jade*.

A principios del siglo XVII, una piedra de características similares al jade llegó a Europa, proveniente de Persia, India y China. Fue analizada por Damour en 1846 <sup>[102]</sup> y clasificada como una forma de la tremolita, o jade nefrítico. Años después, en 1863, descubrió una segunda forma mineralógica de esta piedra, un aluminosilicato de sodio, a la que llamó jadeíta. En 1881 encontró que los objetos de jade provenientes de México correspondían a la jadeíta. Muchos debates surgieron sobre el origen de estas piedras verdes, pero se reconoce actualmente que, etimológicamente e históricamente, la jadeíta es sobre todo una piedra americana, aunque existen yacimientos en el sur de Asia.

Un estudio sobre el jade mesoamericano <sup>[98-103]</sup>, demostró que todo el material estudiado correspondía al carácter mineralógico de la jadeíta. No se encontró nefrita en las muestras analizadas. Los resultados de la composición de cinco muestras de jadeíta de dicho estudio se presentan en la tabla 4.

La jadeíta era valorada por encima de todas las demás piedras verdes en Mesoamérica. En su estado puro, dicho mineral presenta una coloración blanca, pero la presencia de hierro o cromo es la responsable de su tono verde. Para la civilización azteca, la jadeíta era denominada *chalchihuitl*, en tanto que la civilización maya se refería a ella como *ya'axil tun*. En la lengua maya, *yax* no sólo se refiere al color verde, sino también tiene la connotación de “precioso” y “primero”, de donde se puede inferir la importancia de este material <sup>[99]</sup>.

Tabla 4. Composición de piezas de jadeíta (% peso).

	1	2	3	4	5
SiO <sub>2</sub>	59.51	59.35	58.21	58.12	58.26
TiO <sub>2</sub>	0.01	0.18	0.04	0.31	0.04
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24.31	22.18	23.72	20.32	22.23
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.01		n.d.	0.01	none
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.35	1.15	0.91	2.49	0.71
FeO	0.03	0.32	0.24	0.77	0.21
MnO	0.01	0.01	0.04	0.07	0.03
MgO	0.58	1.77	1.20	2.16	2.18
CaO	0.77	2.57	1.79	3.13	3.72
Na <sub>2</sub> O	14.37	12.20	13.07	12.43	11.91
K <sub>2</sub> O	0.02	0.20	0.18	0.10	0.40
H <sub>2</sub> O	0.06	0.20	0.46	0.16	0.44
	100.03	100.15	99.86	100.07	100.13

La jadeíta es un aluminosilicato de sodio que pertenece al grupo de los piroxenos, cuya composición química es Na(Al,Fe)Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, posee una dureza de 6 a 7 en la escala de Mohs y su color va del verde claro al verde oscuro, pero también puede tener un tono blanquecino si únicamente cuenta con la presencia del ión Fe<sup>3+</sup> o una tonalidad negra si la mitad del hierro contenido en el mineral está en forma de ión Fe<sup>2+</sup>. Los óxidos de hierro en su estructura pueden dotarla de una coloración café, rojiza, naranja o incluso amarilla. El Valle de Motagua, en Guatemala, ha sido establecido como la única fuente de jadeíta en la América Precolombina [4].

Las rocas inmediatamente asociadas con la jadeíta en la zona de Motagua, Guatemala, incluyen las siguientes composiciones [100]. Aquellos que están en paréntesis están presentes en una cantidad menor a 1%.

- 1) Albita – actinolita – (cuarzo) – (esfeno)
- 2) Albita – mica blanca – (cuarzo)
- 3) Dolomita – calcedonia – cuarzo
- 4) Albita – cuarzo – anfíbol verde-azul – (apatita) – (esfeno)
- 5) Cuarzo – albita – mica – actinolita – (rutilo) – (clinozoisita)

### Origen del jade del Valle Medio del Motagua

El Valle Medio del Motagua, localizado en la parte centro-oriental de Guatemala, incluye al valle del río Motagua y las actuales comunidades de Paloamontonado y Río Hondo. Constituye la única área de fuente de jadeíta identificada en todo Mesoamérica.

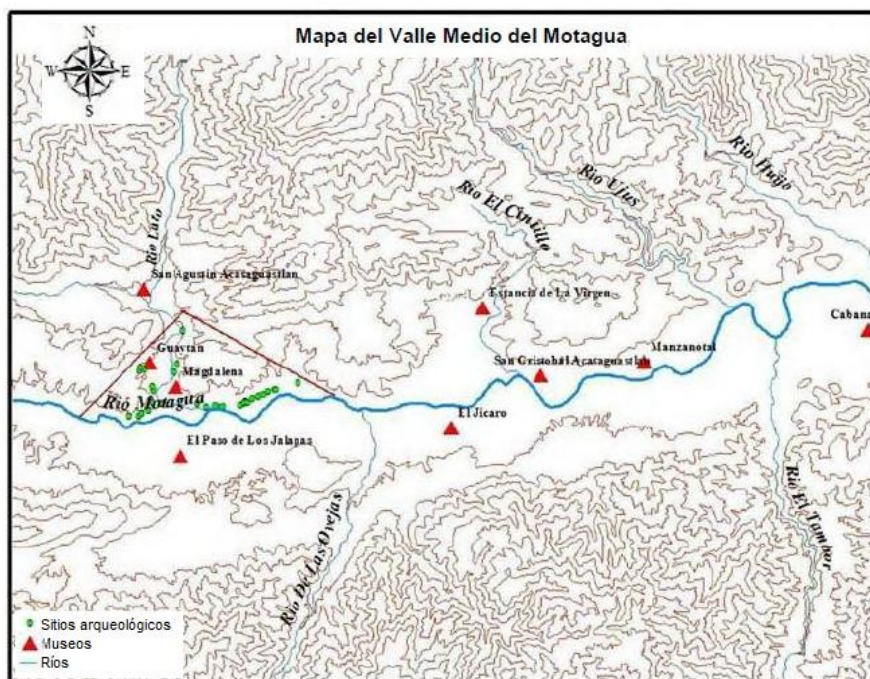


Fig. 35. Mapa del Valle de Motagua <sup>[109]</sup>.

El jade es una roca metamórfica que comprende a la nefrita y a la jadeíta. El metamorfismo se produce cuando una roca se transforma a partir de otras rocas, en un proceso muy lento que puede durar millones de años y debido a factores como un aumento en la temperatura, un aumento en la presión, o un aumento combinado de estos dos. Tanto la presión como la temperatura aumentan con la profundidad. Las transformaciones se producen en estado sólido, originándose así nuevos minerales. Según las causas del aumento de la temperatura y/o presión, se pueden definir los siguientes tipos de metamorfismo: regional (se origina en zonas de colisión y convergencia de placas); de contacto (en las zonas circundantes de un magma); de fondo oceánico (se origina por la introducción de agua marina en las zonas de dorsal, al cambiar químicamente las rocas por las que circula); y de impacto (en las zonas que rodean impactos meteoríticos).

El origen de la nefrita se debe a procesos de metamorfismo regional de baja presión o por contacto, en tanto que la jadeíta se forma a partir de procesos de metamorfismo regional de

alta presión. La nefrita presenta cristales fibrosos, mientras que la jadeíta está formada por cristales granulares <sup>[101]</sup>.

Se concluye entonces que el origen de estas piedras verdes en la Tierra se debe a colisiones entre placas tectónicas. Por tal motivo, la ubicación del Valle Medio del Motagua cobra gran relevancia para la explicación del origen de esta piedra verde en Mesoamérica, ya que se encuentra sobre la falla de Motagua <sup>[104]</sup>. La falla de Motagua, de tipo transformante y formada a lo largo de una zona de sutura hace aproximadamente 70 millones de años (se cree que hace 120 millones de años, en el Cretácico medio, constituía un límite de subducción), cruza por Guatemala y Belice, siguiendo el curso del río Motagua. Se trata de una falla activa, cuya tasa de desplazamiento es cercana a 13 mm por año <sup>[106]</sup>.

Adicionalmente, aun cuando una variedad de rocas contienen pequeñas cantidades de jadeíta, para calificar como jade, una muestra debe contener 90% de jadeíta. Por tal motivo, el jade es muy raro, y aparte del Motagua, sólo se conocen algunas localidades donde puede ser encontrado: Japón, la zona norte de Burma, o el noroeste y el centro-sur de Rusia.

Los minerales clave del Valle de Motagua que son fuente de jade son la jadeíta, albita, mica blanca y titanita. El jade y muchas otras rocas contienen algunos o todos estos minerales en diferentes proporciones. En diversas ocasiones se ha reportado que la zona del Motagua es la única donde se ha encontrado jade; esto lleva a cuestionarse, en términos arqueológicos e históricos, las formas en que se dio la amplia distribución de piedras verdes en Mesoamérica. Particularmente llama la atención que en sitios olmecas y en muestras de artefactos costarricenses, la mayor parte de las piezas analizadas muestren una composición de jades verde-azules; mientras que en zonas mayas predomine otro tipo de jade, el llamado *verde Chichén*. ¿Cada cultura operó sus propios yacimientos por cientos de años para obtener su variedad específica? Esto sugeriría que cada grupo debía defender su fuente de piedras verdes. ¿O simplemente algún extractor local en la zona de Guatemala les proveía el jade mediante el comercio? Cabe destacar que el Valle Medio del Motagua no constituye el ambiente más hospitalario, por lo que los talleres donde se trabajó el jade estaban situados lejos de él, a excepción quizá del sitio de Guaytán Castillo, aproximadamente a 10 kilómetros de la principal fuente de jade en el valle. Las ciudades más representativas de la zona, Kaminaljuyu y Copán (en la frontera con Honduras), no están geográficamente tan cerca y difícilmente hubieran podido controlar el acceso. Por todo ello, también existe la teoría de que

el valle era tratado como un lugar sagrado, sin ocupación ni defensa, al cual acudían peregrinos de diferentes culturas para recolectar el jade y llevarlo a sus respectivos hogares.

Aunque la obsidiana no se trata de una piedra verde, se menciona brevemente en este apartado puesto que en algunos materiales arqueológicos se observa su presencia para la elaboración de objetos; por ejemplo, en los ojos en algunas máscaras. La obsidiana es un vidrio volcánico natural que se encuentra en depósitos alrededor de volcanes jóvenes, tiene un muy bajo contenido de agua y un alto contenido de dióxido de silicio, por lo que el material es típicamente de aspecto vítreo y de grano muy fino. El material fundido a partir del cual se generan estas rocas es tan viscoso que automáticamente se impide el crecimiento de cristales y rocas no cristalinas se forman frecuentemente durante el enfriamiento rápido del material. Por su característica de presentar fracturas concoideas, la obsidiana ha sido empleada desde tiempos prehistóricos en la elaboración de objetos filosos y puntiagudos.

## CONTEXTO ARQUEOLÓGICO: TEMPLOS DE PALENQUE

La ciudad de Palenque se encuentra establecida sobre las laderas bajas de la Sierra de Don Juan, al norte de Chiapas y está localizada en el límite noroccidental de la zona maya. En el lugar existen manantiales que forman ríos los cuales originaron el nombre de “*Lakamha*”, que significa *Lugar de las grandes aguas*. Esta urbe, construida con una elaborada arquitectura y de gran estética, fue una de las ciudades mayas más emblemáticas, influyentes e importantes del periodo Clásico (200-900 d.C.), relacionándose con otras ciudades estado mediante alianzas políticas y grandes redes comerciales de intercambio <sup>[110]</sup>.

Palenque, durante los años 529-583 d.C., se fortaleció como la ciudad política dominante de la región. Los reinados de K'inich Janaahb Pakal (615-683 d.C) y su hijo K'inich Kan B'ahlam (684-702 d.C.) significaron una consolidación señorial, aportando un periodo de restauración en la arquitectura palencana <sup>[111]</sup>.

El sitio está conformado por más de 1500 estructuras arquitectónicas, entre ellas: el Grupo de los Murciélagos, el Grupo I-II, el Grupo Norte, el Juego de Pelota, la Plaza del Sol, los templos de las Inscripciones, del Sol, de la Cruz, de la Cruz Foliada, de la Calavera, de la Reina Roja (XIII), XI, XVIII y XVIII-A, entre muchos otros más.

Para este proyecto son de especial importancia los templos XVIII, XVIII-A, de la Cruz y de la Calavera, ya que en ellos fueron hallados los materiales analizados, por lo que se les otorga particular atención.

Se ha comprobado que algunas de las edificaciones de Palenque fueron erguidas a partir de basamentos previos, confirmando periodos de reconstrucción y renovación de los templos palencanos, como por ejemplo el grupo de las Cruces, de la gran Plaza y los templos del Acrópolis sur XVIII y XVIII-A.

Los templos XVIII y XVIII-A fueron edificados en la Acrópolis Sur sobre los basamentos de edificios pertenecientes al periodo Clásico temprano que, desde ese entonces, representaba una zona ceremonial de Palenque de gran importancia. Probablemente desde el reinado de Pakal el Grande comenzó su reconstrucción; sin embargo, a su muerte, su sucesor K'inich kan Bahlam fue quien continuó las construcciones en paralelo al proyecto situado al este del arroyo



Otolúm, el Grupo de las Cruces, escenario de las celebraciones religiosas de la ciudad, compuesto por los Templos de la Cruz foliada, del Sol y de la Cruz <sup>[112]</sup>. Estos templos constituyen el ámbito ceremonial más importante de la ciudad, y estaban destinados a la Tríada de Palenque, los dioses GI, GII y GIII.

Las remodelaciones arquitectónicas de los templos mencionados continuaron durante los años 600-900 d.C. (Clásico tardío). Es de particular relevancia la remodelación de la Acrópolis sur, llevada a cabo durante el señorío de K'inich Akal Mo Nahb <sup>[113]</sup>.

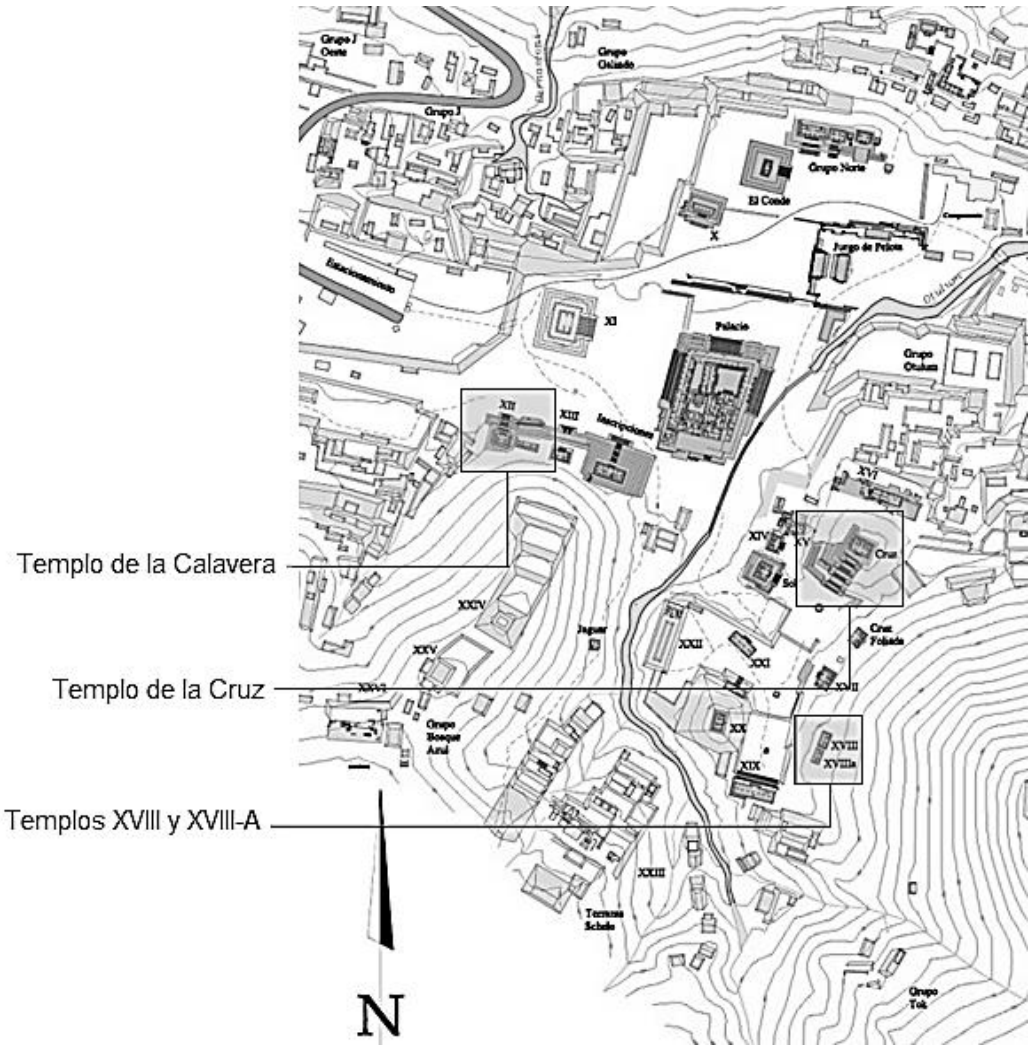


Fig. 36. Mapa de la Ciudad de Palenque con la localización de los templos estudiados <sup>[114]</sup>.

### *Templo XVIII-A*

La mayoría de los edificios de la Acrópolis Sur son resultado de varias etapas constructivas, donde la más antigua (hallada hasta ahora) corresponde precisamente a una tumba ubicada en el Templo XVIII-A. Dicho templo, arquitectónicamente parecido al XVIII, fue excavado por Enrique Berlin, bajo la dirección de Alberto Ruz en 1956. Durante las excavaciones, se encontraron tres tumbas.

La tumba uno, localizada al centro del pórtico y de la tumba dos hacia el lado sur. La primera se encontró abierta, con algunos objetos de la ofrenda funeraria y con escasos restos óseos, en tanto la tumba dos se descubrió intacta, encontrándose el material de ofrenda en su sitio original pero también con escasos restos óseos <sup>[116]</sup>. Dentro de la tumba dos se hallaron diferentes artefactos de piedra verde, pirita, obsidiana, concha y dos vasijas de barro, siendo estas últimas las que permitieron su fechamiento, correspondiente a la fase cerámica de Otulúm (600-700 d.C), al inicio del período Clásico tardío en Palenque.

En 1957 se descubrió en el mismo edificio, una cámara abovedada de varios metros de profundidad dentro de una subestructura perteneciente a una construcción previa, a la que se le llamó tumba Tres <sup>[117]</sup>. En ella se encontraron restos óseos de dos individuos, el principal, seguramente se trató de un gobernante, ya que estaba cubierto con cinabrio. La ofrenda que se halló junto al gobernante contaba con una máscara de piedra verde con incrustaciones de concha, cuentas y orejeras de piedra verde, pendientes de piedra <sup>[118]</sup>, así como piezas de barro rojo que se fecharon durante el periodo Clásico temprano en la fase de Motiepa (300-450 d.C.). Los restos óseos humanos analizados fueron datados en el periodo 250-450 d.C.

Por otra parte, en la ofrenda del Santuario, que se halló debajo del primer piso del templo, se encontraron un vaso de barro y una cabecita de piedra verde, siendo imposible hasta el momento establecer la temporalidad de los artefactos hallados.

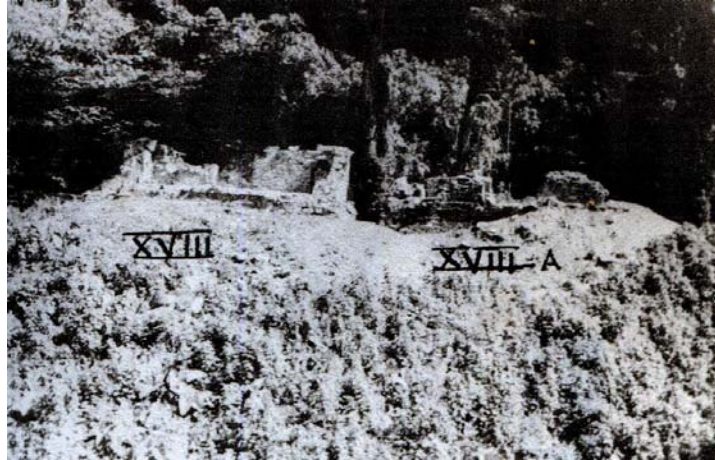


Fig. 37. Fotografía de los Templos XVIII y XVIII-A

### *Templo de la Cruz*

El templo forma parte de un conjunto arquitectónico conocido como Grupo de las Cruces junto con el Templo del Sol y de la Cruz Foliada. Está ubicado al este del Templo de las Inscripciones, en una plaza elevada. El templo, casi cuadrado, presenta una fachada decorada con ornamentación de estuco. En el fondo del santuario se observan relieves de piedra con escenas rituales y mitológicas esculpidos.

En un sepulcro hallado en este templo (tumba 5), se encontró una pieza de cerámica fechada en la fase de Otulúm (600-700 d.C.); sin embargo, cuenta con decoración pertinente al clásico temprano, por lo que puede considerarse del inicio de Otulúm <sup>[119]</sup>.



Fig. 38. Fotografía del Templo de la Cruz.

### *Templo de la Calavera*

Un relieve de estuco con la representación de una calavera le da nombre a este edificio. Se conoce también como Templo XII. Está construido en la cima de la plataforma de las Inscripciones, que además soporta al Templo de las Inscripciones y a los templos XII-A y XIII. Acompañando al personaje enterrado y exhumado en la subestructura de este templo se hallaron aproximadamente setecientas piezas de piedras verdes y algunas más de obsidiana y concha. Al no hallarse insignias tales como una máscara y una diadema, símbolos de poder y autoridad, de lo que se infiere que no se trataba de un gobernante, sino de algún miembro de la alta nobleza <sup>[120]</sup>.

A pesar de que en este templo no se encontraron artefactos que puedan datarse, una pieza lítica hallada dentro, cuenta con una inscripción con la fecha 697 d.C. Sin embargo, al encontrarse la tumba dentro de una subestructura de la edificación llamada Templo Oscuro, es probable que ésta haya sido de una época más temprana pero debido a reingresos posteriores existe la posibilidad de que se mezclaran artefactos de diferentes temporalidades <sup>[121]</sup>.



Fig. 40. Fotografías del Templo de la Calavera.

### *Templo XVIII*

Se ubica al sur del Templo de la Cruz Foliada, y está contiguo al XVIII-A, conformando de esta manera un pequeño conjunto de templos semejantes. En 1925, fueron hallados jeroglíficos de estuco adheridos al muro del santuario. Se descubrieron también dos lápidas de gran tamaño que adornaban las jambas del templo <sup>[115]</sup>.

En 1954, Cesar Saenz realizó las excavaciones del Templo XVIII, en donde se descubrieron tres tumbas alineadas en el eje longitudinal del templo. La tumba uno se descubrió abierta y profanada. Se identificó cinabrio dentro de ella, lo cual hace suponer que la tumba albergó a una persona importante en la Ciudad.

Por otro lado, las tumbas Dos y Tres se descubrieron selladas e intactas; el fechamiento de los materiales corresponde del 600 al 850 d.C. En ellas se encontraron muy escasos restos humanos, limitados a algunas piezas óseas y otras dentarias. Sin embargo, en las tumbas selladas había varios objetos característicos de una ofrenda funeraria: en conjunto de más de un centenar de piezas de piedras verdes, en forma de cuentas, orejeras, placas grabadas y lisas. Asimismo, se hallaron perlas muy deterioradas y fragmentos de concha con inscripciones [115].



Fig. 39. Templo XVIII, tumba Dos abierta y tumba Tres sellada

## METODOLOGIA

El análisis de las piezas de lítica de los ajuares reales mayas de los templos de la Cruz, la Calavera, XVIII y XVIII-A, se llevó a cabo en la Ciudad de Palenque, Chiapas, por lo que toda la instrumentación portátil no destructiva se armó en el taller del museo del sitio arqueológico de Palenque.

El estudio *in situ* con las técnicas espectroscópicas de Infrarrojo, Raman, Fluorescencia de rayos X y Colorimetría, se realizó en paralelo debido a limitaciones de tiempo para los análisis (cinco días). Sin embargo, la información se ordenó en este documento de la siguiente manera:

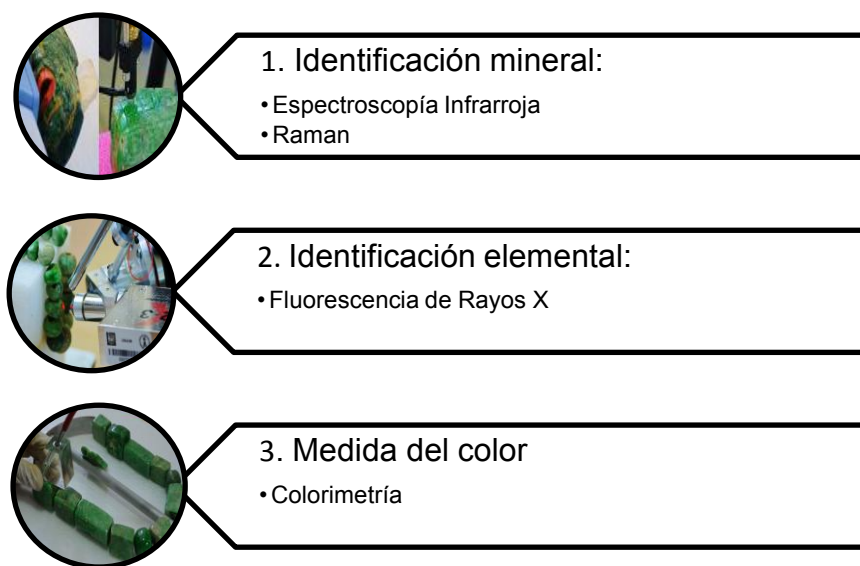


Fig. 41. Representación del orden de análisis de las piezas arqueológicas.

Con la ayuda de la información que proporcionan estas técnicas, se logró realizar una caracterización certera de la lítica verde que integran los ajuares reales mayas de los templos seleccionados.

## CONDICIONES DE ESTUDIO

- Espectroscopia Infrarroja

El equipo portátil utilizado para el desarrollo del proyecto fue un espectrómetro Alpha FTIR de Brucker Optics que produce un espectro de reflexión de bandas con un intervalo espectral de 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ . Adicionalmente, tiene una cámara controlada por el programa JC Capture, que permite capturar fotografías de la zona analizada con y sin luz. Los espectros obtenidos se visualizan mediante el software OPUS 7 y finalmente son procesados con el programa ORIGIN. En el estudio de lítica, se obtuvieron los espectros con 16 números de escaneos para minimizar el ruido de fondo del espectro. La región analizada es de 4 mm de diámetro a 1 cm de distancia del objeto.



Fig. 42. Equipo portátil de Espectroscopia Infrarroja utilizado en el estudio de lítica mesoamericana

- Raman

El Espectrómetro Raman Inspector Delta-Nu fue el instrumento utilizado en este proyecto. Cuenta con un láser de 785 nm (fuente de diodos). El instrumento tiene un rango espectral de 200-2000  $\text{cm}^{-1}$ . Su potencia máxima es de 120mW, y se trabajó con su resolución mínima de 15  $\text{cm}^{-1}$ . Adicionalmente, el espectrómetro está equipado con un microscopio removible con luz LED y con una cámara que permite fotografiar la región de análisis. El software NuScope es el encargado de obtener el espectro característico de los minerales, permitiendo elegir el tiempo de adquisición según se observe una menor fluorescencia. La región analizada es de 50  $\mu\text{m}$  de diámetro.

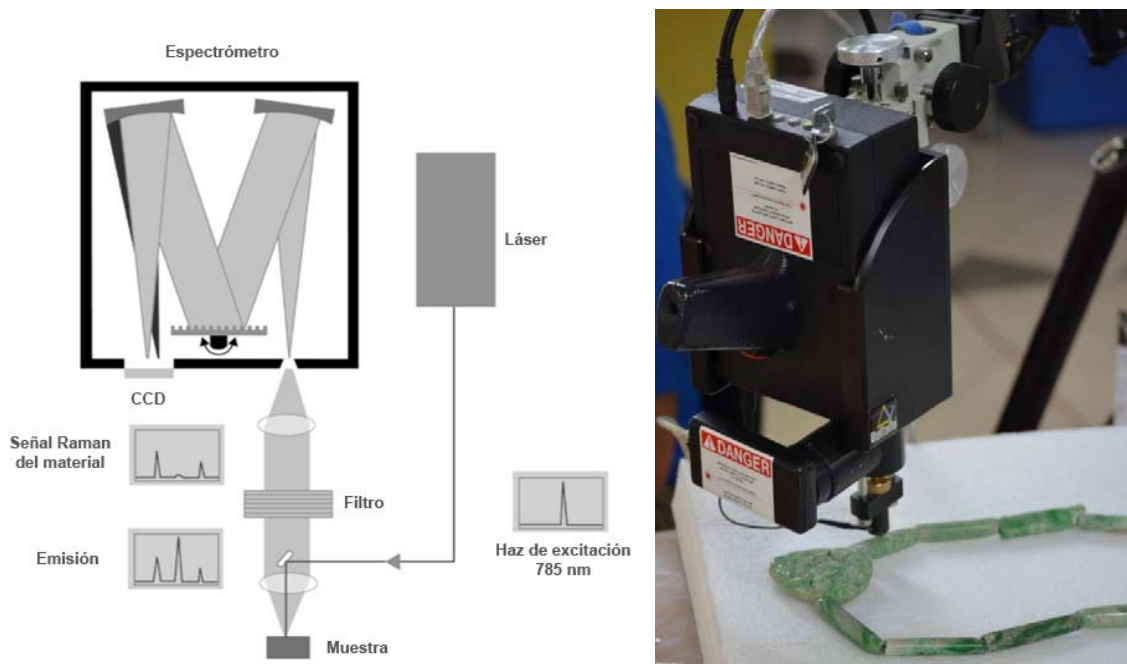


Fig. 43. Equipo portátil de Espectroscopia Raman utilizado en el análisis de lítica mesoamericana <sup>[124]</sup>.

- Fluorescencia de Rayos-X

Se utilizó el espectrómetro diseñado en el Instituto de Física de la UNAM, llamado SANDRA (Sistema de Análisis No Destructivo de Rayos X). Para el análisis *in situ* que se realizó en Palenque, se llevó el equipo de SANDRA I y SANDRA 2, que consta de un tubo de Rayos-X de molibdeno con ventana de berilio, detector Si-PIN y colimador de plomo. Durante el análisis, se enfocan dos láseres manualmente, con ayuda de una cámara que se encuentra acoplada al equipo, que fijan la región a analizar. Las condiciones de estudio que se efectuaron para analizar la lítica mesoamericana fueron 0.500 mA, 35 kV, con un tiempo de 90 segundos. La región analizada es de 1.5 mm de diámetro a 1 cm de distancia, sin contacto con la pieza.

El espectro es procesado por el programa Amptek PMCA y, posteriormente, se realiza el análisis cualitativo y semicuantitativo utilizando el programa AXIL para determinar las intensidades de las señales de los rayos X de los elementos detectados, estas se normalizan para cada pieza y se procesan estadísticamente. Finalmente los espectros obtenidos, son procesados por el programa ORIGIN.



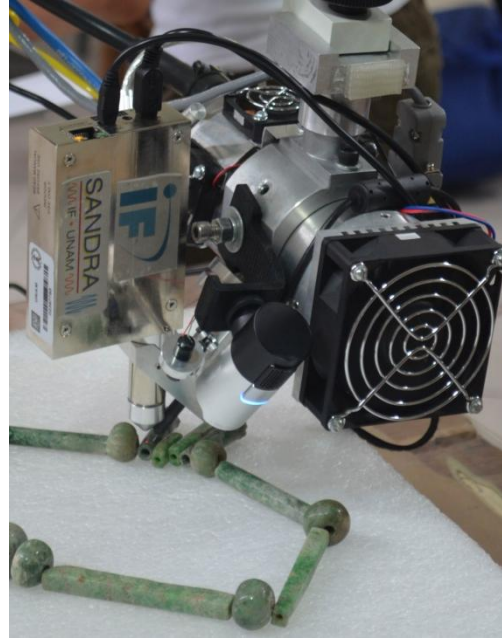
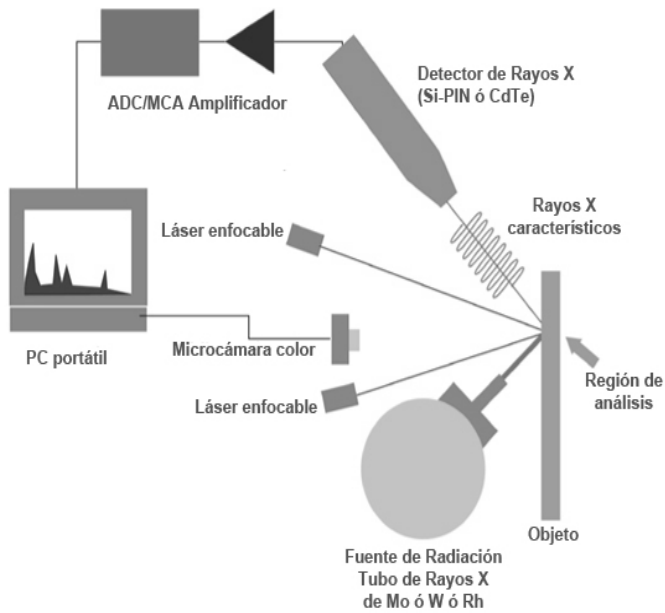


Fig. 44. Equipo portátil de Fluorescencia de Rayos X utilizado en el análisis de lítica mesoamericana <sup>[124]</sup>.

- Colorimetría

Para el análisis colorimétrico, se utilizó el espectrómetro Ocean Optics USB2000 con fibra óptica de intervalo espectral de 200-900 nm, con detector CCD (Dispositivo de Carga Acoplada, por sus siglas en inglés). Se tomaron tres mediciones por zona de análisis y al menos tres regiones de cada pieza. Los datos obtenidos ( $a^*$ ,  $b^*$ ) con el programa SpectraSuite se analizaron con el software ORIGIN.

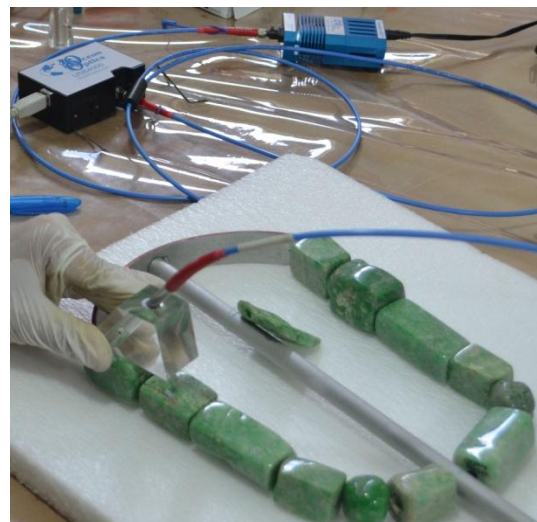
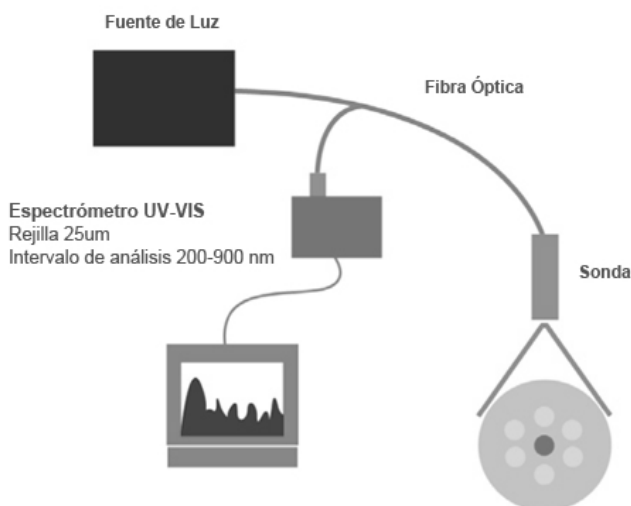


Fig. 45. Equipo portátil de Colorimetría utilizado en el análisis de lítica mesoamericana <sup>[124]</sup>.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos como parte del trabajo de investigación se presentan por templo, es decir, se desglosan los resultados de cada espectroscopia aplicada a las piezas líticas pertenecientes a un mismo templo. A continuación, se muestra una tabla que incluye el número de piezas por templo estudiadas, así como las técnicas que se emplearon en su estudio.

Tabla 5. Piezas estudiadas por templo con las diferentes técnicas espectroscópicas.

Pieza	IR	Raman	FRX	Colorimetría
Templo de la Calavera				
1344	•		•	•
1761	•	•	•	•
1762	•		•	•
1763	•	•	•	•
1764	•	•	•	•
Templo de la Cruz				
1410	•	•		•
1411	•	•	•	•
1412	•	•	•	•
1413-1424	•	•	•	•
Templo XVIII				
1765	•	•	•	•
2439	•		•	
2440	•	•	•	•
2441	•		•	
2442	•	•	•	
2443	•		•	
2933	•	•	•	•
2433	•	•	•	•
2671	•		•	
Templo XVIII-A				
1343	•		•	
1347	•	•	•	•
1348			•	

Cabe aclarar que no todas las piezas estudiadas durante la estancia en Palenque fueron analizadas mediante todas las técnicas espectroscópicas por limitaciones de tiempo. En esta sección no se muestran todos los análisis de los puntos estudiados, sino únicamente los específicamente indicados. En el caso de espectroscopia Raman, no todos los puntos analizados fueron claramente determinados por la fluorescencia que se producía, de manera que sólo en algunas piezas se pudo identificar al mineral correspondiente.

Los puntos mostrados en las fotografías de las piezas arqueológicas que se analizaron son puntos seleccionados según sus tonalidades verdes, dada la heterogeneidad de la muestra.

Los puntos de análisis representan una muestra de una determinada región en una pieza para la identificación del tipo de mineral en ella y su composición elemental.

### Identificación mineral

- Templo de la Calavera

En este templo se estudiaron 5 piezas diferentes: 1344, 1761, 1762, 1763 y 1764.

### Artefacto 1344

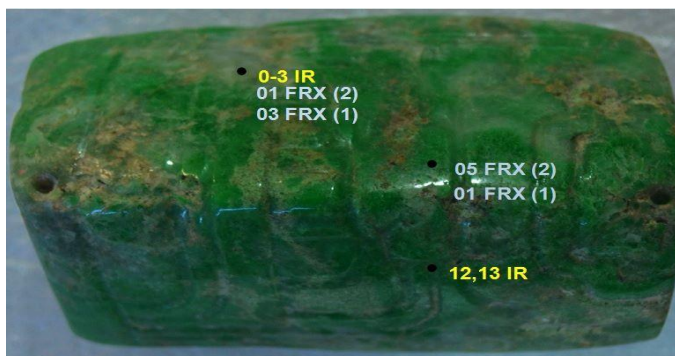


Fig. 46. Pieza 1344

Tabla 6. Puntos analizados

Espectroscopia	Puntos analizados
IR	8
Raman	7
FRX	7

- Espectroscopia Infrarroja

La figura 47 se refiere al espectro de infrarrojo de la pieza 1344 comparado con el espectro para la albita. El punto 0-3 IR indica que se llevó a cabo el análisis del mismo punto en 4 ocasiones (0, 1, 2, 3), cuyos resultados fueron promediados para obtener el espectro que se muestra en la figura 47. Cabe resaltar que este procedimiento de utilización de promedios se llevó a cabo para todas las piezas analizadas por infrarrojo. En el espectro mencionado se observan dos intensas bandas de absorción, cercanas a  $1000\text{ cm}^{-1}$  y  $1050\text{ cm}^{-1}$ , debidas a vibraciones de estiramiento del enlace Si-O. Las bandas cercanas a  $600\text{ cm}^{-1}$  y  $470\text{ cm}^{-1}$  se atribuyen a vibraciones de deformación del ángulo de enlace O-Si-O.

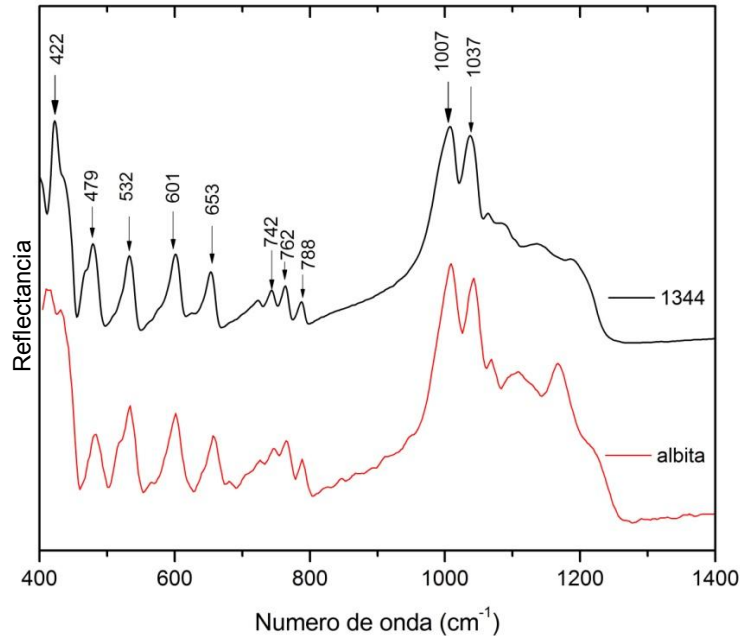


Fig. 47. Espectro Infrarrojo de reflexión del mineral albita del punto 0-3

Para los puntos 12 y 13, los análisis muestran un espectro como el que se incluye a continuación, muy similar al espectro de referencia de la jadeíta<sup>[126]</sup>. En él, se pueden apreciar bandas intensas en una región comprendida entre  $950\text{ cm}^{-1}$  y  $1100\text{ cm}^{-1}$ , correspondientes a varios modos de vibración de estiramiento Si-O, así como un grupo de bandas entre  $425$  y  $585\text{ cm}^{-1}$ , de las cuales algunas corresponden a vibraciones de deformación del ángulo Si-O-Si y vibraciones de enlaces Al-O. Una forma de identificar que el mineral estudiado corresponde a jadeíta y no a nefrita es que ésta última presenta en el espectro de IR dos señales cercanas a  $756$  y  $685\text{ cm}^{-1}$ , ausentes en el espectro para la jadeíta (fig. 48). Este hecho se correlaciona con el conocimiento que se tiene del Valle de Motagua como única fuente de jade, en forma de jadeíta, en Mesoamérica.

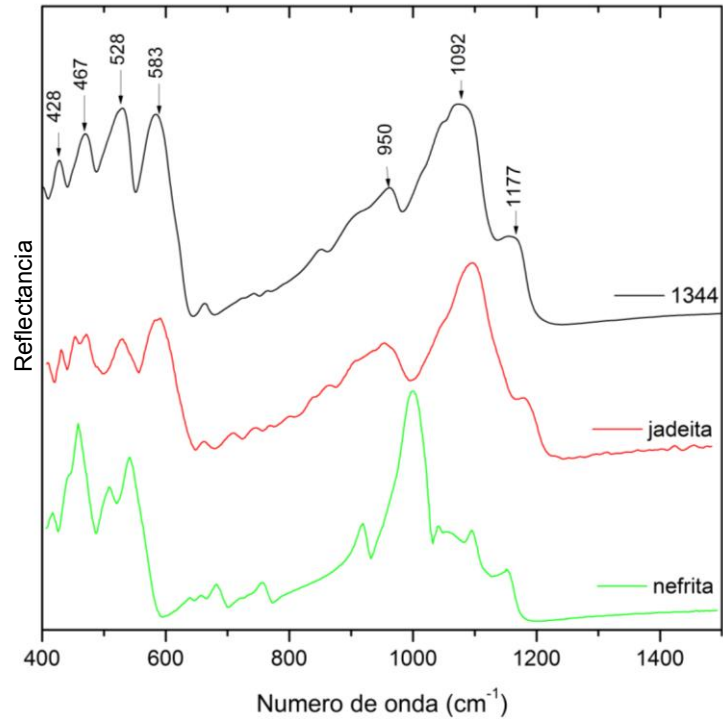


Fig. 48. Espectro Infrarrojo de reflexión del mineral jadeita del punto 12,13

Con el estudio realizado a partir de esta técnica espectroscópica, se identificó la presencia mayoritaria de jadeita con una menor proporción de albíta en algunas partes del objeto lítico, ya que de los ocho puntos analizados, se obtuvo con mayor frecuencia un espectro característico del primer mineral mencionado.

#### Artefacto 1761-1762



Fig. 49. Pieza 1761 y 1762.

Tabla 7. Puntos analizados de las piezas 1761 y 1762

	Espectroscopia	Puntos analizados		Espectroscopia	Puntos analizados
1761	IR	35	1762	IR	6
	Raman	21		Raman	2
	FRX	42		FRX	4

▪ Espectroscopia Infrarroja

La pieza 1761 corresponde a las diversas cuentas del collar, en tanto que la pieza 1762 es únicamente el dije. El collar, en general, está constituido mayoritariamente por jadeíta, como se observa de los espectros IR analizados, ya que se obtuvieron principalmente vibraciones características de jadeíta y, con ello, espectros similares al de referencia (fig. 50), aunque también se observó la presencia de albíta en uno de las cuentas, marcada en la figura 49 con los puntos 40-43 y cuyo espectro de IR se muestra en la fig. 51.

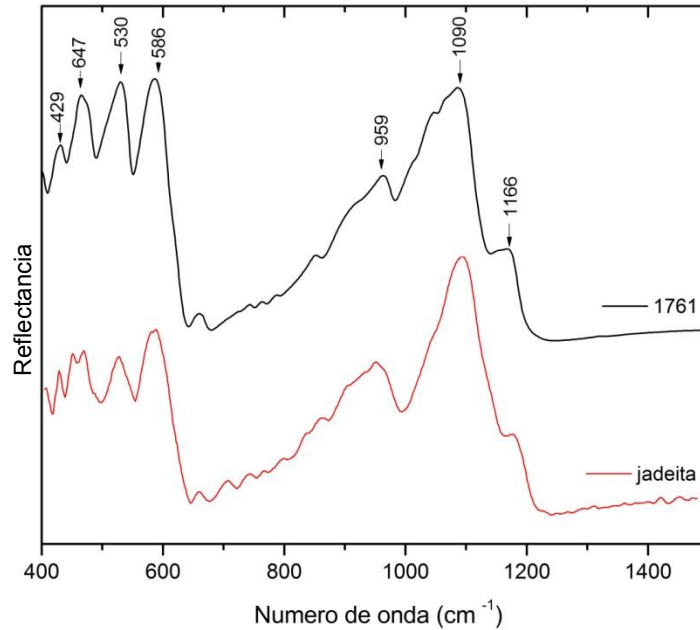


Fig. 50. Espectro Infrarrojo de reflexión del mineral jadeíta del punto 12-15

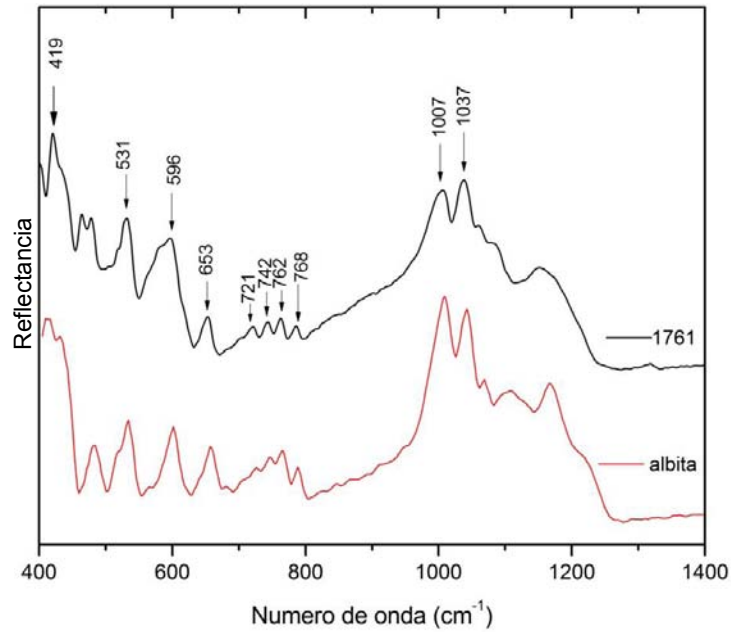


Fig. 51. Espectro Infrarrojo de reflexión del mineral albita del punto 40-43

En el dije únicamente se detectó la presencia de jadeíta, después de analizarlo en seis puntos diferentes. El espectro de infrarrojo de reflexión correspondiente se muestra en la fig. 52.

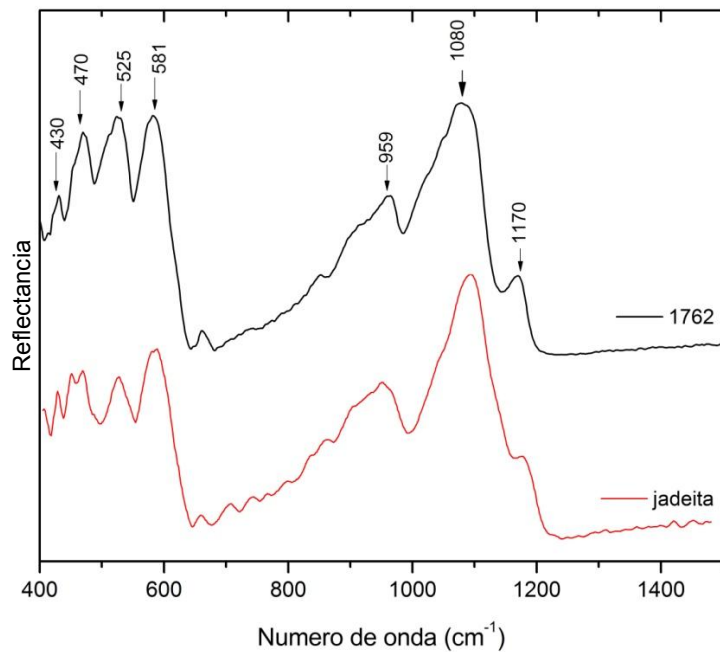


Fig. 52. Espectro Infrarrojo de reflexión del mineral jadeíta del punto 5-6

- Espectroscopia Raman

Algunas señales Raman características en espectros de jadeíta de referencia se presentan en  $292$  y  $328\text{ cm}^{-1}$ , que corresponden a vibraciones de estiramiento Na-O; en  $375\text{ cm}^{-1}$  se detectan las vibraciones del enlace Al-O; las vibraciones de flexión del enlace Si-O se aprecian en  $524$ ,  $700$  y  $779\text{ cm}^{-1}$ , en tanto que las vibraciones de estiramiento para Si-O se muestran en  $986$ ,  $992$  y  $1040\text{ cm}^{-1}$ .

En la figura 53, la señal en  $373\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración Al-O, así como las señales en  $700$  y  $1034\text{ cm}^{-1}$  referentes a vibraciones de flexión y estiramiento de Si-O, respectivamente, confirman la presencia de jadeíta en la pieza 1761. Otras señales no aparecen con tanta claridad debido a la fluorescencia producida por el material

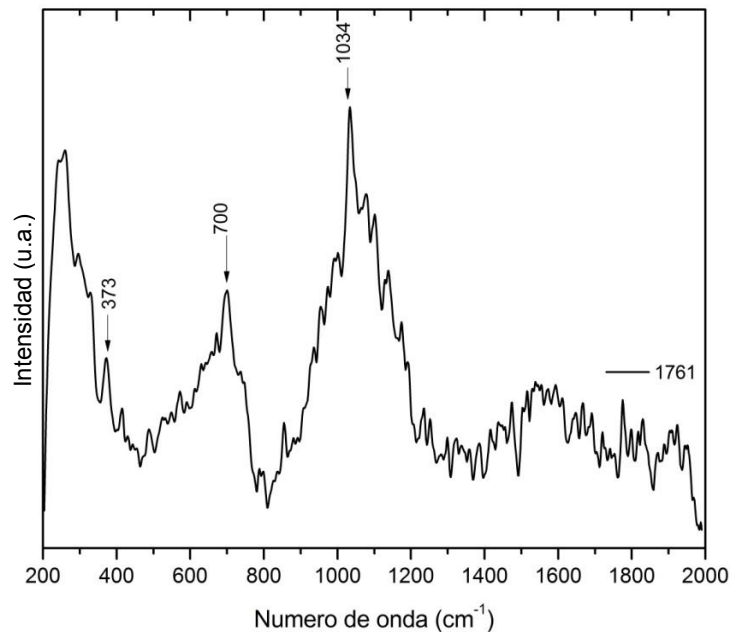


Fig. 53. Espectro Raman de la jadeíta identificada en el punto 130.



Artefacto 1763-1764

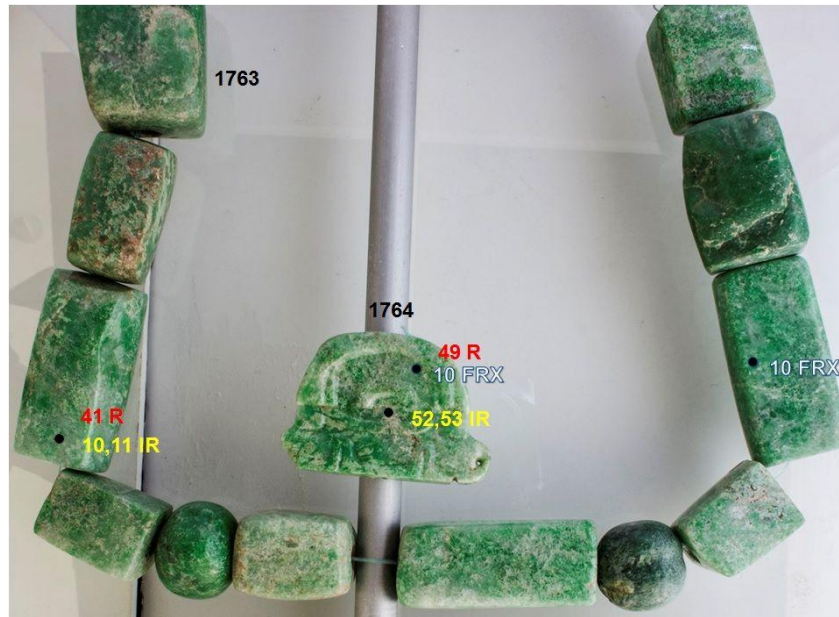


Fig. 54. Pieza 1763 y 1764

Tabla 8. Puntos analizados

Espectroscopia	Puntos analizados
IR	24
Raman	26
FRX	32

1763

Espectroscopia	Puntos analizados
IR	3
Raman	4
FRX	4

1764

▪ Espectroscopia Infrarroja

La pieza 1764 alude únicamente al dije, en tanto que la pieza 1763 está conformada por todas las cuentas situadas alrededor de él. A partir del estudio realizado con esta técnica espectroscópica, se identificó el mineral jadeíta como único mineral presente por su similitud con el espectro de referencia, en el dije así como en las cuentas que conforman el ornamento.

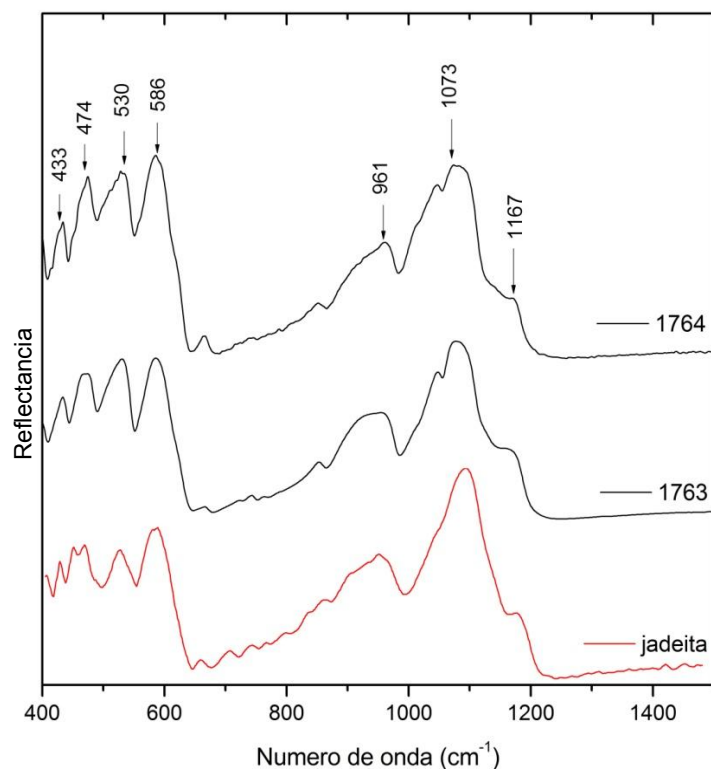


Fig. 55. Espectro Infrarrojo de reflexión del mineral jadeíta en las piezas 1763 y 1764

- Espectroscopia Raman

Como complemento al análisis por infrarrojo, a través de esta técnica se confirmó la presencia de jadeíta en los puntos 41 y 49 (uno correspondiente a una cuenta y el otro al dije). Las señales observadas en la figura 56, entre  $1037\text{ cm}^{-1}$  y  $1076\text{ cm}^{-1}$  corresponden a vibraciones Si-O de estiramiento y en  $698\text{ cm}^{-1}$  a vibraciones de flexión del mismo enlace. Se observa mayor definición en el espectro obtenido de la cuenta, e incluso señales más nítidas como la observable en  $377\text{ cm}^{-1}$  (vibración Al-O), que no se aprecia en el espectro del dije, debido a la presencia de ruido de fondo provocado por fluorescencia.

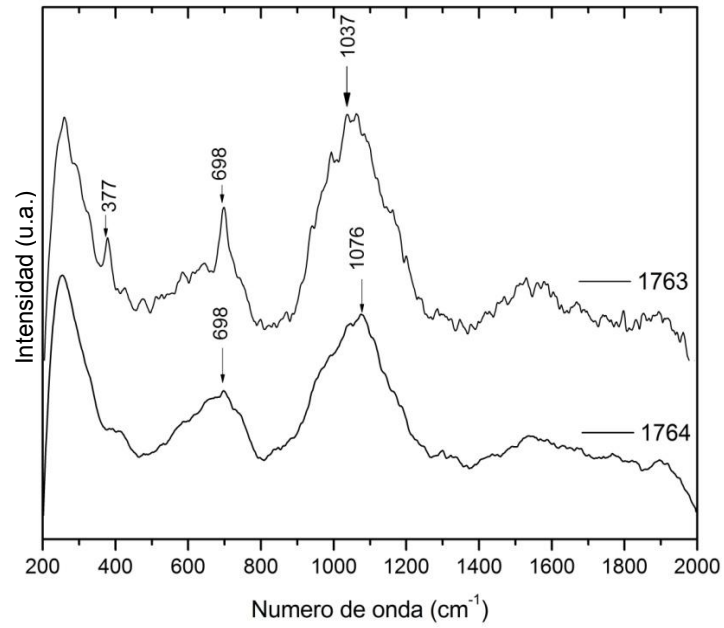


Fig. 56. Espectro Raman de la jadeíta identificada.

- Templo de la Cruz

En este templo se estudiaron 4 piezas: 1410, 1411, 1412 y una pechera que conforma la pieza 1413-1424.

Artefacto 1410



Fig. 57. Pieza 1410

Espectroscopia	Puntos analizados
IR	4
Raman	4
FRX	0

Tabla 9. Puntos analizados

- Espectroscopia Infrarroja

Se analizó mediante IR esta pieza en forma de aro. Los espectros obtenidos muestran un patrón similar al de la jadeíta; sin embargo, los números de onda obtenidos experimentalmente demuestran que el mineral identificado es onfacita, mineral asociado al jade.

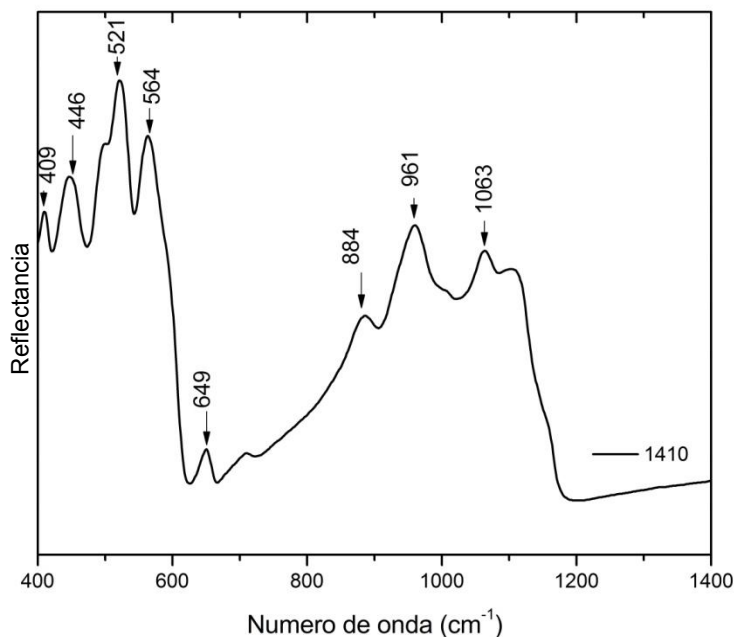


Fig. 58. Espectro Infrarrojo de reflexión del mineral onfacita

La referencia para la onfacita no se logró encontrar en las bases de datos que se han utilizado hasta el momento para comparar los espectros (e.g RRUFF, Ostrooumov). Sin embargo, en la figura 59 se muestra una gráfica encontrada en la literatura donde se comparan los espectros de jadeíta y onfacita. Como se puede observar, la intensidad de las señales entre 900 y 1100  $\text{cm}^{-1}$  es distinta para las dos especies minerales y existe un ligero desplazamiento de las señales entre 400 y 700  $\text{cm}^{-1}$ , así como una pequeña “meseta” aproximadamente en 880  $\text{cm}^{-1}$ , estas características se aprecian en el

espectro obtenido experimentalmente, lo que permite concluir la presencia de onfacita en la pieza 1410.

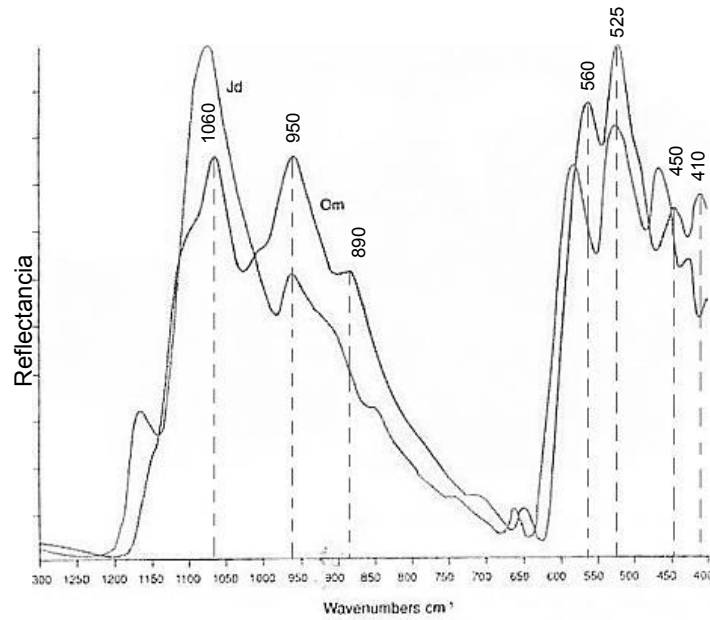


Fig. 59. Espectro Infrarrojo de reflexión de la onfacita comparado con la jadeíta (Ou Yang, et.al.) [125]

### Artefacto 1411-1412

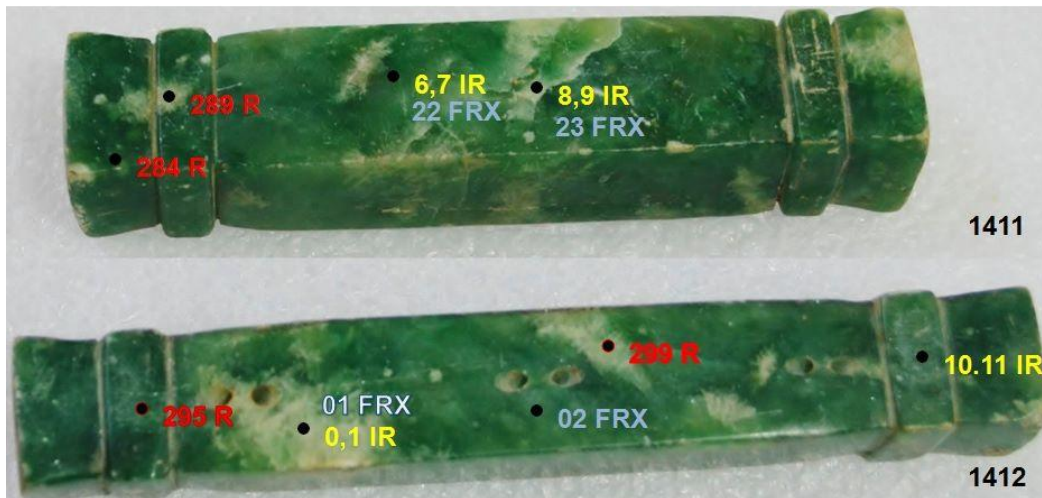


Fig. 60. Piezas 1411 y 1412

Tabla 10. Puntos analizados

Espectroscopia	Puntos analizados
IR	14
Raman	7
FRX	25

Espectroscopia	Puntos analizados
IR	6
Raman	11
FRX	14

1411

- Espectroscopia Infrarroja

Mediante esta técnica, se obtuvo un espectro característico del mineral moscovita en el punto 8,9 de la pieza 1411 y en el punto 10,11 en la 1412. Sin embargo, en otros puntos analizados por infrarrojo, se obtuvieron espectros parecen corresponder a otras especies minerales, que dificultan la identificación del mineral. Es factible que se trate de una combinación de minerales en los puntos 6,7 de la pieza 1411 y 0,1 de la pieza 1412.

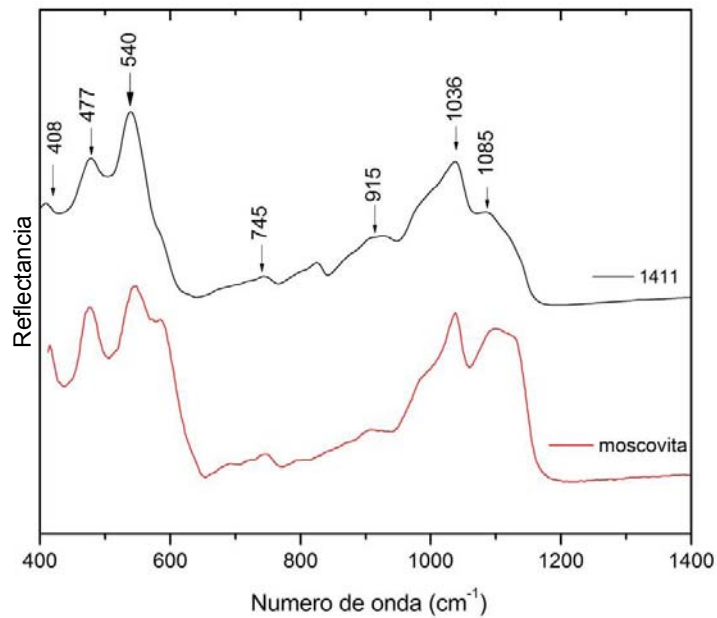


Fig. 61. Espectro Infrarrojo de reflexión del mineral moscovita.

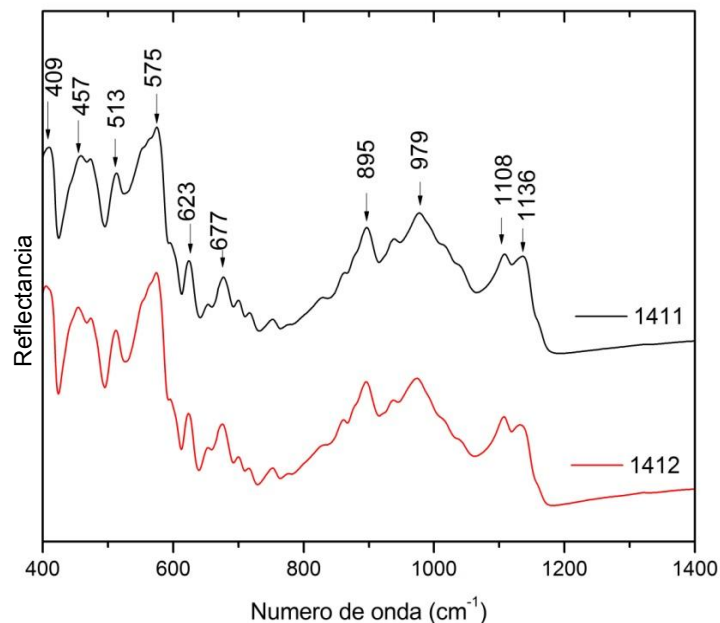


Fig. 62. Espectro Infrarrojo de reflexión del mineral no identificado en las piezas 1411 y 1412.

- Raman

Los espectros de Raman de referencia para moscovita muestran señales cercanas a  $410\text{ cm}^{-1}$  referentes a las vibraciones simétricas de estiramiento Al-O-Al y en  $703\text{ cm}^{-1}$  aparecen señales relativas a las vibraciones simétricas de estiramiento Si-O-Si, que se observan tanto para la pieza 1411 como para la 1412. Una pequeña señal cercana a  $750\text{ cm}^{-1}$  se refiere a la vibración de flexión O-Al-O, que también se aprecia en ambos espectros. Con estos fundamentos, se logró confirmar la moscovita como mineral presente en ambas piezas.

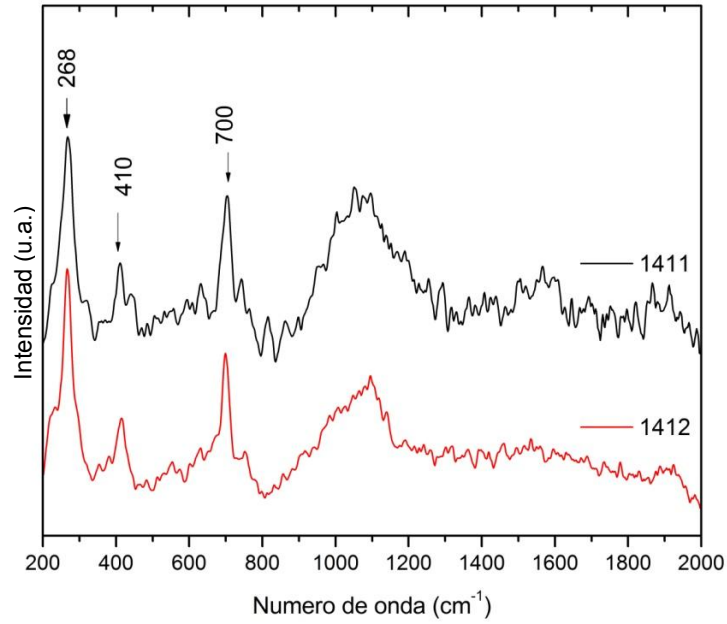


Fig. 63. Espectro Raman de la moscovita identificada en ambas piezas.

Igualmente se obtuvo el espectro Raman correspondiente a los puntos analizados en los cuales parece haber una combinación de minerales, que se muestra en la figura 64. Se observa claramente la señal referente a las vibraciones simétricas de estiramiento Si-O-Si en  $700\text{ cm}^{-1}$ , pero las demás señales no aparecen en las mismas regiones donde otras piedras verdes suelen hacerlo, por lo que no se cuenta con los suficientes datos para caracterizar la composición mineral en ese punto.



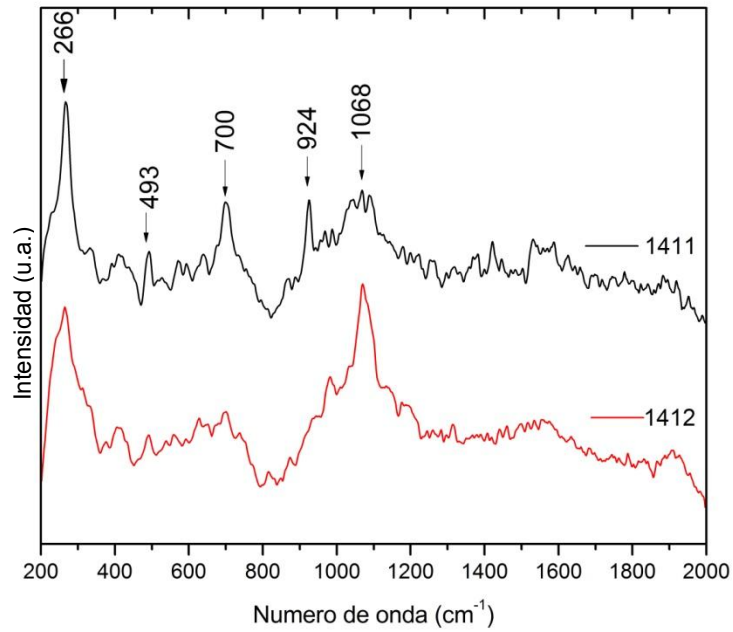


Fig. 64. Espectro Raman de la posible mezcla de minerales.

Artefacto 1413-1424



Fig. 65. Pieza del 1413 al 1424.

Tabla 11. Puntos analizados

Espectroscopia	Puntos analizados
IR	24
Raman	24
FRX	36

- Espectroscopia Infrarroja

Esta pieza es una pechera conformada por 12 placas que fueron analizadas por infrarrojo y que arrojaron como resultado espectros de onfacita (Fig. 66), cuyo espectro de referencia se discutió anteriormente (Fig. 59).

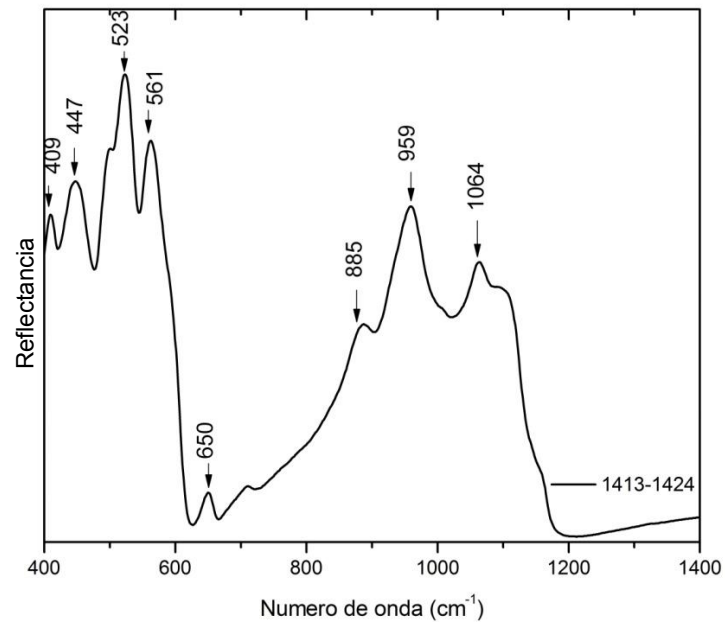


Fig. 66. Espectro Infrarrojo de reflexión del mineral onfacita. Puntos 32,33.

- Templo XVIII

En este templo se analizaron 9 piezas: 1765, 2439, 2441, 2443, 2933, 2433, 2440, 2442, 2671

Artefacto 1765



Fig. 67. Pieza 1765

Tabla 12. Puntos analizados

Espectroscopia	Puntos analizados
IR	35
Raman	33
FRX	64

- Espectroscopia Infrarroja

Por medio de esta técnica, se logró identificar, por su similitud con espectros de referencia, a los minerales moscovita (0,1), cuarzo (6,7), onfacita (8,9), jadeíta (10,11) y jadeíta/albita (48,49) en las cuentas del collar, siendo la jadeíta el mineral predominante, ya que su espectro se obtuvo con mayor frecuencia durante la investigación de los puntos analizados.

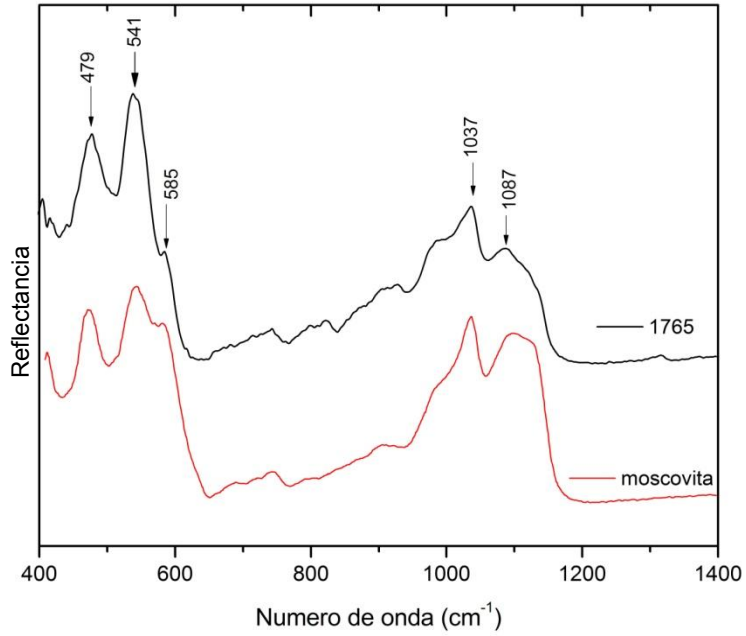


Fig. 68. Espectro Infrarrojo de reflexión del mineral moscovita, puntos 0,1

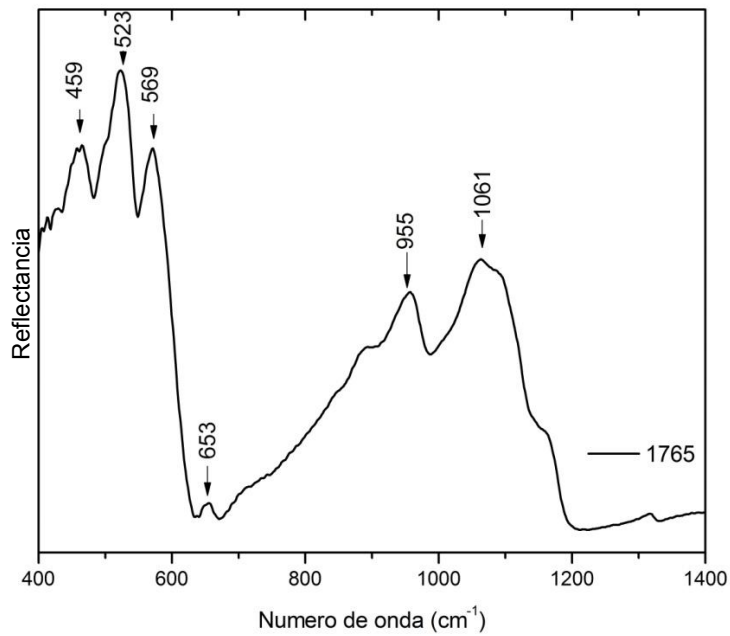


Fig. 69. Espectro Infrarrojo de reflexión del mineral onfacita, puntos 8,9

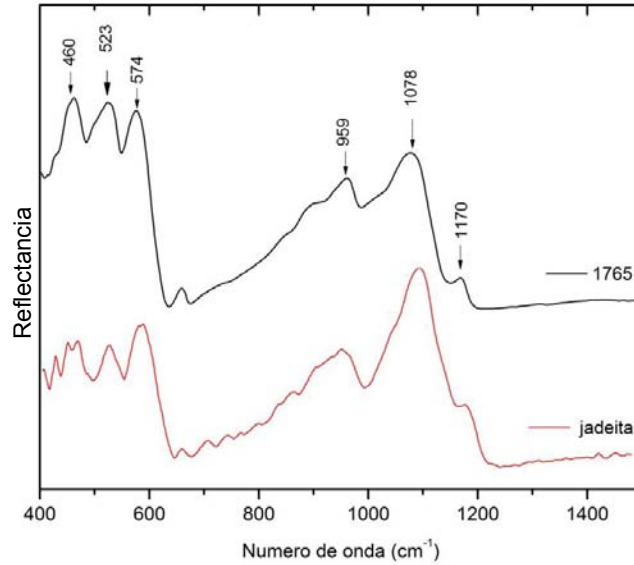


Fig. 70. Espectro Infrarrojo de reflexión del mineral jadeíta, puntos 10,11

El espectro promedio de los puntos 48 y 49 se muestra en la fig. 71. En él, se puede observar un conjunto de vibraciones específico para la jadeíta, como lo son aquellas que se encuentran entre 430 y 600  $\text{cm}^{-1}$ , pero también algunas correspondientes a la albíta, como lo son las señales entre 1000 y 1040  $\text{cm}^{-1}$ ; por ello, se puede concluir que la pieza contiene una mezcla de estos dos minerales. Al comparar las condiciones de formación de la albíta y jadeíta (fig. 31), se infiere que en condiciones más elevadas de presión y temperatura puede formarse jadeíta, hecho que implica que al momento de formarse el mineral, se llevó a cabo un enfriamiento y una disminución de la temperatura que dieron como resultado la formación de albíta.

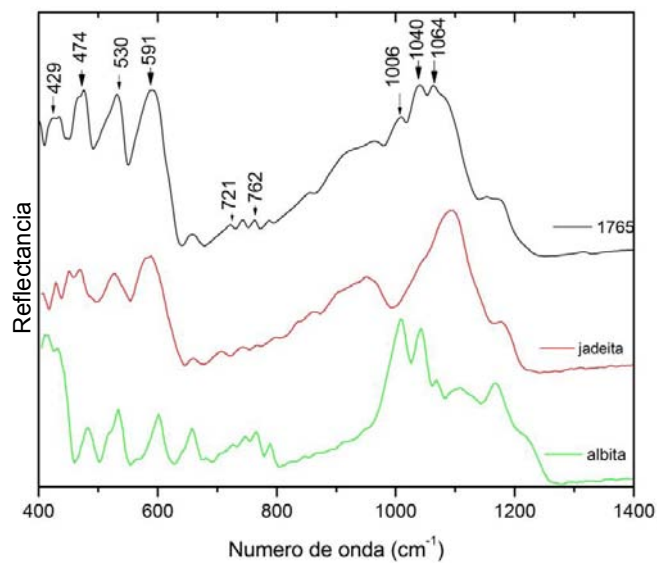


Fig. 71. Espectro Infrarrojo de reflexión del mineral albíta/jadeíta, puntos 48,49

El espectro de referencia de infrarrojo para el cuarzo y el obtenido para la pieza 1765 se presentan en la siguiente figura. En ella, se puede observar la gran similitud entre los dos espectros y con ello se corrobora la existencia de cuarzo en el collar. Las señales que se muestran entre 1080 y 1175  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a vibraciones asimétricas de estiramiento del enlace Si-O, mientras que entre 780 y 800  $\text{cm}^{-1}$  aparecen las vibraciones simétricas de estiramiento; la señal en 474  $\text{cm}^{-1}$  se debe a vibraciones asimétricas de flexión del enlace Si-O y aquella en 695  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a vibraciones simétricas de flexión del enlace mencionado.

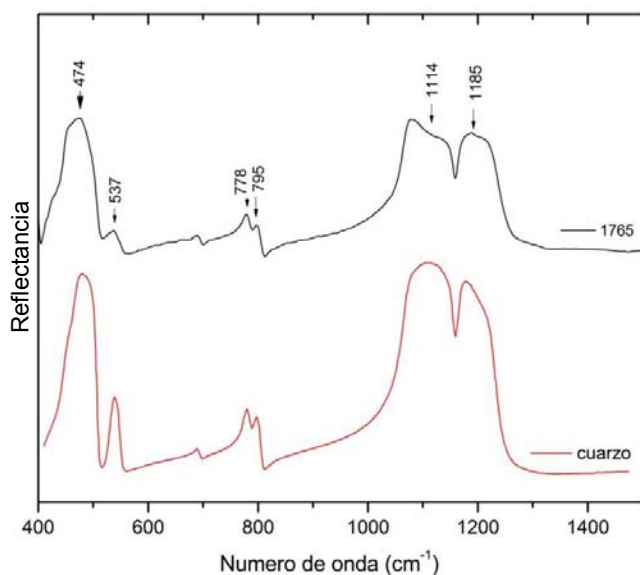


Fig. 72. Espectro Infrarrojo de reflexión del mineral cuarzo, puntos 6,7.

- Raman

En espectros Raman de cuarzo de referencia, se observa la presencia de una banda cercana a 450  $\text{cm}^{-1}$  debida a una vibración simétrica de estiramiento del enlace Si-O. En el caso de cristales de cuarzo, bandas que van de 128 a 356  $\text{cm}^{-1}$  se atribuyen a modos de vibración de dicha red cristalina. En 800 y 1100  $\text{cm}^{-1}$  se observan las vibraciones relativas a la vibración de flexión Si-O-Si y a vibraciones asimétricas de estiramiento de la especie  $\text{SiO}_4$ , respectivamente. Las bandas del espectro experimental (fig. 73) muestran las bandas mencionadas, por lo que a partir del análisis conjunto de IR y Raman, se confirma la presencia de cuarzo en la pieza.

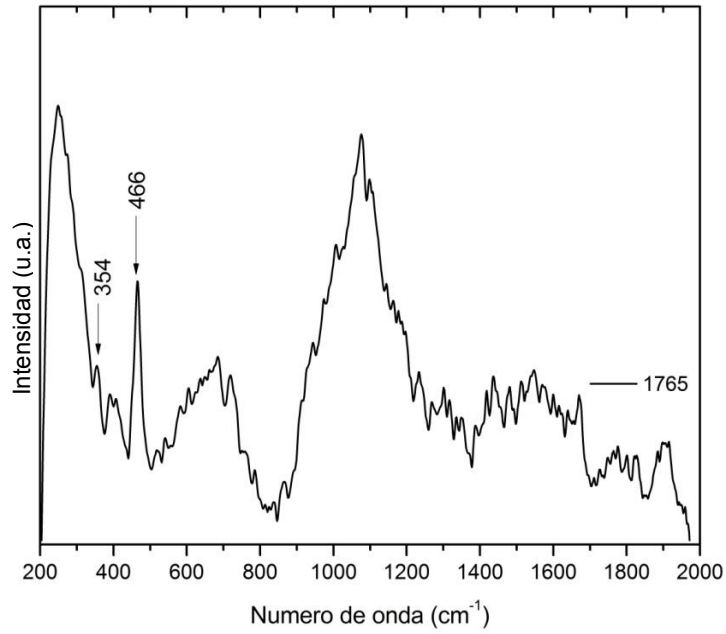


Fig. 73. Espectro Raman del cuarzo identificado.

Artefacto 2433



Fig. 74. Pieza 2433

Tabla 13. Puntos analizados

Espectroscopia	Puntos analizados
IR	39
Raman	37
FRX	55

- Espectroscopia Infrarroja

En la pieza 2433, que corresponde a un ornamento lítico con cuentas cilíndricas largas y otras redondas alternadas, se identificaron tres minerales: jadeíta (14,17), onfacita (26,29) y albíta (58,61).

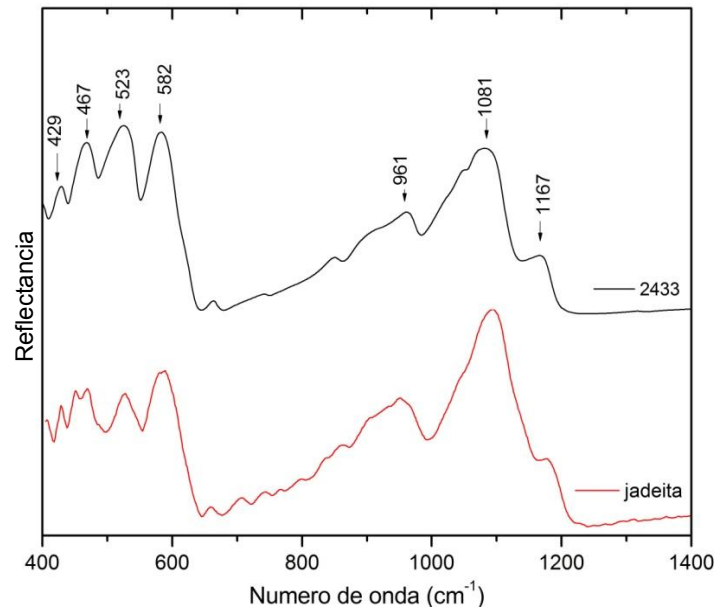


Fig. 75. Espectro Infrarrojo de reflexión del mineral jadeíta, punto 14-17

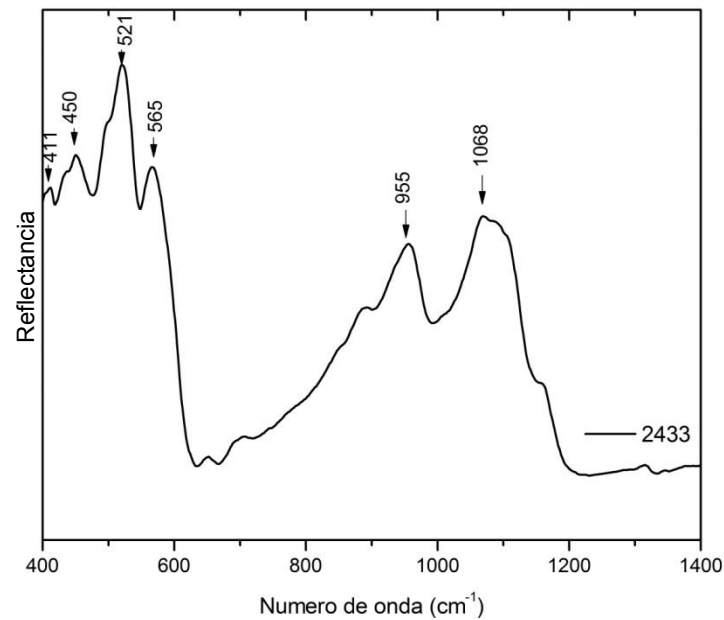


Fig. 76. Espectro Infrarrojo de reflexión del mineral onfacita, punto 26-29



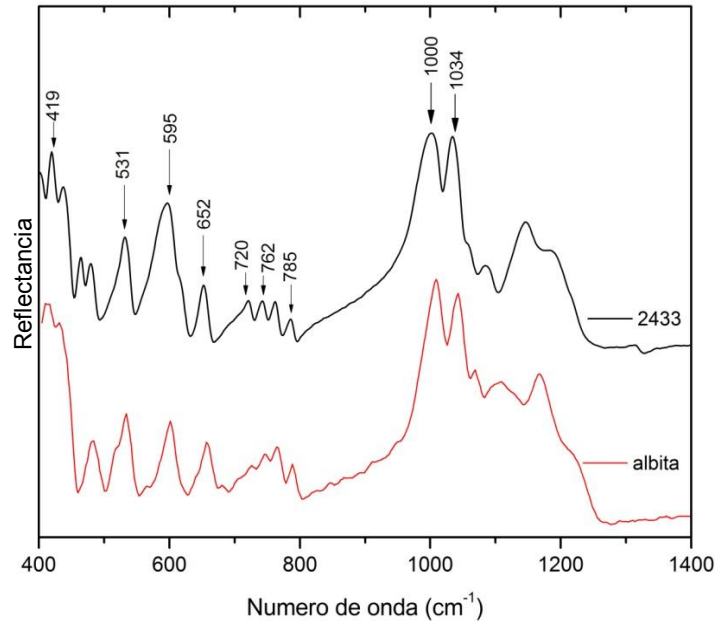


Fig. 77. Espectro Infrarrojo de reflexión del mineral albita, punto 58-61

- Raman

A partir de la espectroscopia de Raman se identificaron jadeíta, onfacita y amazonita; éste último no fue identificado mediante IR, ya que no se analizó la misma cuenta con las dos espectroscopias. Sin embargo, su presencia en el objeto lítico puede confirmarse debido a que en espectros de referencia de dicho material, en 476 y 513  $\text{cm}^{-1}$ , se observan señales correspondientes a vibraciones Si-O, que en el espectro experimental (figura 78) se visualizan en 480 y 509  $\text{cm}^{-1}$ . Asimismo, la banda que aparece en 252  $\text{cm}^{-1}$  se ajusta a los valores de modos vibracionales para dicha sustancia en espectros de referencia.

La presencia de jadeíta se confirma por las señales observadas en 375  $\text{cm}^{-1}$  (vibración Al-O), entre 1040 y 1075  $\text{cm}^{-1}$  que corresponden a vibraciones Si-O de estiramiento, y en 698  $\text{cm}^{-1}$  a vibraciones de flexión Si-O. Las vibraciones características del espectro Raman de onfacita se observan en 679  $\text{cm}^{-1}$ , debido a vibraciones simétricas Si-O-Si tanto de estiramiento como de flexión; y en 1010  $\text{cm}^{-1}$  aparece una señal intensa correspondiente a vibraciones simétricas de estiramiento Si-O.

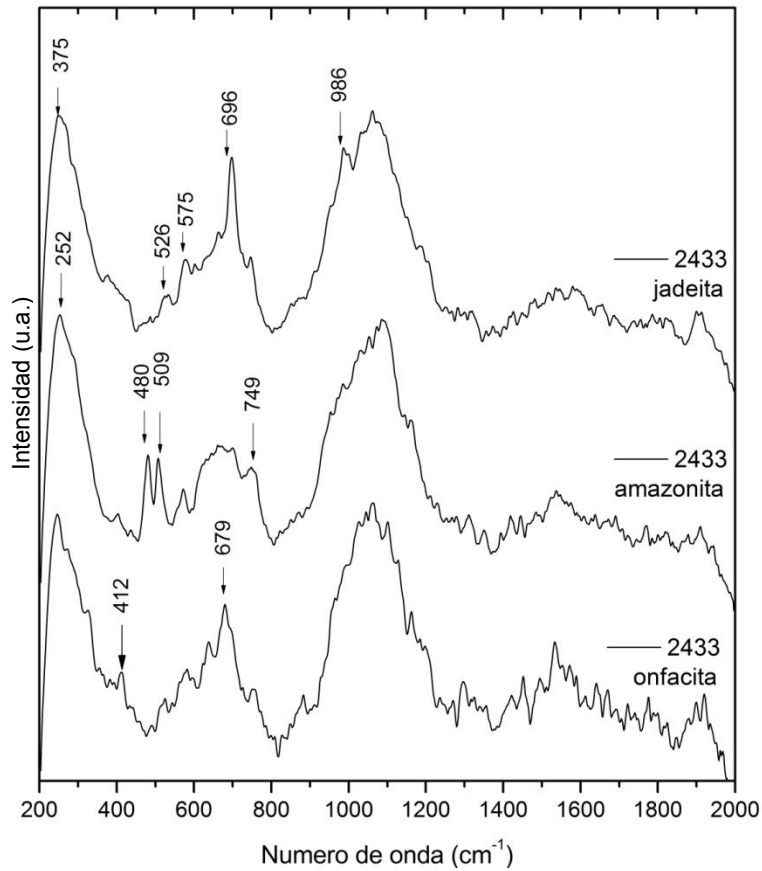


Fig. 78. Espectro Raman de la onfacita, jadeíta y amazonita identificados en la pieza 2433.

Artefacto 2439

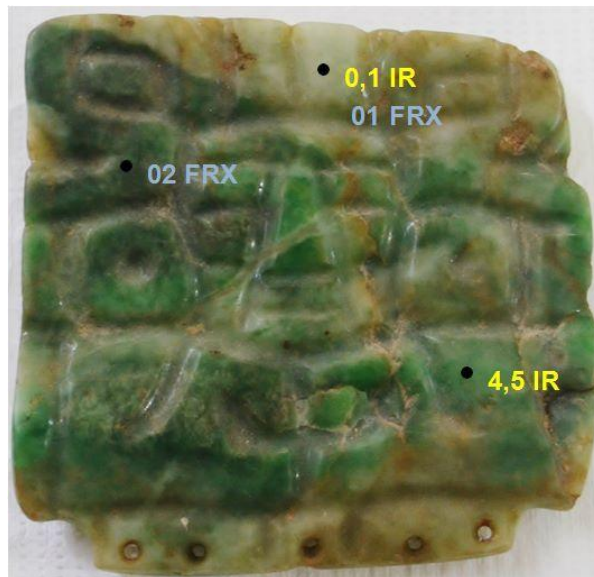


Fig. 79. Pieza 2439

Tabla 14. Puntos analizados

Espectroscopia	Puntos analizados
IR	6
Raman	4
FRX	9

- Espectroscopia infrarroja

En el análisis del promedio de los espectros obtenidos de los puntos 4, 5, se identificó la presencia de jadeíta. El resultado arrojado en el punto 0, 1 mostrado en la fig 79, fue una mezcla de jadeíta/albita. En la figura 80, en el espectro referente a la pieza 2439, se pueden ver algunas vibraciones específicas para la jadeíta, como las dos intensas bandas de absorción entre  $1000\text{ cm}^{-1}$  y  $1100\text{ cm}^{-1}$ , debidas a vibraciones de estiramiento del enlace Si-O y las bandas cercanas a  $600\text{ cm}^{-1}$  y  $470\text{ cm}^{-1}$  atribuidas a vibraciones de deformación del ángulo de enlace O-Si-O; pero también otras señales características de la albita, como aquella cercana a  $1040\text{ cm}^{-1}$ ; debidas a vibraciones simétricas de estiramiento del enlace Si-O. Esto corrobora la combinación de ambos minerales en la pieza en estudio.

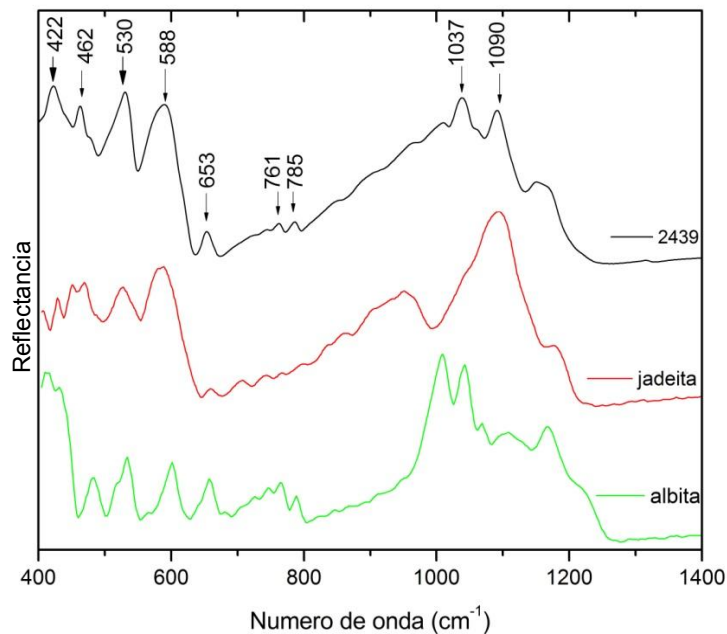


Fig. 80. Espectro Infrarrojo de reflexión del mineral albita/jadeíta, puntos 0,1

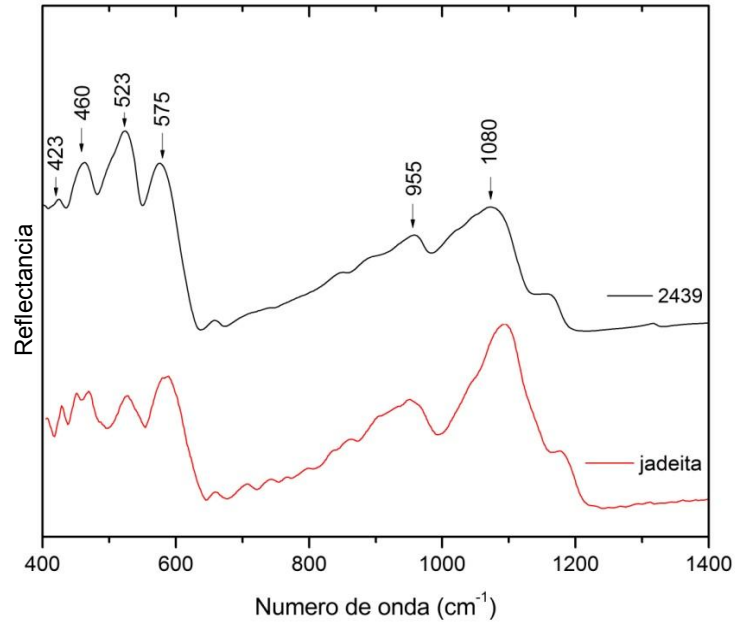


Fig. 81. Espectro Infrarrojo de reflexión del mineral jadeíta, puntos 4,5

Artefacto 2440

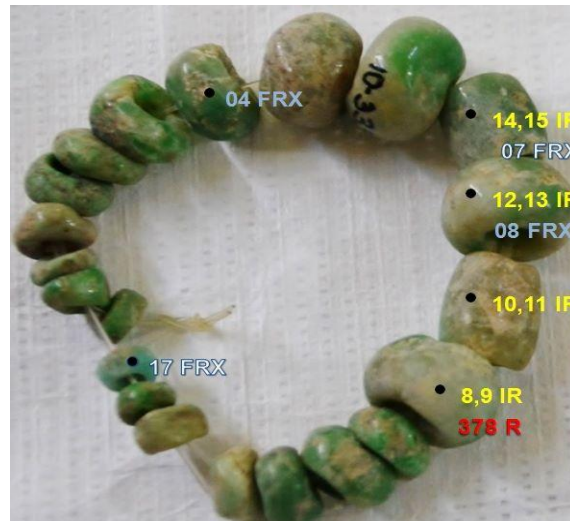


Fig. 82. pieza 2440

Tabla 15. Puntos analizados

Espectroscopia	Puntos analizados
IR	12
Raman	5
FRX	21

- Espectroscopia infrarroja

En la pulsera analizada se observan diversas cuentas, en las cuales se halló la presencia de amazonita/albita (8,9), jadeíta/albita (10,11), onfacita (14,15) y albita (12,13).

En la figura 83 se muestran los espectros de referencia de la amazonita y de la albita, así como el espectro experimental de la pieza 2440. Algunas bandas características del espectro IR de la amazonita se pueden encontrar también en el espectro experimental, tales como la señal cercana a  $590\text{ cm}^{-1}$ , debida a una vibración de flexión O-Si-O o, en su caso, O-Al-O; una señal débil en  $638\text{ cm}^{-1}$  surge como resultado de la vibración de coordinación de Al-O. La presencia de albita se detecta por las señales características entre  $530$  y  $540\text{ cm}^{-1}$  y el grupo de señales débiles entre  $740$  y  $786\text{ cm}^{-1}$ .

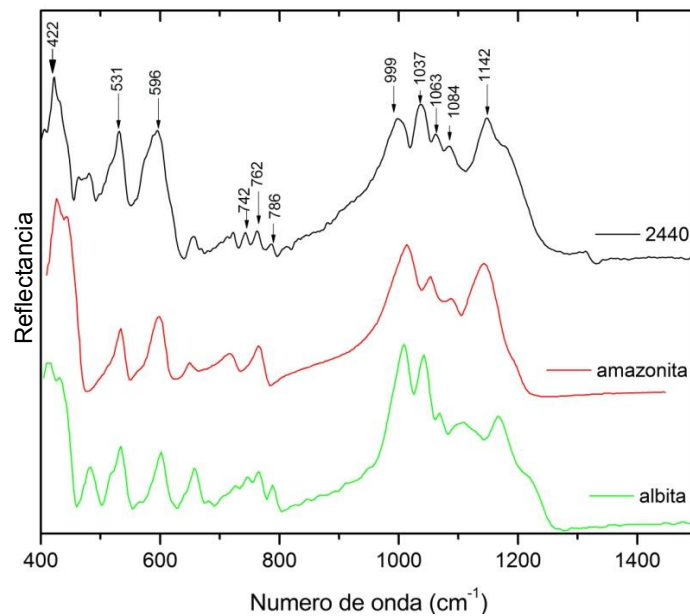


Fig. 83. Espectro Infrarrojo de reflexión del mineral amazonita/albita, puntos 8,9

En la figura 84 se observan señales características de la jadeíta y albita en un mismo espectro, lo que hace pensar en la combinación de ambos minerales como componentes mayoritarios de la cuenta estudiada.

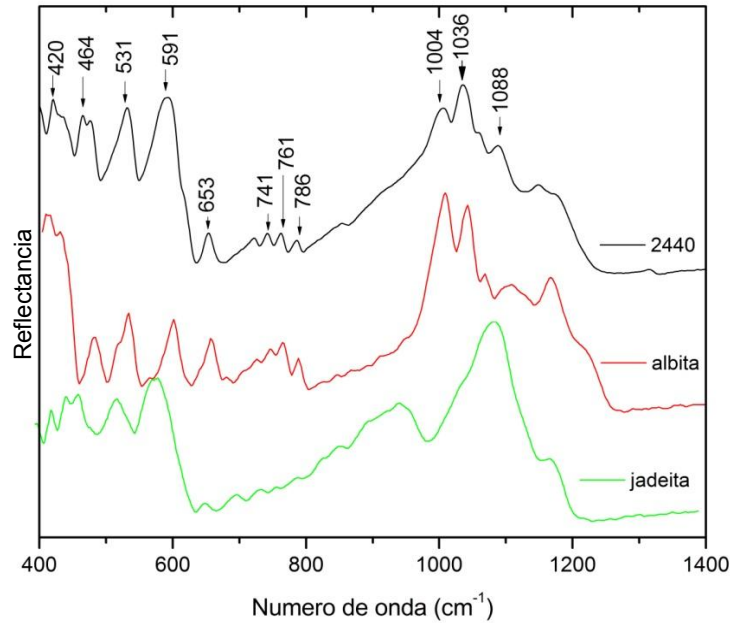


Fig. 84. Espectro Infrarrojo de reflexión del mineral jadeíta/albita, puntos 10,11

La figura 85 muestra el espectro promedio de los puntos 14 y 15, en donde únicamente se halló onfacita. La disposición de las señales ubicadas entre 400 y 700  $\text{cm}^{-1}$ , así como el pequeño hombro o meseta ubicado en  $888 \text{ cm}^{-1}$ , son característicos de la onfacita y corroboran su presencia en la cuenta de la pulsera analizada.

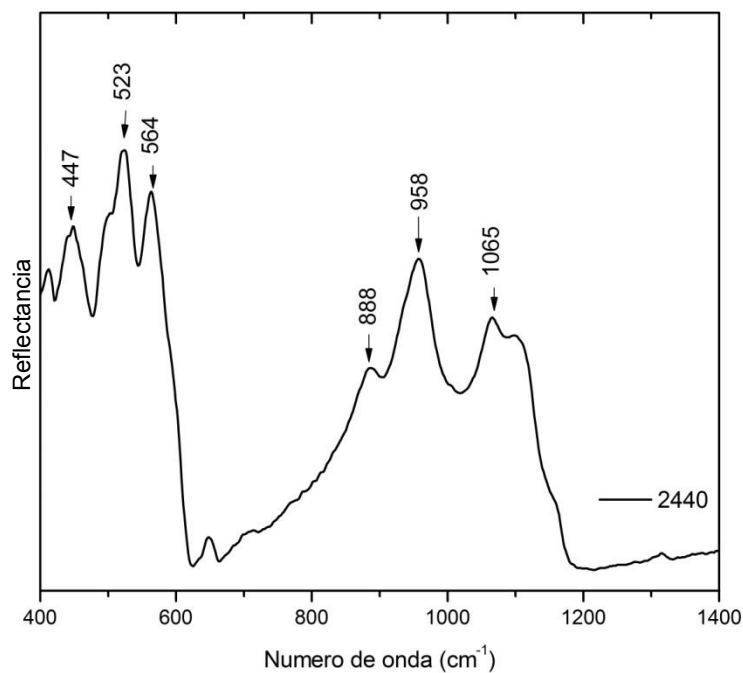


Fig. 85. Espectro Infrarrojo de reflexión del mineral onfacita, puntos 14,15

Para el espectro promedio de los puntos 12, 13, se muestra que existe una gran similitud con el espectro de referencia de la albita, con sus características e intensas bandas de absorción, cercanas a  $1000\text{ cm}^{-1}$  y  $1050\text{ cm}^{-1}$ , debidas a vibraciones de estiramiento del enlace Si-O; así como las bandas cercanas a  $600\text{ cm}^{-1}$  y  $470\text{ cm}^{-1}$ , que indican vibraciones de deformación del ángulo de enlace O-Si-O.

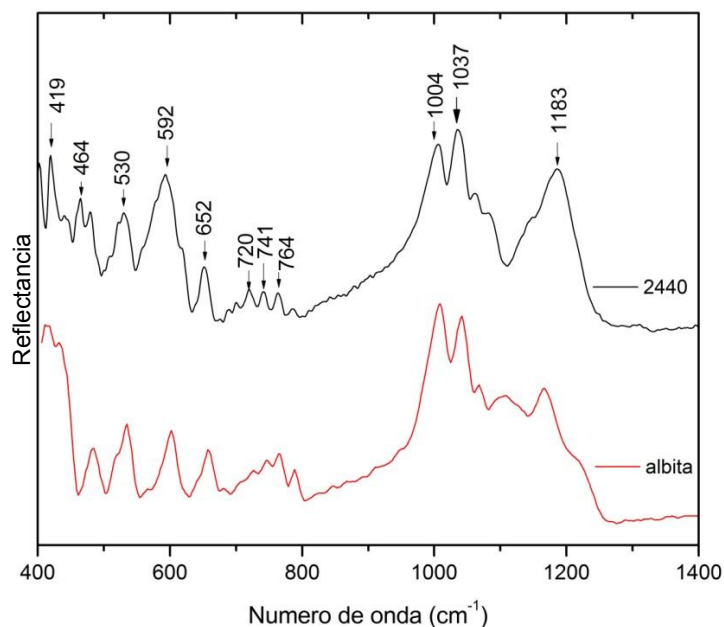


Fig. 86. Espectro Infrarrojo de reflexión del mineral albita, puntos 12,13

- Raman

A pesar de que en el espectro de infrarrojo, en el punto 378 se identificó una mezcla de albita/amazonita, en el espectro de Raman se confirmó sólo la presencia de amazonita en la cuenta; posiblemente debido a fluorescencia generada que no permitió visualizar correctamente las señales para la albita. Algunas señales características en espectros de Raman para feldespatos, grupo al cual pertenece la amazonita, se ubican en  $480$  y  $503\text{ cm}^{-1}$ , que se ajustan a los picos intensos obtenidos experimentalmente de  $486$  y  $509\text{ cm}^{-1}$  (figura 87), referentes a vibraciones Si-O-Si o Si-O-Al. Asimismo, la banda que aparece en  $261\text{ cm}^{-1}$  se ajusta a los valores de modos vibracionales para dicho mineral.

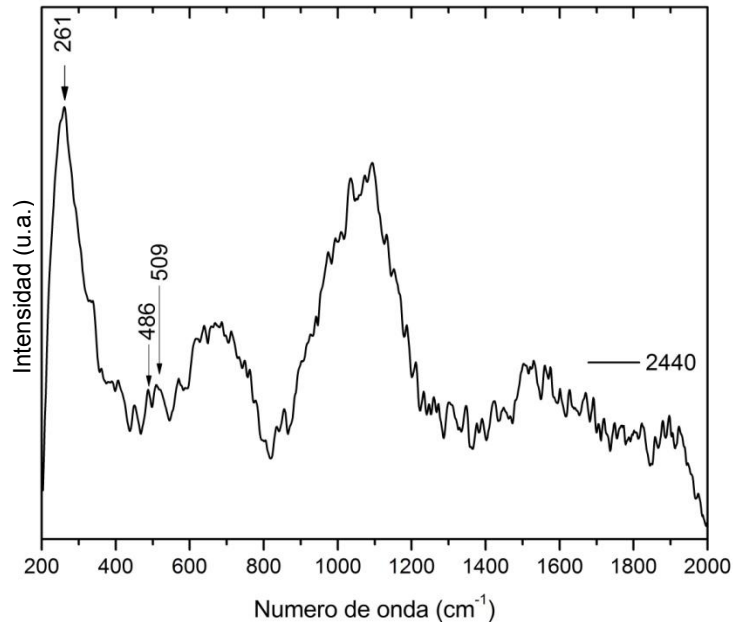


Fig. 87. Espectro Raman de la amazonita identificado.

Artefacto 2441



Fig. 88. Pieza 2441

Tabla 16. Puntos analizados

Espectroscopia	Puntos analizados
IR	10
Raman	7
FRX	30



- Espectroscopia infrarroja

En el análisis de las cuentas de la pieza lítica 2441, se encontraron los minerales jadeíta (4,5) y una mezcla de jadeíta/albita (18,19), como se puede apreciar en las figuras 98 y 90.

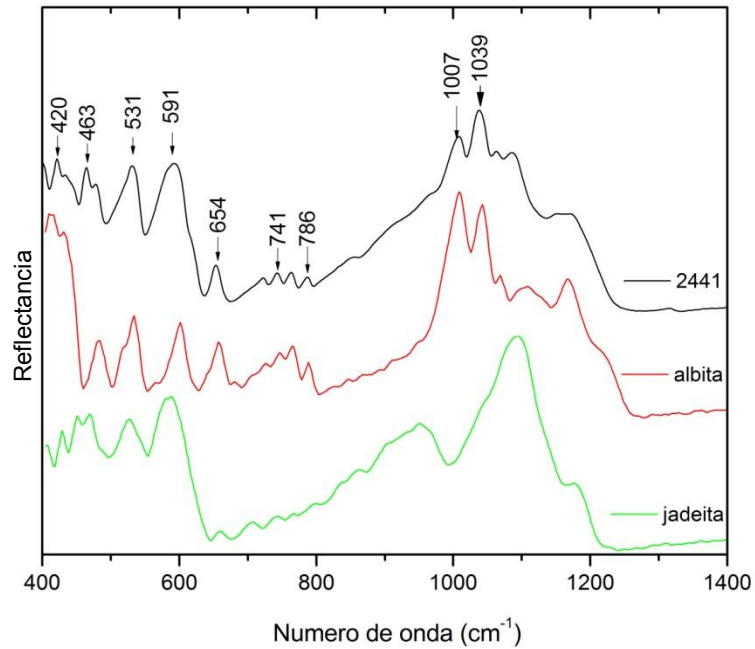


Fig. 89. Espectro Infrarrojo de reflexión del mineral albita/jadeíta, puntos 18,19

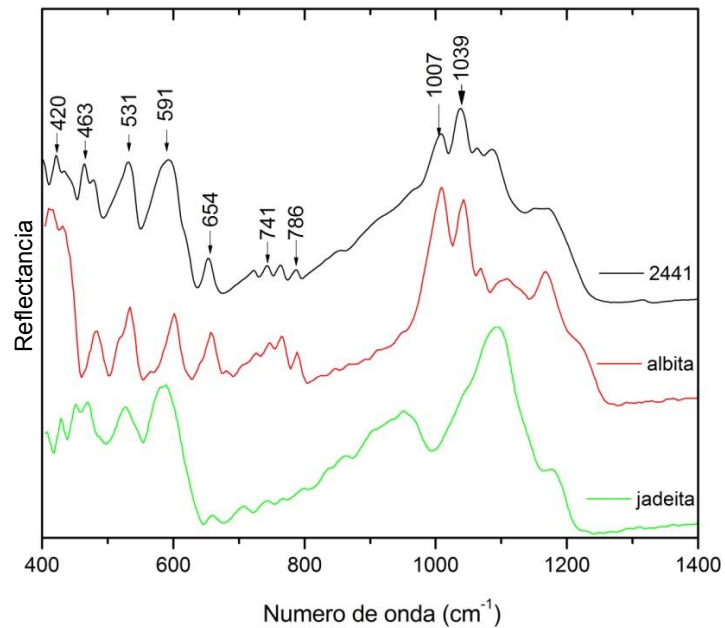


Fig. 90. Espectro Infrarrojo de reflexión del mineral jadeíta, puntos 4,5

## Artefacto 2442



Fig. 91. Pieza 2442

Tabla 17. Puntos analizados

Espectroscopia	Puntos analizados
IR	27
Raman	26
FRX	51

- Espectroscopia Infrarroja

Las mediciones por infrarrojo de la pieza 2442 se dificultaron debido al tamaño de sus cuentas, cuyo diámetro máximo era 0.5 cm. Asimismo, su geometría no era uniforme por lo que el láser no se podía enfocar de forma adecuada, o la muestra no podía colocarse de forma totalmente perpendicular al haz infrarrojo. Se presentan los espectros con señales más definidas, porque algunos otros, por los obstáculos mencionados, mostraron mucho ruido.

Sin embargo, la técnica espectroscópica de fluorescencia de rayos X permitió complementar el análisis, ya que con ella se logró correlacionar la presencia de algunos elementos característicos de cada mineral con los espectros de IR obtenidos (por ejemplo: el potasio y rubidio se pueden presentar, comparativamente, en alta concentración en la amazonita con respecto a otras piedras verdes). De este modo, los minerales identificados en las cuentas del collar fueron amazonita, jadeíta y onfacita. En

el caso de la jadeíta y onfacita, la identificación fue exclusivamente a partir de IR, ya que su composición elemental es muy parecida.

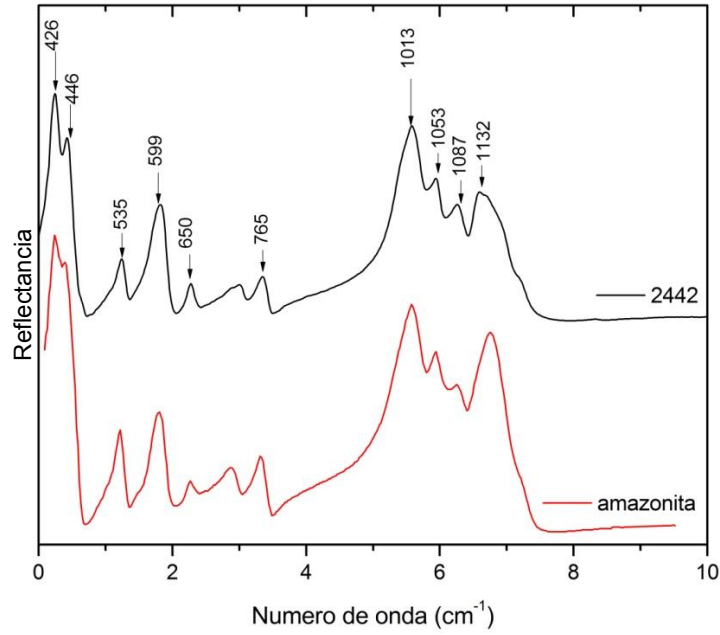


Fig. 92. Espectro Infrarrojo de reflexión del mineral amazonita, puntos 24,25

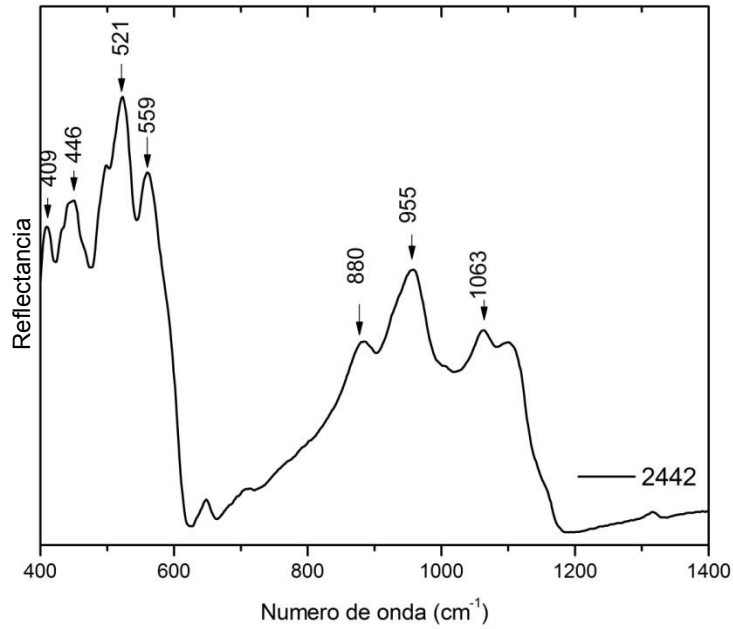


Fig. 93. Espectro Infrarrojo de reflexión del mineral onfacita, puntos 42,43

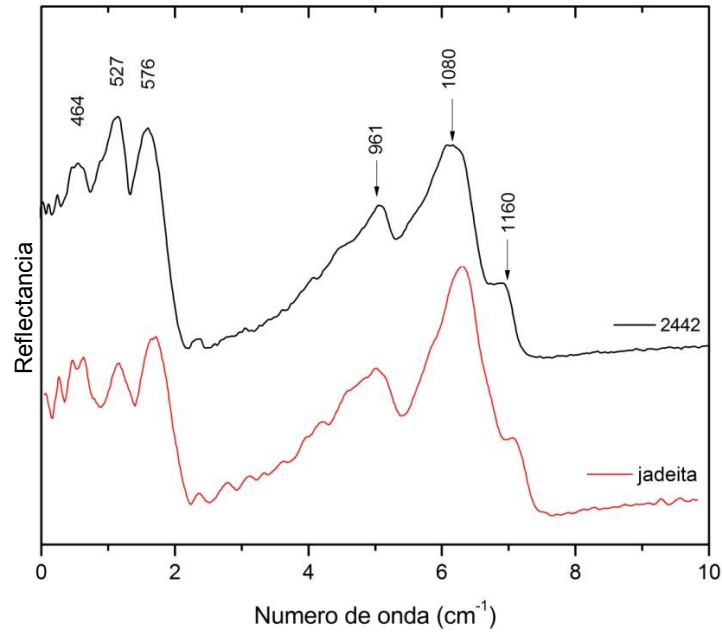


Fig. 94. Espectro Infrarrojo de reflexión del mineral jadeíta, puntos 54,55

Artefacto 2443



Fig. 95. Pieza 2443

Tabla. 18. Puntos analizados

Espectroscopia	Puntos analizados
IR	15
Raman	17
FRX	44

- Espectroscopia infrarroja

La pieza 2443 se trata de un collar con cuentas pequeñas, similar en apariencia a la anteriormente analizada pieza 2442. Como resultado de los análisis espectroscópicos de infrarrojo, se logró identificar a los minerales de jadeíta, onfacita, cuarzo y albita, cuyos espectros respectivos, comparados con los de referencia, se muestran en las siguientes figuras.

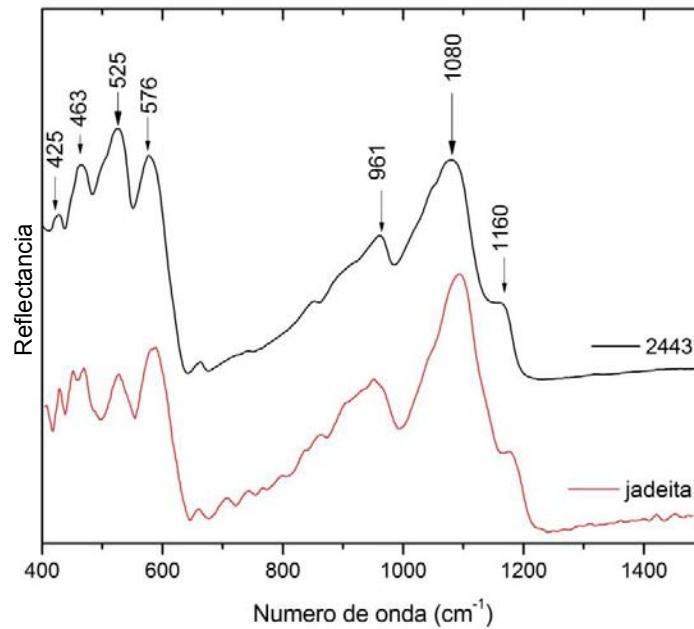


Fig. 96. Espectro Infrarrojo de reflexión del mineral jadeíta, puntos 6,7

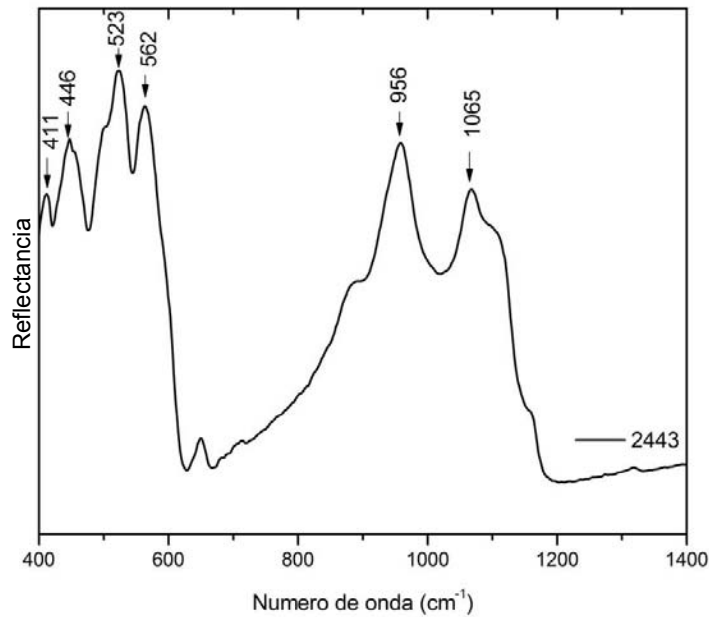


Fig. 97. Espectro Infrarrojo de reflexión del mineral onfacita, puntos 14,15

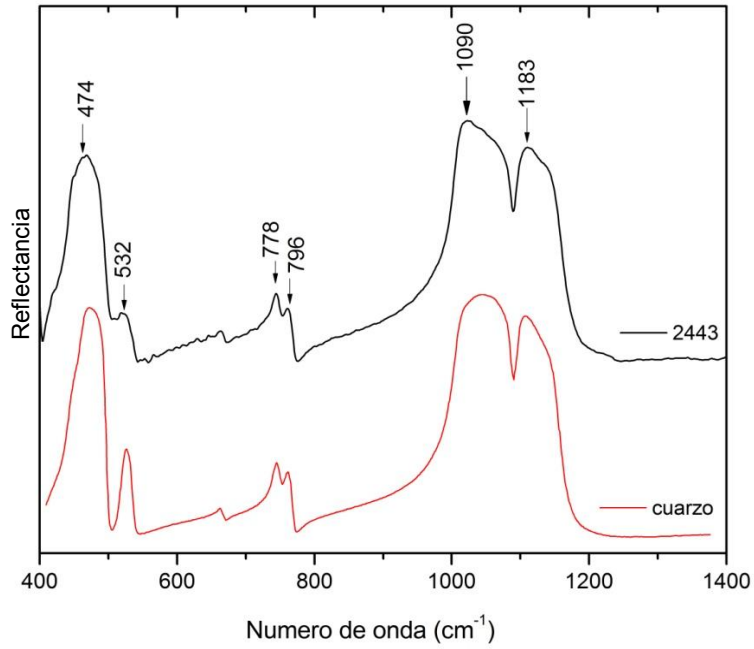


Fig. 98. Espectro Infrarrojo de reflexión del mineral cuarzo, puntos 18,19

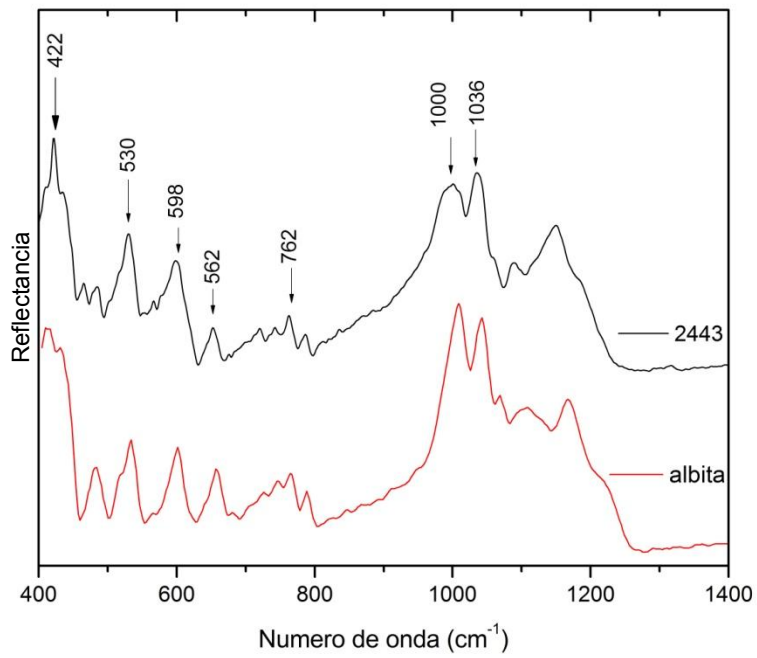


Fig. 99. Espectro Infrarrojo de reflexión del mineral albite, puntos 24,25

## Artefacto 2671

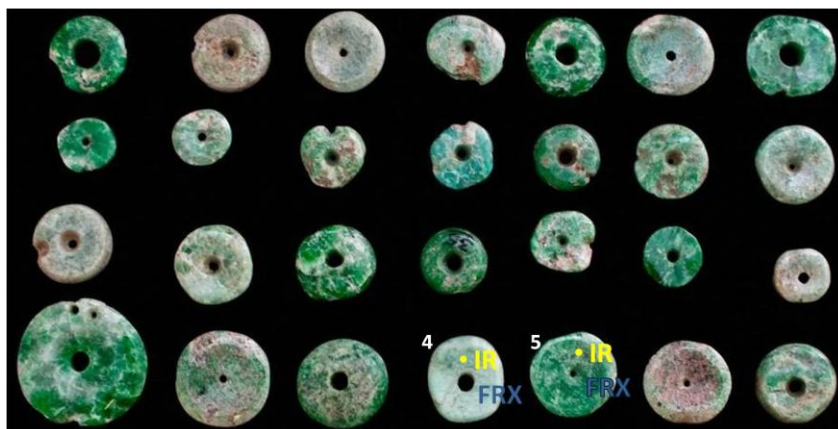


Fig. 100. Pieza 2671

Tabla 19. Puntos analizados

Espectroscopia	Puntos analizados
IR	4
Raman	4
FRX	28

- Espectroscopia Infrarroja:

La pieza 2671 es un conjunto de cuentas de diversos tamaños que posiblemente formaron parte de algún ornamento. A través de análisis espectroscópicos de infrarrojo se logró identificar, en las cuentas 4 y 5, a los minerales que las conforman: amazonita y jadeíta, respectivamente.

En la figura 101 se pueden observar algunas bandas características del espectro de infrarrojo de la amazonita; en  $602\text{ cm}^{-1}$ , debida a una vibración de flexión O-Si(Al)-O; una señal débil en  $638\text{ cm}^{-1}$  como resultado de la vibración de coordinación de Al-O y algunas señales en la región comprendida entre  $1000$  y  $1100\text{ cm}^{-1}$  debido a vibraciones simétricas de estiramiento Si-O.

En la figura 102 se aprecian bandas intensas en la región comprendida entre los  $950\text{ cm}^{-1}$  y los  $1100\text{ cm}^{-1}$ , correspondientes a varios modos de vibración de estiramiento Si-O, así como varias bandas características en la región entre  $425$  y  $580\text{ cm}^{-1}$ , debidas a vibraciones de deformación del ángulo Si-O-Si.

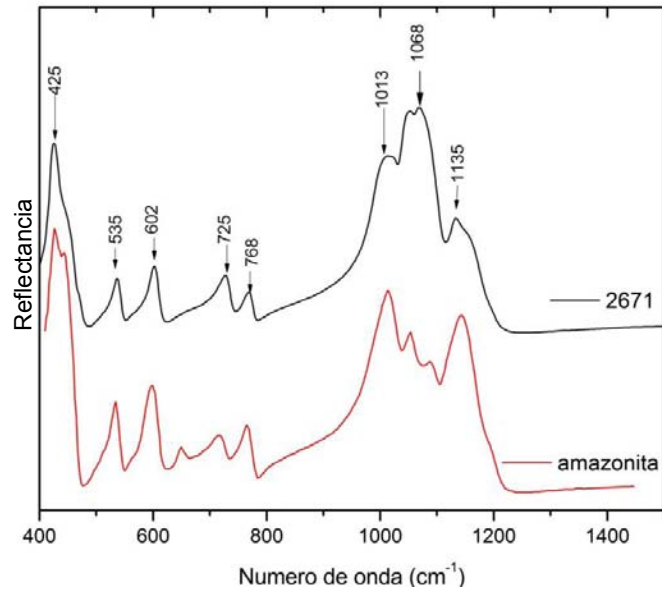


Fig. 101. Espectro Infrarrojo de reflexión del mineral amazonita en la cuenta 4.

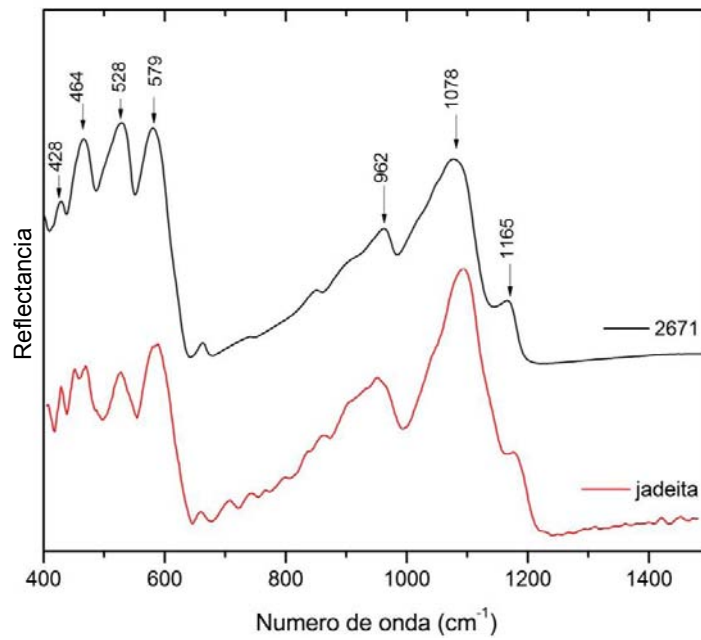


Fig. 102. Espectro Infrarrojo de reflexión del mineral jadeíta en la cuenta 5.



## Artefacto 2933

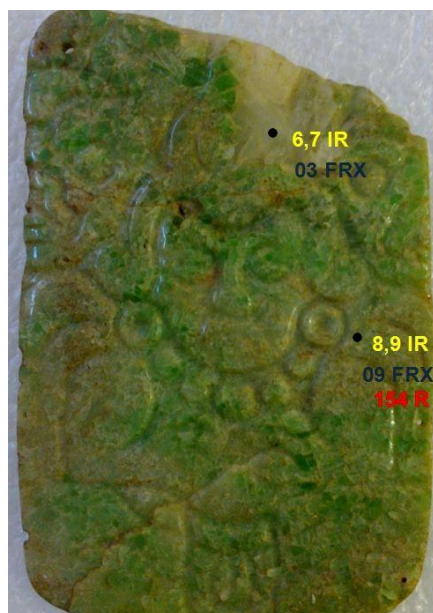


Fig. 103. Pieza 2933

Tabla 20. Puntos analizados

Espectroscopia	Puntos analizados
IR	7
Raman	6
FRX	10

### ▪ Espectroscopia Infrarroja

Después de la obtención de espectros promedio en los puntos seleccionados, se identificaron en la placa 2933 los minerales jadeíta y albita (puntos 8,9 y 6,7 respectivamente). Los espectros experimentales y los de referencia para cada uno de los análisis se presentan a continuación.

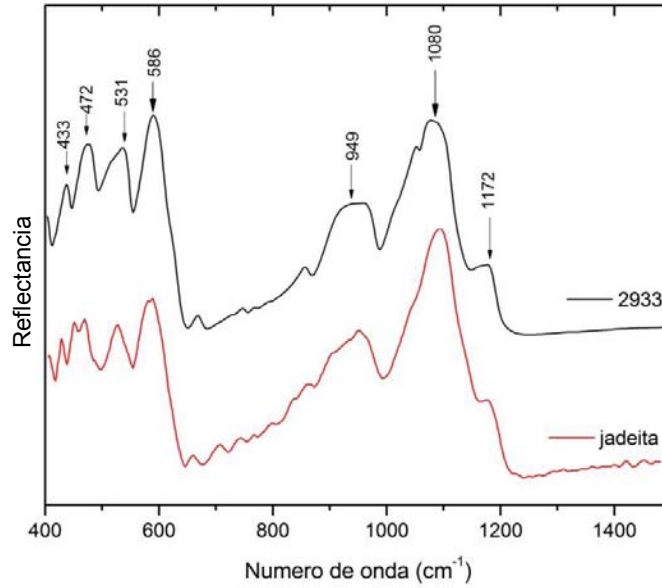


Fig. 104. Espectro Infrarrojo de reflexión del mineral jadeita, puntos 8,9

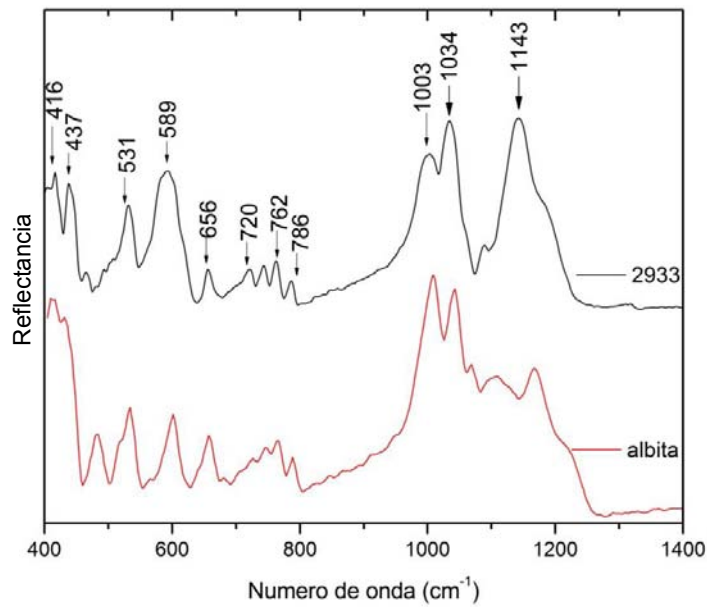


Fig. 105. Espectro Infrarrojo de reflexión del mineral albita, puntos 6,7

- Raman

Se confirmó jadeita en el punto 154. Las señales observadas en la figura 120, en  $1035\text{ cm}^{-1}$  referente a vibraciones Si-O de estiramiento, en  $696\text{ cm}^{-1}$  debido a vibraciones de flexión Si-O y en  $380\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a vibraciones Al-O corroboran la presencia de jadeita en la pieza 2933.

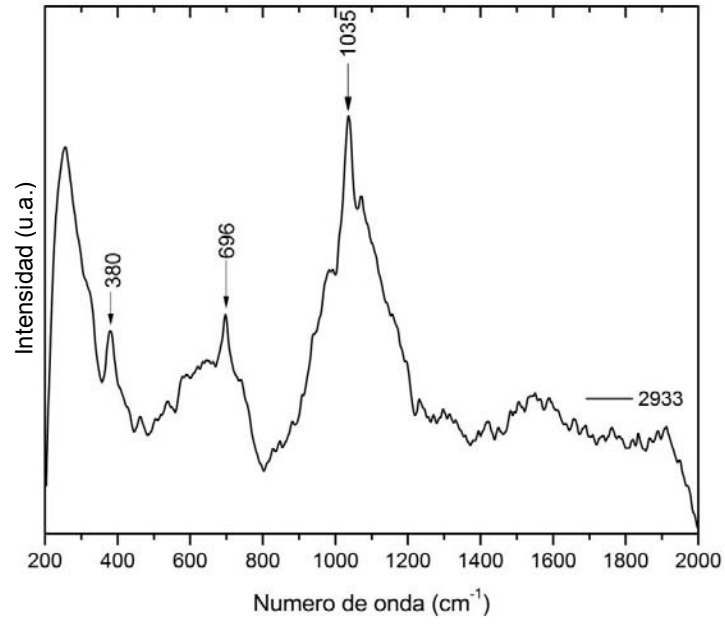


Fig. 106. Espectro Raman de jadeíta identificado.

- Templo XVIII-A

Artefacto 1343



Fig. 107. Pieza 1343

Tabla 21. Puntos analizados

Espectroscopia	Puntos analizados
IR	9
Raman	0
FRX	8

- Espectroscopia Infrarroja

Se identificó la combinación mineral de albíta/jadeíta como constituyente principal de la máscara. En la figura 108 pueden observarse algunas bandas características de la albíta (entre 1000-1036  $\text{cm}^{-1}$ , así como 742 y 785  $\text{cm}^{-1}$ ), pero también de la jadeíta (varias bandas entre 460-590  $\text{cm}^{-1}$ ).

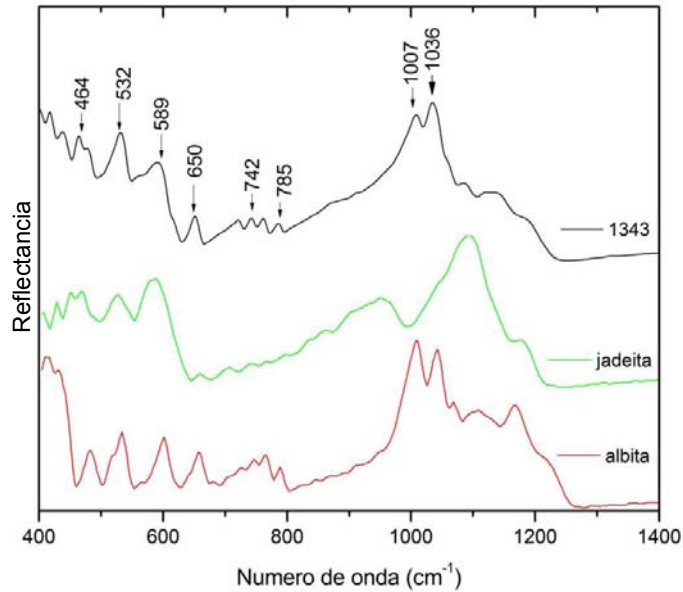


Fig. 108. Espectro Infrarrojo de reflexión del mineral albíta/jadeíta, puntos 10,11

Los ojos de la máscara, cuyo espectro de infrarrojo se muestra en la figura 109, no corresponden a una piedra verde, sino que se trata de obsidiana, como se desprende de la comparación entre el espectro IR obtenido y el espectro de referencia para la obsidiana.

Para el caso de la esclerótica, el espectro de infrarrojo no se logró determinar de manera correcta. Durante el proceso de identificación del mineral por esta técnica se obtuvo mucho ruido dado que su posición en la máscara se encuentra a una profundidad distinta del material circundante y esto dificultó enfocar la cámara del equipo; sin embargo, gracias al estudio de FRX se determinó en su composición química la presencia de calcio. Con este antecedente complementado por inspección visual, se puede inferir que se trata de una concha.

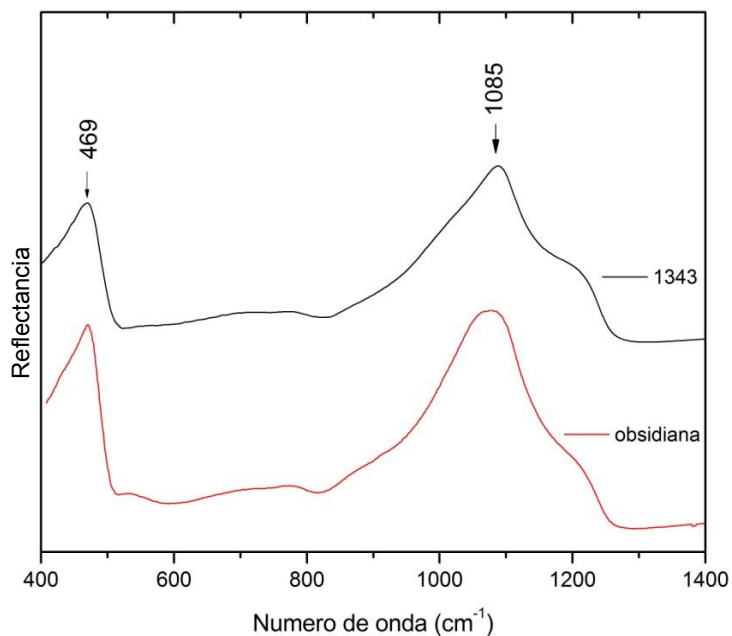


Fig. 109. Espectro Infrarrojo de reflexión del mineral obsidiana, puntos 14,15

Artefacto 1347



Fig. 110. Pieza 1347

Tabla 22. Puntos analizados

	Espectroscopia	Puntos analizados
Orejera izquierda	IR	4
	Raman	6
	FRX	9

	Espectroscopia	Puntos analizados
Orejera derecha	IR	3
	Raman	5
	FRX	5

- Espectroscopia Infrarroja

La pieza 1347 está constituida por dos orejeras. Tanto en la izquierda como en la derecha se identificó jadeíta, como se puede observar de la similitud entre el espectro obtenido y el de referencia (figura 111). En él, se pueden apreciar bandas intensas entre los  $950\text{ cm}^{-1}$  y los  $1100\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a varios modos de vibración de estiramiento Si-O, y las bandas características entre  $430$  y  $590\text{ cm}^{-1}$ ,

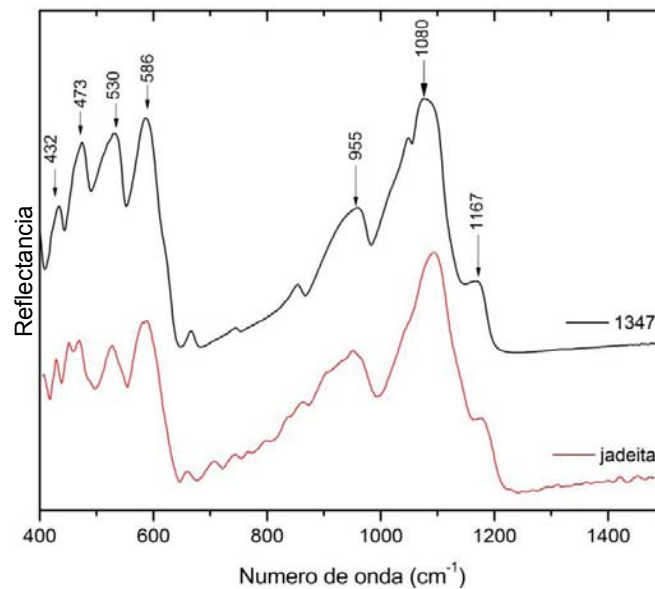


Fig. 111. Espectro Infrarrojo de reflexión del mineral jadeíta, puntos 2,3

- Raman

Las señales Raman en el espectro obtenido (Figura 112) se asemejan notablemente a las señales características para la jadeíta: en  $387\text{ cm}^{-1}$  se detectan las vibraciones del enlace Al-O; las vibraciones de flexión del enlace Si-O se aprecian como una señal en  $700\text{ cm}^{-1}$ , en tanto que las vibraciones de estiramiento Si-O aparecen en  $1049\text{ cm}^{-1}$ .

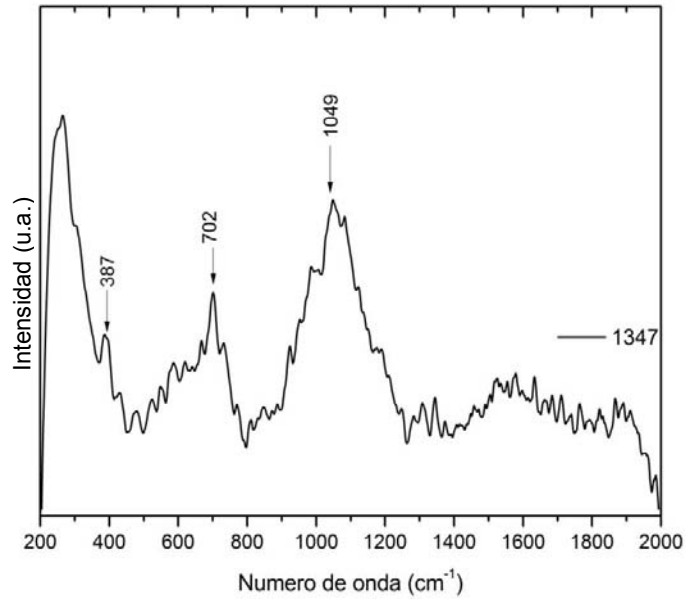


Fig. 112. Espectro Raman de jadeíta identificado.

Artefacto 1348



Fig. 113. Pieza 1348

Tabla 23. Puntos analizados

Espectroscopia	Puntos analizados		
	1	2	3
hachuelas	1	2	3
IR	0	0	0
Raman	0	0	0
FRX	12	8	7

En este caso, no se logró hacer una identificación molecular por falta de tiempo en la salida de campo. sin embargo, a partir de FRX se observó la alta presencia de Ca, por lo que se puede asumir que se trata de un compuesto de carbonato de calcio.



## Resultados Globales

Las técnicas espectroscópicas moleculares IR y Raman se emplearon para identificar la presencia de amazonita, cuarzo, moscovita, jadeíta y onfacita. En ambos casos, los espectros obtenidos experimentalmente fueron comparados con las referencias de las bases de datos RUFF y Ostrooumov <sup>[126-127]</sup>, y se muestran en la figura 114.

De las 21 artefactos analizados se analizaron 305 piezas, si se considera que en algunos casos no es factible realizar la caracterización por la tres técnicas principales se alcanza un porcentaje de efectividad del 93%, por lo que las técnicas espectroscópicas moleculares son instrumentos analíticos ideales para la identificación de la composición mineralógica no destructiva de la lítica estudiada en este proyecto.

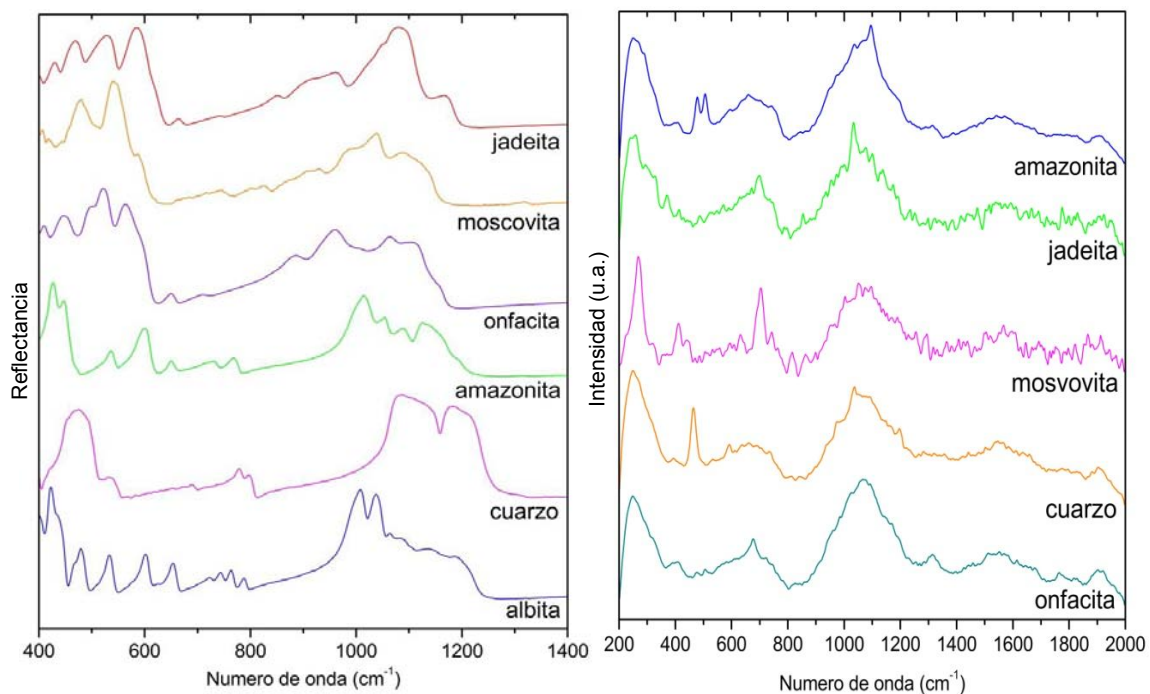


Fig. 114. Espectros de Espectroscopia IR y Raman de los minerales encontrados en las colecciones de los Templos estudiados.

A continuación se presenta una tabla que compara los minerales identificados utilizados en los ajuares reales de los templos analizados:

Tabla 24. Comparación de los minerales identificados en los Templos estudiados.

Mineral	XVIII-A 250-450 d.C.	Cruz 300-600 d.C.	Calavera 700-770 d.C.	XVIII 600-850 d.C.
Albita	✓	-	✓	✓
Amazonita	-	-	-	✓
Jadeíta	✓	-	✓	✓
Moscovita	-	✓	-	✓
Cuarzo	-	-	-	✓
Onfacita	-	✓	-	✓

De acuerdo a la tabla 24, que corresponde a los objetos estudiados y que han sido datados anteriormente entre los periodos 250-850 d.C. conforme se señala en la tabla, se puede observar que para el periodo 250-450 d.C. los minerales más comunes son jadeíta y albita y justamente en la máscara estudiada en el Templo XVIII-A, se presentan en coexistencia debido al proceso metamórfico de la roca como se aprecia en la figura 31. Posteriormente, los minerales presentes durante el periodo 300-600 d.C. son moscovita y onfacita y para el periodo de 600-850 d.C. hay más variedad de minerales. Esto se puede deber a la posible explotación de más yacimientos minerales, diferentes a los conocidos en las etapas tempranas.

Finalmente, se agrega una tabla a manera de resumen en donde se muestran los número de onda experimentales observadas en la identificación mineral

Tabla 25. Números de onda experimentales de los minerales identificados en los Templos estudiados.

	FTIR (cm <sup>-1</sup> )	Raman (cm <sup>-1</sup> )
Jadeíta	424	328
	585	700
	950	1034
	1100	
Albita	479	478
	601	505
	1007	764
	1037	815
Onfacita	409	412
	569	679
	1063	
Moscovita	477	268
	745	410
	915	700
	1036	
Cuarzo	474	354
	778	466
	795	
	1185	
Amazonita	535	480
	599	509
	650	749

### *Identificación elemental*

Al aplicar la espectroscopia de fluorescencia de Rayos-X (FRX) a los objetos prehispánicos analizados en Palenque, la composición elemental fue determinada a partir del análisis de los espectros de rayos X y sus intensidades, considerando las energías de las emisiones características K y L (keV) de los elementos detectados. Todos los elementos químicos observados en ésta técnica corresponden a los minerales identificados previamente por Infrarrojo y Raman (jadeíta, albita, amazonita, moscovita, cuarzo, onfacita, obsidiana, concha), además se determinaron los elementos químicos traza asociados a posibles impurezas características de los yacimientos de los minerales. En la tabla 26 se muestran los elementos representativos y los elementos traza que se obtuvieron en las piezas estudiadas a partir del análisis con FRX.

Para el enfoque cuantitativo por FRX, se emplearon las intensidades de rayos X que son proporcionales a las concentraciones elementales. El análisis de las intensidades (área bajo los picos) de los elementos presentes permite realizar el estudio de la procedencia más probable de artefacto lítico cuando se comparan las intensidades relativas de los elementos presentes con las de los yacimientos minerales. Esto es factible para minerales de un mismo tipo. Para este propósito, se llevó a cabo un estudio estadístico como método de exploración de datos, de manera que fue posible analizar e interpretar la variación en las proporciones de los elementos presentes en cada pieza, determinar los que tienen una composición similar y comparar con la composición de los yacimientos conocidos de jadeíta. Los procedimientos de análisis estadísticos de cúmulos y componentes principales son los estudios estadísticos más adecuados para esta inspección a partir de las intensidades relativas con métodos de normalización. Las intensidades se miden mediante de los espectros con el programa AXIL.

El análisis de cúmulos, también llamado "cluster analysis", es una técnica cuantitativa cuyo propósito es definir en una representación gráfica (dendograma) agrupaciones de un conjunto de datos categorizando las similitudes del material utilizando la distancia euclidiana. Los datos sujetos al estudio se van agrupando partiendo de los más semejantes entre sí y continuando con las agrupaciones de menor similitud hasta llegar a un único grupo. El material estudiado poseerá similitudes entre sí y podrá reunirse en niveles jerárquicos <sup>[128]</sup>. Para la comparación de las piezas se emplean las intensidades relativas de los elementos observados.

Tabla 26 . Elementos identificados por FRX en los minerales encontrados en los templos estudiados.

	Pieza	Identificación mineral	Elementos representativos	Elementos traza
Calavera	1344	Jadeita	Fe, Ca, Cr, Si, Sr	Ga, Mn, Ti, S, Hg, Ni
		Albita	Fe, Ca, Cr, Si, Sr	Hg, Zn, Mn, Ga, Ti
	1761	Albita	Fe, Ca, Si, Cr	Mn, Zn
		Jadeita	Fe, Ca, Si, Sr, Cr	Mn, Ga, Cr, Ni, V, S
	1762	Jadeita	Fe, Ca, Sr, Cr, Si	Ga, Mn, Ti, Ni
	1763	Jadeita	Fe, Ca, Si, Sr, Cr	Ni, V, Mn
1764	Jadeita	Fe, Ca, Si, Sr, Cr,	Mn, S	
Cruz	1410	-	-	-
	1411	Moscovita	K, Fe, Sr, Ti, V, Si	Rb, Ca, Cr
		No identificado	Sr, Ca, Fe, K, Si, Ti	V, Rb
	1412	Moscovita	K, Fe, Sr, Ti, V, Si	Rb, Ca, Cr
		No identificado	Sr, Ca, Fe, K, Si, Ti, V	Pb, Rb, Mn
1413-1424	onfacita	Fe, Ca, Sr, Si, Cr	Mn, Ni, Ti, S	
XVIII	1765	Jadeita	Fe, Ca, Cr, Si, Sr	Mn, Ni,
		Moscovita	K, Fe, Sr, Ti, Ca, Cr, Si,	Rb, Zn, Cu, Ni
		jadeita/albita	Fe, Ca, Si, Cr	Mn, Ni, Ti, K
		Onfacita	Fe, Ca, Cr, Si, Sr	K, Ni, Mn
	2433	Cuarzo	Ca, Cr, Fe, Si, Ni, K,	Cu, Mn, Zn, Rb
		Jadeita	Fe, Ca, Si, Cr, Ti	Ga, Ni, Mn
		Onfacita	Ca, Fe, Cr, Sr, Si,	Ni, Mn, Ga
	2439	Albita	Fe, Ca, Sr, Si, Cr,	Ga, Zn, Ni, Mn, K, S
		Jadeita	Fe, Ca, Si, Cr, Sr, Ti	Mn, Ga, Ni
		jadeita/albita	Fe, Ca, Si, Sr, Ti, Cr	S, Mn
	2440	jadeita/albita	Fe, Ca, Si, Sr, Cr	S, Mn, Ti
		amazonita/albita	Rb, K, Ca, Cu, Fe, Si	Hg, Ti
		Albita	Fe, Ca, Si, Sr	Cu, K, Mn, Ti
		Onfacita	Ca, Fe, Sr, Si, Cr	Mn, K, Ti
	2441	jadeita/albita	Fe, Ca, Cr, Sr, Si	Ni, Cu, Mn, Ti, K
		Jadeita	Fe, Ca, Cr, Si, Ti	Hg, Zn, Mn, Ni, K
	2442	Amazonita	Rb, K, Fe, Ca, Si	Pb, Ga
		Jadeita	Fe, Ca, Cr, Ti, Si	Hg, Mn, K
		Onfacita	Ca, Fe, Cr, Sr, Si, Ti	Mn, Ni, K
	2443	Albita	Sr, Ca, Fe, Ni, Si, Cr	Hg, Mn
		Jadeita	Fe, Ca, Sr, Si, Cr, Ti	Ni, Mn, Hg
		Onfacita	Fe, Ca, Sr, Si, Cr	Mn, Zr, Ni
		Cuarzo	Fe, Cr, Ca, Si, K	Hg, Ni, Mn, S
2671	Amazonita	Rb, K, Si, Ca, Fe	Ga, Pb, Se	
	Jadeita	Fe, Ca, Si, Cr, Ti	Cu, Mn, Ni, S	
2933	Albita	Si, Sr, Ca, Fe	Zn	
	Jadeita	Fe, Ca, Si, Cr	Rb, Mn	
XVIII-A	1343	jadeita/albita	Fe, Ca, Cr, Si, Sr, Ti	Ni, Zn, Mn
		Obsidiana	Fe, K, Ca, Si, Ti	Rb, Sr, Mn
		Concha	Ca, Sr, P	-
	1347	Jadeita	Fe, Ca, Si, Cr,	S, Ni, Ti, Mn
1348	-	Ca, P, Sr, Fe	-	

Por otra parte, el objetivo del método estadístico multivariante de componentes principales es disminuir la información contenida en un número de variables de la muestra (con pérdida mínima de información), en un grupo menor de variables llamados factores, tal que con ciertos coeficientes de correlación se explique la mayor parte de la varianza observada en las variables de los datos en estudio, proporcionando así una interpretación de ese nuevo espacio <sup>[129]</sup>. El propósito de la técnica de análisis factorial es reducir dimensiones, creando una nueva variable (factor) que se forma a partir de las variables originales; en este caso en particular, las variables originales fueron las intensidades relativas de los elementos observados a partir de la técnica de FRX normalizados por el logaritmo base 10. De esta manera es posible comparar las intensidades de los elementos presentes en cantidades mayores, menores y de los elementos traza, así como sus variaciones.

Para fines de esta exploración estadística, se consideraron sólo a las cuentas y teselas con una composición mineral afin, lo que incluye jadeíta, albita, jadeíta/albita y onfacita, ya que éstos pueden encontrarse en un mismo yacimiento dada su formación mineralógica. Con este análisis se propone establecer la semejanza en su composición elemental, lo que se interpreta como se menciona en términos de fuentes de procedencia comunes o similares para los minerales antes mencionados.

Por lo anterior, se realizó el estudio estadístico considerando sólo los ornamentos que contienen un mayor número de piezas de una composición mineral similar. Por lo cual, se analizaron las cuentas de los collares y pulseras encontradas en el Templo XVIII y las teselas de la máscara del Templo XVIII-A.

Como primera aproximación, se analizaron los logaritmos de los promedios de datos de las intensidades relativas elementales de cada pieza con el método de cúmulos con el fin de tener una primer valoración visual de posibles grupos formados, considerando que debido a la similaridad en la composición química de los minerales, es probable la separación de las cuentas y teselas analizadas. En la figura 115, podemos observar en el dendograma la formación de tres grupos que se encuentran separados por los colores anaranjado, verde y rojo y que revelan la relación en la composición de las piezas debido a las diferencias en su composición química obtenidas empleando FRX. A partir de esta relación en las similitudes elementales entre las piezas estudiadas, se puede deducir que no todas las cuentas y teselas usadas en la manufactura de los ornamentos provienen de un mismo yacimiento.

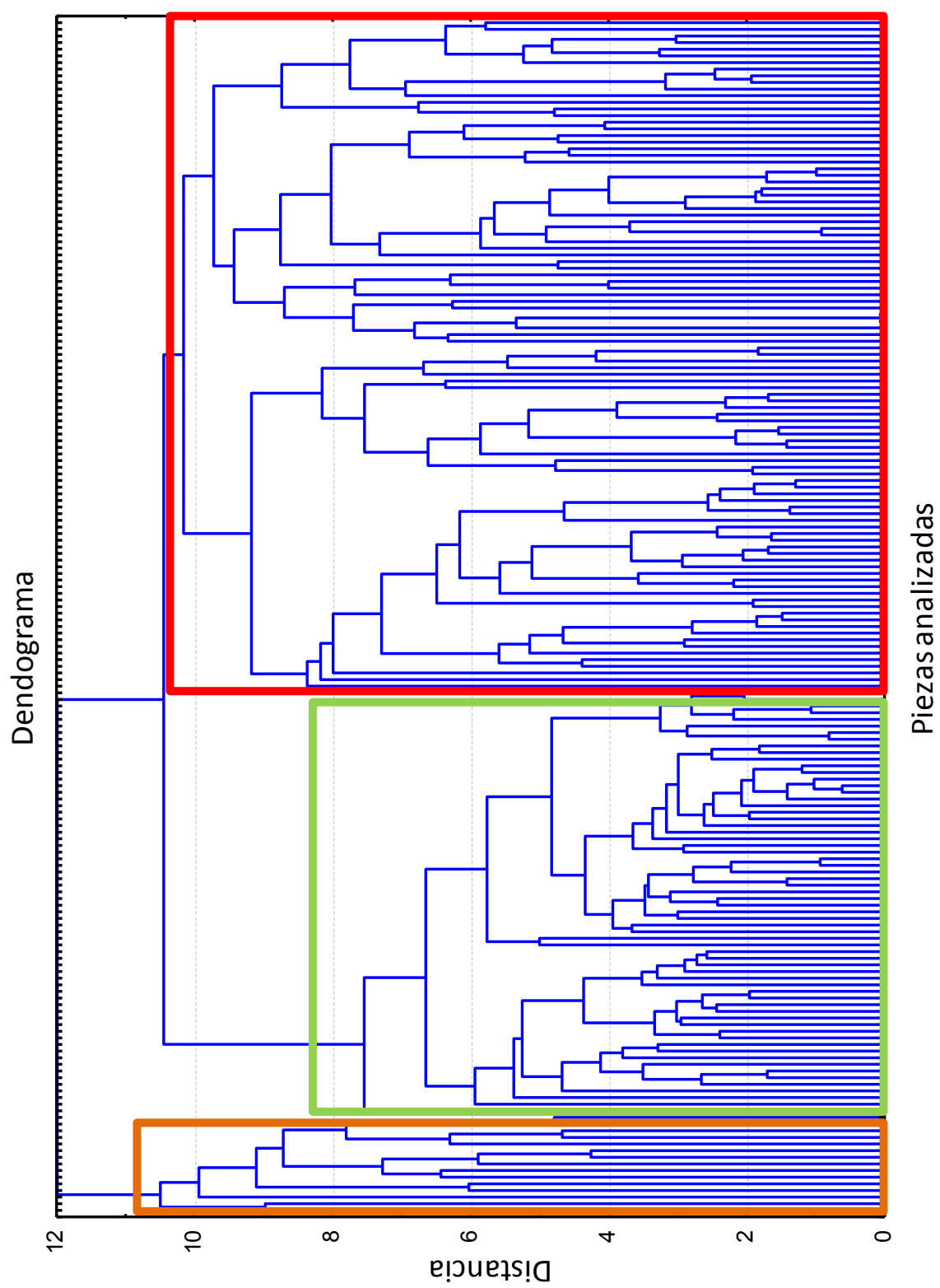


Fig. 115. Dendograma de las piezas del Templo XVIII y de la máscara del templo XVIII-A mostrando la información de las similitudes entre las piezas.

Por otro lado, la figura 116 muestra la gráfica obtenida a partir del estudio de componentes principales especificando mediante colores a los minerales que previamente fueron identificados a través de FTIR y Raman. Se analizaron los logaritmos de los promedios de datos de las intensidades relativas elementales de cada pieza. En el caso de las cuentas y teselas que no se lograron determinar por las espectroscopías moleculares pero que presentan características similares, se nombraron en la gráfica como "no identificado" y corresponden a piezas con composición química similar a la jadeíta. Asimismo, se emplearon dos referencias de jadeíta procedentes del Valle de Motagua (M) y de Verapaz (V) con el fin de comparar la composición de las cuentas y teselas estudiadas con éstas y así, lograr discernir si las cuentas que conforman los ornamentos del Templo XVIII y las teselas de la máscara del Templo XVIII-A provienen de alguno de esos yacimientos o no.

En la gráfica (fig. 116) se observa la formación de tres grupos al igual que en el dendograma expuesto anteriormente (fig. 115), por lo que es evidente que las cuentas y teselas provienen de tres yacimientos diferentes.

Realizando una comparación de los promedios de las intensidades relativas de rayos X de los elementos detectados en las piezas de cada grupo, se observó que las diferencias entre éstos están dadas principalmente por las proporciones de los elementos químicos que se muestran en la tabla 27; si bien estos elementos se encuentran en la composición elemental de todos los grupos, no lo están en las mismas proporciones.

Tabla 27 . Elementos químicos con mayor proporción en los grupos que fueron determinados por el método de componentes principales.

Grupo 1	Grupo 2	Grupo 3
Si	V	Zn
Ca	Ga	K
Fe		Ti
Cr		

Como podemos notar en la figura 116, las teselas correspondientes a la máscara 1343 del Templo XVIII-A encajan con el grupo número 3, con lo cual, se puede inferir que este yacimiento mineral desconocido fue probablemente el principal depósito del cual proceden las teselas y habría sido explotado durante el periodo más temprano (250-450 D.C.). Probablemente los mayas también comenzaron a explotar Verapaz y Motagua en este periodo,



ya que algunas de las teselas de la máscara se agrupan en los otros grupos. Igualmente se puede notar que algunas cuentas de las piezas 2671 y 2441 también se encuentran en el grupo tres; esto se puede explicar, además de que el yacimiento pudo seguir siendo explotado en épocas más tardías, también con la posibilidad de reciclaje de los minerales, ya que se sabe que los mayas solían reciclar los minerales utilizados en los ornamentos para la fabricación de otros ajuares, como fue el caso del ajuar funerario de Pakal.

Por otra parte, se demuestra que el grupo dos concuerda con la referencia de Motagua y el grupo uno con Verapaz, por lo que se asume que las cuentas que se encuentran dentro de estos grupos están probablemente vinculadas con los yacimientos de Motagua y Verapaz, respectivamente. Además, es notable en la gráfica de componentes principales (fig. 116) que durante el periodo de 600-850 d.C. Motagua y Verapaz fueron los principales yacimientos minerales utilizados para la manufactura de ornamentos prehispánicos de lítica verde para los templos estudiados en este proyecto, siendo Verapaz el yacimiento con más variedad mineralógica de los tres yacimientos observados en la gráfica.

La explotación de más yacimientos, el comercio de los minerales y la expansión de las rutas de intercambio durante el periodo Clásico tardío se puede relacionar con el periodo de mayor auge que tuvo la Ciudad de Palenque durante el reinado de Pakal.

Tabla 28 . Piezas presentes en los grupos formados estudiadas por componentes principales.

Grupo 1	Grupo 2	Grupo 3
1343	1343	1343
1765	2433	2441
2433	2443	2671
2440	2671	
2441		
2442		
2443		
2671		

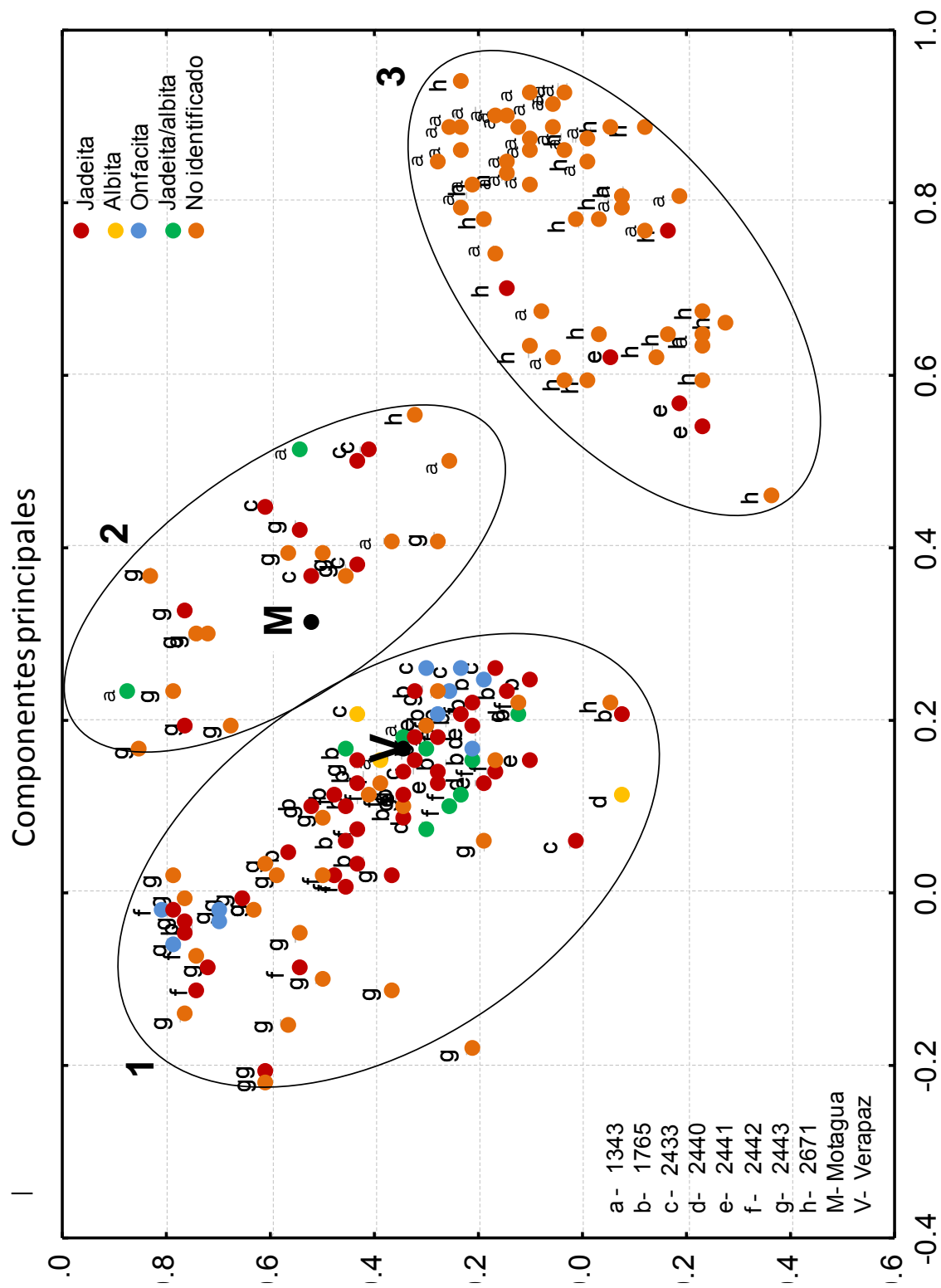


Fig. 116. Componentes principales de las piezas del Templo XVIII y de la máscara del templo XVIII-A mostrando la información de tres diferentes grupos, probablemente tres diferentes yacimientos minerales.

## Colorimetría

Las siguientes figuras se muestran en orden cronológico de manera que se pueda mostrar los cambios en las tonalidades de las piedras utilizadas en las ofrendas. Se puede observar que en los cuatro templos estudiados existe bastante diversidad en el color de los minerales, sin embargo, se puede notar que se tuvo un especial cuidado en la selección de la tonalidad para cada pieza fabricada. Además, también se puede observar que en los templos XVIII-A y de la Calavera, las tonalidades se orientan más hacia el verde-amarillo; para el templo de la Cruz, se puede notar la orientación de los tonos hacia el verde-azul; sin embargo, el templo XVIII presenta tonalidades hacia verde-amarillo y verde-azul. La diversidad de color en el último templo se puede deber a que para ese periodo de Palenque, el número de yacimientos explotados era mayor, lo que podemos observar en la figura 116, ya que las piezas estudiadas de este templo se encuentran dispersas en los diferentes grupos.

- Templo XVIII-A

En este templo, únicamente fue posible aplicar la colorimetría en la pieza 1347, mostrando que tonalidad de la pieza se inclina más hacia el cuadrante verde-amarillo.

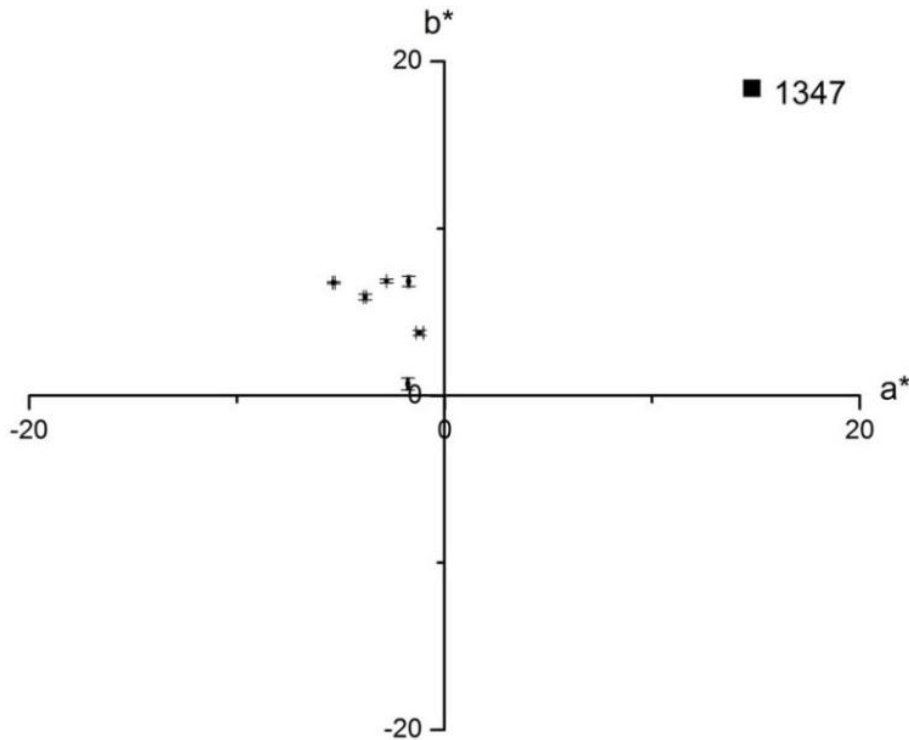


Fig. 117. Diagrama colorimétrico del Templo XVIII-A

- Templo de la Cruz

En la gráfica colorimétrica del Templo de la Cruz podemos observar similitudes en el color de las piezas 1410 y 1413-1424, mismas que están conformadas por el mismo mineral y pertenecen a la región del verde-amarillo. Las piezas 1411 y 1412 se localizan en la región del verde-azul y, de igual manera que las piezas anteriores, muestran similitudes en el color.

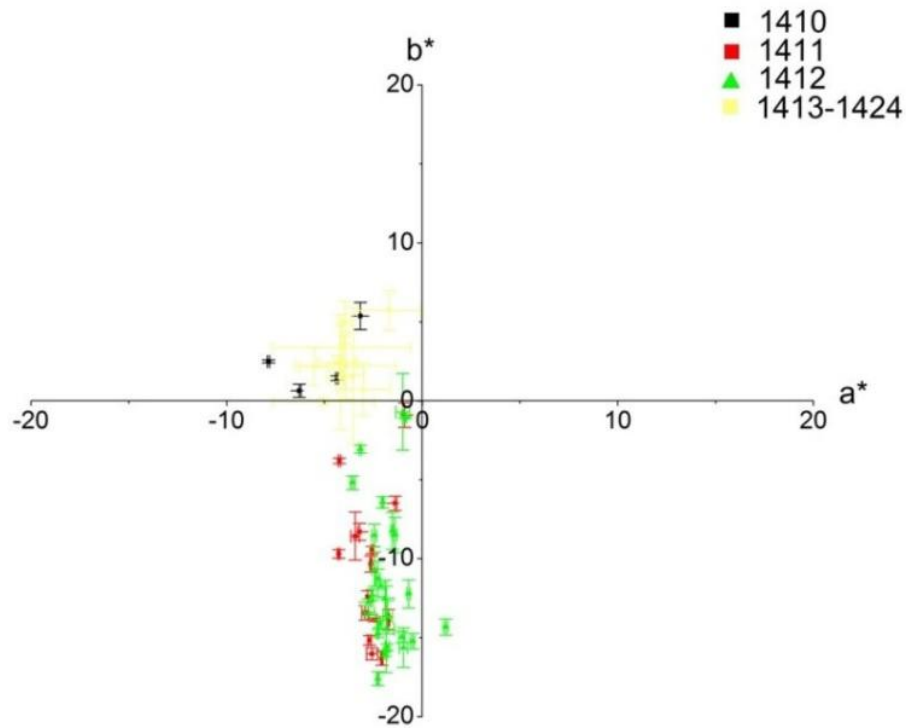


Fig. 118. Diagrama colorimétrico del Templo de la Cruz.

- Templo de la Calavera

Se realizó la gráfica de comparación colorimétrica de las piezas analizadas del Templo de la Calavera, en donde se pueden observar las similitudes de color en las piezas en general, aunque la pieza 1763 muestra una dispersión colorimétrica mayor que el resto de los ornamentos. Todas las piezas pertenecen a la región del verde-amarillo, con excepción de la pieza 1344 que es más oscura a la vista y, por medio del estudio colorimétrico, se puede observar que cae en la región (-,-) perteneciente a la zona de verde-azul.

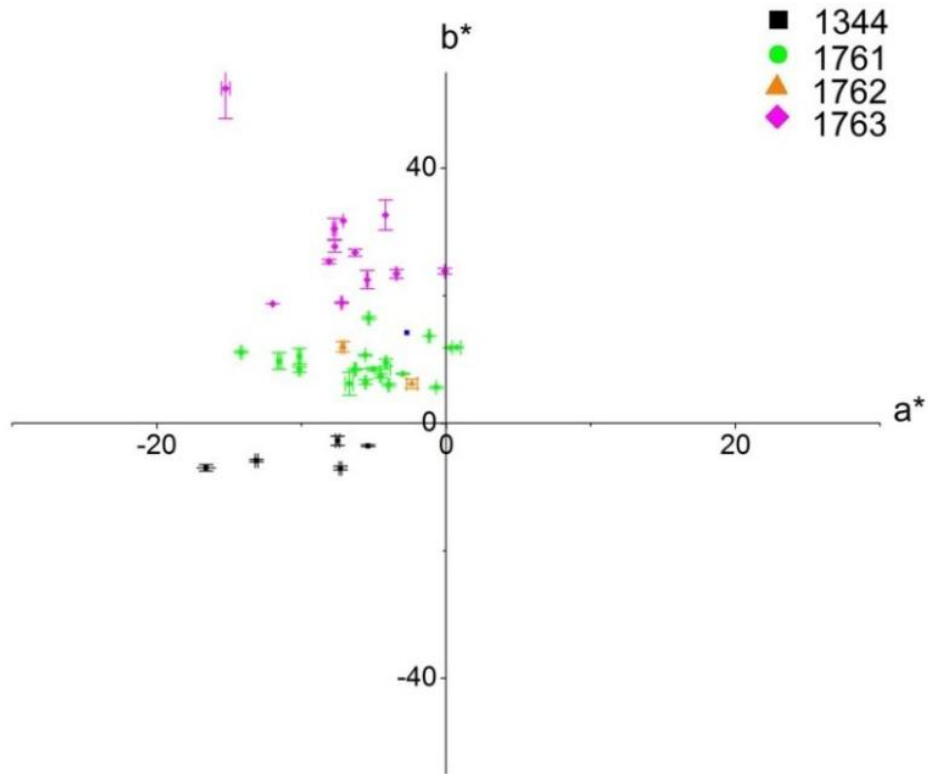


Fig. 119. Diagrama colorimétrico del Templo de la Calavera

- Templo XVIII

Podemos observar que, al estar las piezas 1765, 2433 y 2440 conformadas por varias cuentas que a simple vista muestran una variedad de tonos verdes, hay una mayor dispersión en las mediciones del color. Mientras que en la pieza 2933, a pesar de que es un tallado, éste presenta heterogeneidad, razón por la cual sus mediciones se encuentran dispersas.

La diferencia en las tonalidades del color se debe a la variedad mineralógica identificada en el templo, esto puede ser una consecuencia del auge de Palenque en el periodo comprendido entre el 600-850 d.C. durante el reinado de Pakal, durante el cual hubo un aumento en el comercio y en las rutas de intercambio.

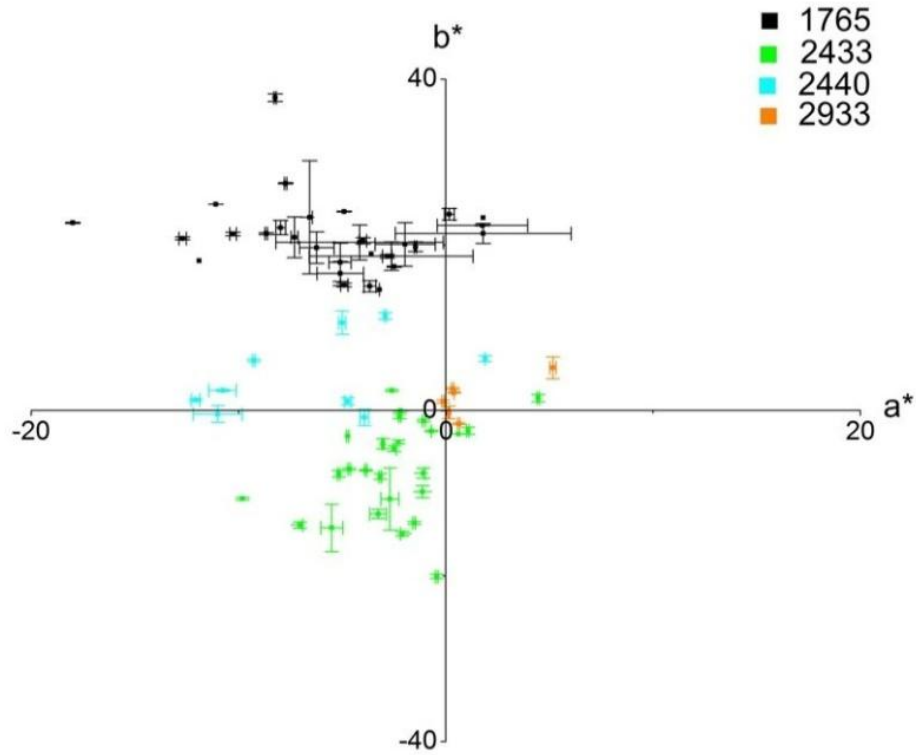


Fig. 120. Diagrama colorimétrico del Templo XVIII.

Los estudios colorimétricos desarrollados lograron proveer información colorimétrica acerca de las tonalidades de los ornamentos. Es posible observar diferencias en las medidas de color entre los objetos de los templos estudiados, debido a la diversidad de minerales cuya composición química tiene un impacto directo en su tonalidad. Incluso, es notable la diferencia de tonos en las colecciones de un mismo templo.

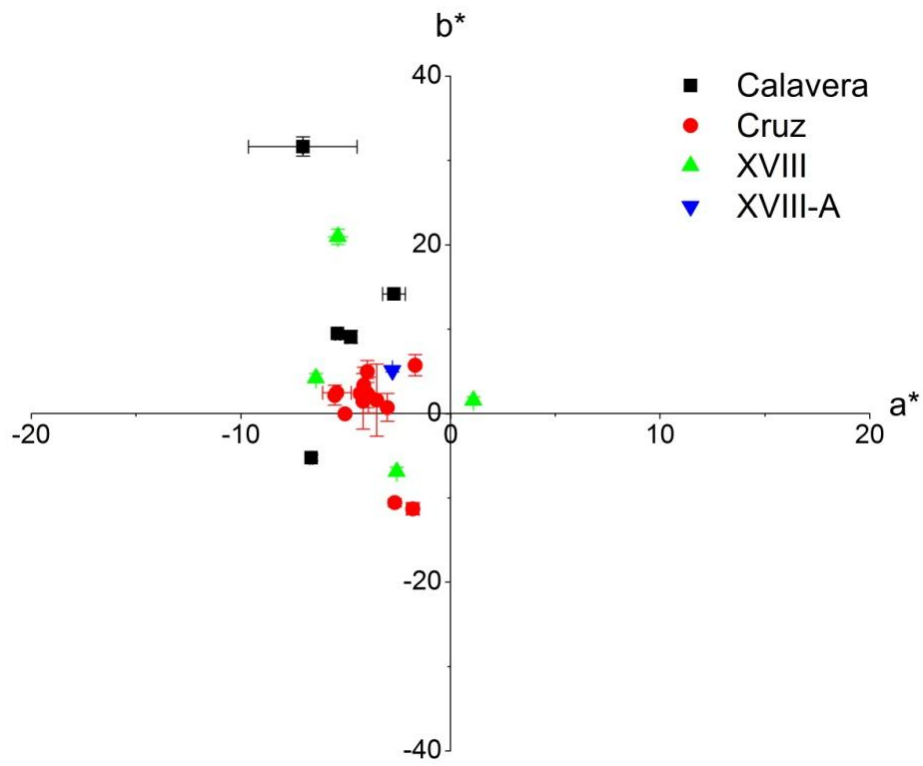


Fig. 121 Diagrama colorimétrico de los Templos estudiados.

## CONCLUSIONES

En esta investigación se logró llevar a cabo un análisis no destructivo *in situ* mediante técnicas espectroscópicas de piezas arqueológicas que integran las colecciones de ofrendas funerarias de algunas tumbas reales del periodo Clásico (200-900 d.C.) de los Templos de la Calavera, de la Cruz, XVIII y XVIII-A de una de las ciudades más importantes y poderosas de la civilización maya: la Ciudad de Palenque, Chiapas. Las técnicas espectroscópicas portátiles de infrarrojo, Raman, fluorescencia de Rayos-X y colorimetría permitieron la caracterización de la lítica verde estudiada contribuyendo a la integración de una metodología de análisis adecuada para este tipo de materiales. De las 21 artefactos analizados se analizaron 305 piezas, si se considera que en algunos casos no es factible realizar la caracterización por la tres técnicas principales se alcanza una efectividad del 93%.

Mediante las espectroscopias Raman e Infrarroja (FTIR) se realizó una identificación mineral de las piezas arqueológicas, al comparar las bandas obtenidas en sus espectros con espectros de referencia de minerales conocidos y de bases de datos de minerales. La espectroscopia infrarroja permitió una primera identificación mineral y posteriormente se utilizó la espectroscopia Raman de manera complementaria para confirmar la presencia de los minerales presentes. Los resultados con las espectroscopias moleculares proporcionaron información sobre los minerales empleados en la utilización de los ajuares funerarios reales mayas de Palenque, donde se revela una variedad de minerales con tonalidades verdes, como la jadeíta, amazonita, onfacita, cuarzo, moscovita y albita, además de una mezcla jadeíta/albita. En algunos casos, la espectroscopia Raman permitió confirmar parcialmente esta identificación ya que su aplicación fue limitada debido a la fluorescencia inducida por el láser de 785 nm del equipo disponible para este estudio de minerales.

La técnica de Fluorescencia de Rayos X (XRF) portátil permitió obtener una medida de la composición elemental de los minerales identificados a partir de las intensidades relativas de los elementos detectados en cada pieza. Adicionalmente, con los resultados obtenidos con esta técnica, se emplearon métodos estadísticos de exploración de datos, con el fin de identificar los posibles yacimientos de piedras verdes, específicamente de jadeítas, explotados en Mesoamérica durante el periodo Clásico. Para el estudio se contaron con referencias minerales de los yacimientos de Motagua y Verapaz, Guatemala. Los análisis estadísticos confirmaron una diversidad en la composición química de las piezas de jadeíta y minerales afines, que



resultó en la identificación de tres yacimientos diferentes de las teselas. Considerando la cronología establecida para las ofrendas y ajuares estudiados, se asume que los mayas extrajeron minerales de un yacimiento desconocido entre el periodo 250-450 d.C. y posteriormente, la mayor parte de las teselas proceden de los yacimientos de Motagua y Verapaz, los cuales habrían sido explotados principalmente en el periodo 600-850 d.C. durante el gran auge de la Ciudad de Palenque bajo el reinado de Pakal.

El estudio de colorimetría se realizó para generar información que concierne a las tonalidades de color verde de los diferentes artefactos analizados, mostrando que, aunque las piezas pertenezcan a un mismo templo, no todas ellas presentan medidas de color similares y cercanas entre ellas. Las piezas mostraron dispersión colorimétrica, misma que se puede explicar ya que, a simple vista, los ornamentos muestran heterogeneidad en sus tonalidades. No obstante, es importante resaltar que, al fabricar estas piezas, se tuvo un especial cuidado en la selección de los minerales y sus tonalidades para que fueran similares en cada tumba.

La variedad en los colores y sus tonalidades del Templo XVIII podría estar vinculada a que, a partir del crecimiento político de Palenque después del 600 d.C., la diversidad de minerales disponibles fue mayor, tal que en éste templo se encontró además de jadeíta, amazonita y cuarzo que presentan esas tonalidades diferentes.

A partir de los resultados obtenidos, se puede afirmar que los entierros palencanos estudiados eran de personajes de gran jerarquía en la civilización maya porque sus ofrendas funerarias cuentan con los minerales verdes más apreciados y de la mayor calidad, los que eran de gran importancia en esa época ya que este color investía a la clase alta mesoamericana. En un contexto arqueológico, los minerales verdes son valiosos objetos de estudio ya que se ha mostrado que a partir de su caracterización, se infiere información importante acerca de sus propiedades químicas haciendo posible rastrear la procedencia de estos materiales e indagar sobre las posibles rutas de intercambio en la época prehispánica.

Se concluye que la metodología establecida en el proyecto de investigación permitió una adecuada caracterización de la lítica mesoamericana de tumbas reales en Palenque, Chiapas, y que se puede extender su uso a otras problemáticas similares. Es notorio que la combinación de técnicas espectroscópicas proporciona información complementaria entre sí, por lo que el uso de todas éstas en conjunto es crucial para obtener resultados satisfactorios para la

identificación de piezas con valor histórico y cultural. Este tipo de estudio no habría sido posible en toda su amplitud y alcance si las técnicas no se hubiesen aplicado con equipos portátiles y de manera no destructiva. Si bien, estos equipos no son tan sensibles como los utilizados en el laboratorio, proporcionan información suficiente y muy adecuada para realizar la caracterización y llevar a cabo la interpretación de los datos.

Como resultado de este trabajo de investigación se determinó tanto la composición química, la identificación mineral, variabilidad mineralógica en los complejos funerarios y el vínculo de las piezas de minerales de jadeíta con tres diferentes yacimientos explotados para la producción de artefactos mesoamericanos.

Este proyecto fundamenta gran parte de los resultados obtenidos en el uso de técnicas de química analítica instrumental aplicadas a la arqueometría. Este proyecto en particular hace aplicación de la química, mediante el uso de diversas técnicas espectroscópicas, para ahondar en la importancia de las piedras verdes en la cultura maya, contribuyendo así a fortalecer el conocimiento acerca de la fascinante historia del México prehispánico.

## **PERSPECTIVAS**

Si bien se alcanzaron las metas planteadas en esta investigación, es necesario decir que para un análisis más completo de los ajuares reales estudiados, es conveniente aplicar otras técnicas como la de difracción de Rayos-X directamente de los objetos (*in situ*), para determinar con mayor precisión la composición mineral de los artefactos. De igual manera, un estudio preliminar utilizando imagenología con luz ultravioleta y técnicas microscópicas (ópticas y electrónicas) pueden ser útiles para ayudar a determinar posibles zonas de interés y complementar la información.

Una manera de mejorar la medición con Raman, es el empleo de diversos láseres así lograr disminuir la fluorescencia y emplear el más adecuado para cada tipo de mineral o material presente.

Es conveniente continuar con este tipo de estudios para poder integrar bases de información de estos materiales mucho más completas y extensas, así como realizar numerosos estudios prospectivos de fuentes geológicas para poder interpretar de una manera más cabal las informaciones obtenidas, sobre todo para la procedencia de minerales más comunes como cuarzo, calcita y serpentinas, ampliamente usados en el periodo prehispánico.

## ANEXO

A continuación, se presentan algunos de los espectros experimentales obtenidos en el estudio de los templos en donde se identificaron los elementos químicos presentes en la lítica verde mesoamericana.

### Espectros de Fluorescencia de Rayos-X

- Templo de la Calavera

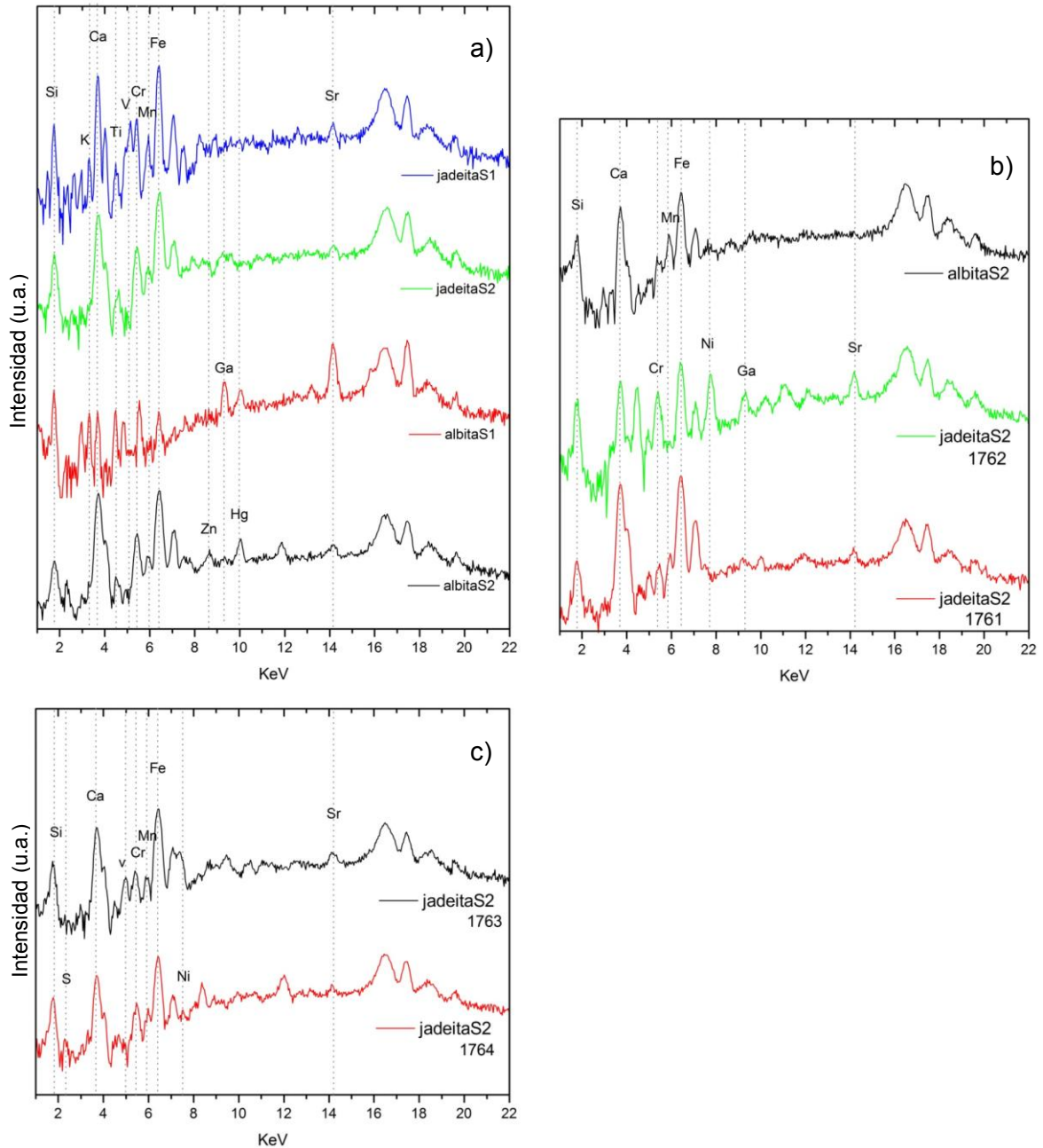


Fig. 122. Espectros de FRX de las piezas a)1344; b)1761 y 1762; c)1763 y 1764

- Templo de la Cruz

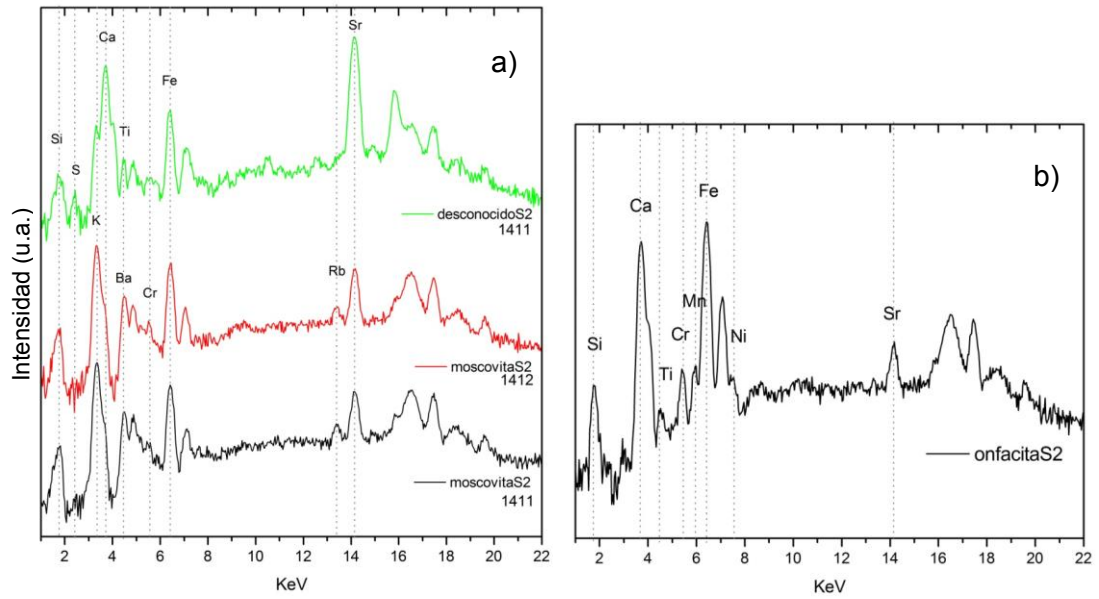


Fig. 123. Espectros de FRX de las piezas a) 1411 y 1412; b) 1413-1424

- Templo XVIII

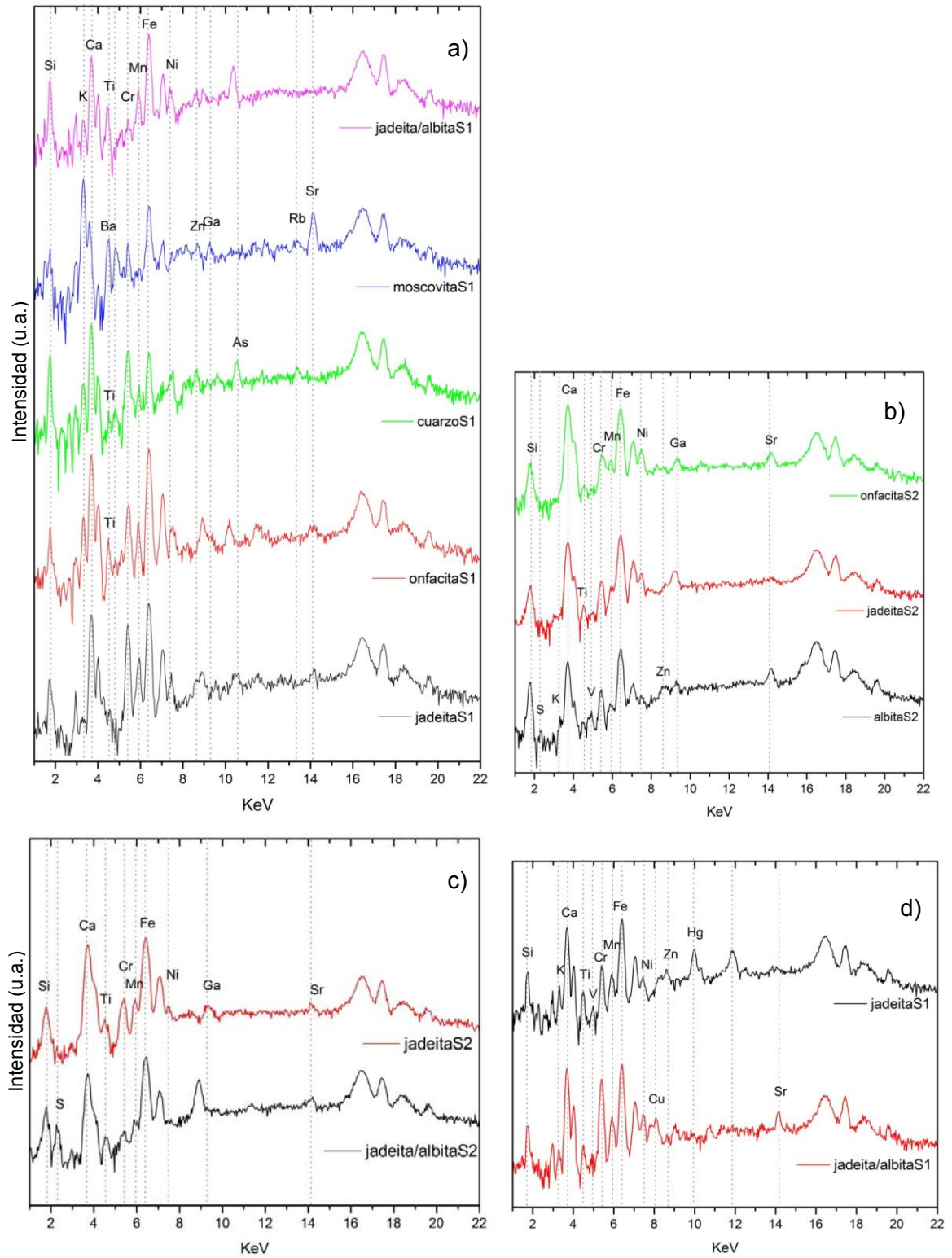


Fig. 124. Espectros de FRX de las piezas a)1765; b)2433; c)2439; d)2441

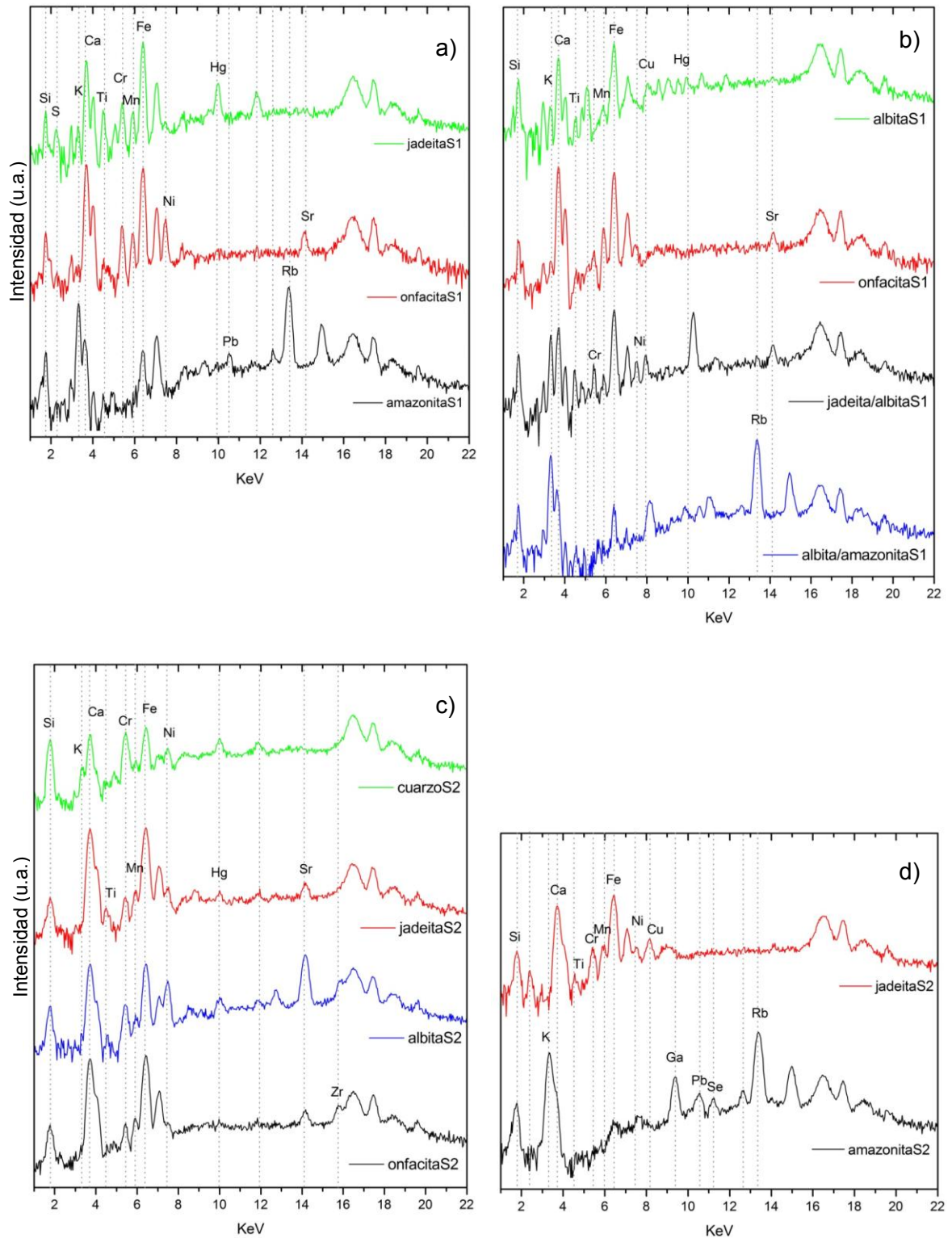


Fig. 125. Espectros de FRX de las piezas a)2440; b)2442; c)2443, d) 2671

- Templo XVIII-A

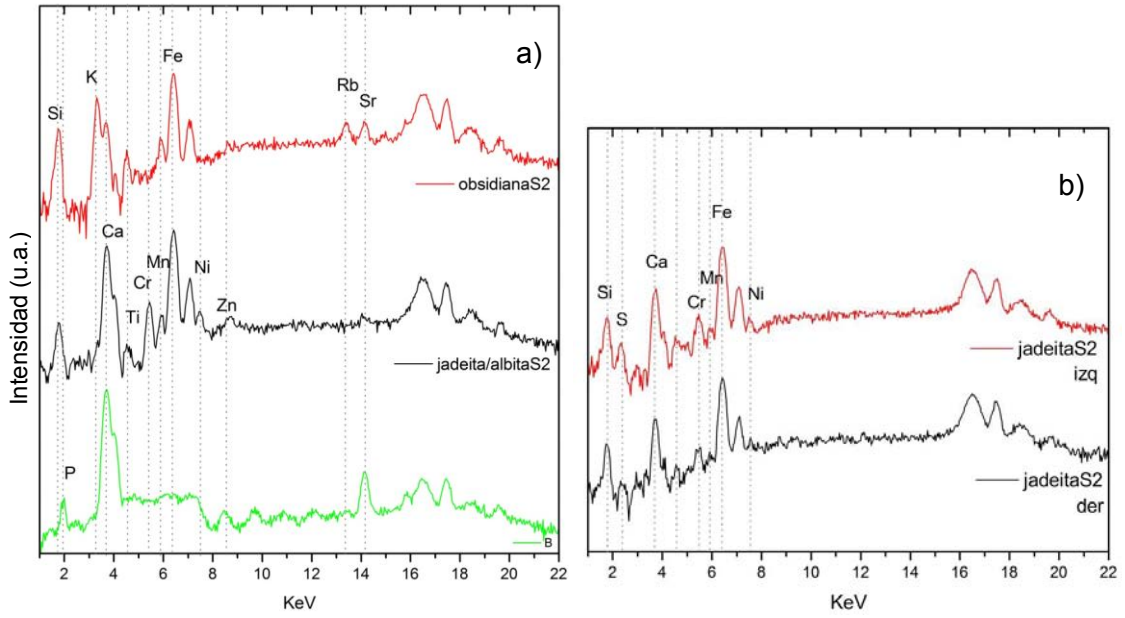


Fig. 126. Espectros de FRX de las piezas a)1343; b)1347

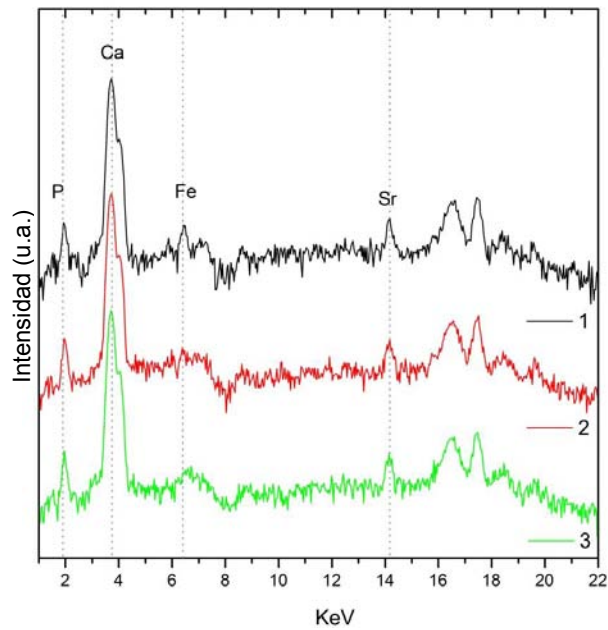


Fig. 127. Espectro de FRX de la pieza 1348

## BIBLIOGRAFIA

1. Douglas T. 2011. *An introduction to Archaeological Chemistry*, Chapter 4. Springer. 78-87, 115-122.
2. Shackley M. 2011. *An Introduction to X-Ray Fluorescence Analysis in Archaeology*, en *X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF) in Geoarchaeology*. Springer. 7-43.
3. Lange F. 1993. *The enigma of Jade, with mineralogical Reference to central American source Materials*, en *Pre-Columbian Jade: New Geological and Cultural interpretations. Part II*. University of Utah Press. 82-125, 133-140.
4. Rapp G. 2009. *Archaelomineralogy*. 2<sup>nd</sup> ed. Springer. 17-44, 45-62, 69-90, 91-120.
5. Bishop R., Lange F. 1991. *Jade in Mesoamerica*, en *Jade*. Chapter 14. Springer. 317-341.
6. Calligaro T. 2005. *The origin of Ancient Gemstones Unveiled by PIXE, PIGE and  $\mu$ -Raman Spectroscopy*, en *X rays for aachaeology*. Springer. 101-112.
7. Ruvalcaba J.L., Daneels A., Vaggi M., Aguilar M. 2010. *Non-Destructive Characterization of Green Stone Pieces from La Joya Site, Veracruz, Mexico*, en 2nd Latin-American Symposium on Physical and Chemical Methods in Archaeology, Art and Cultural Heritage Conservation (LASMAC 2009). Universidad Autónoma de Campeche, Instituto Nacional de Antropología e Historia, 49-55.
8. Ruvalcaba J.L., Filloy L., Vaggi M., Tapia H. 2010. *Estudio no destructivo in situ de la Máscara de Malinaltepec*. Instituto Nacional de Antropología e Historia, CONACULTA- INAH. 153-167.
9. Filloy L. 2010. *Misterios de un rostro maya: la máscara funeraria de K'inich Janaab' Pakal de Palenque*. Instituto Nacional de Antropología e Historia, CONACULTA-INAH.
10. Requeana A. 2005. *Espectroscopia*. Prentice Hall. 53-78, 113-177, 545-588.
11. Malainey M. E. 2011. *A consumer's guide to archaeological science: Analytical techniques*. Springer. 23-26, 85-89
12. Skoog D. 2001. *Principios de Análisis Instrumental*. Mc Graw Hill. 5<sup>a</sup> ed. 121-144, 291-297, 322-329, 409-453, 450-453, 464-474.
13. Stuart B. 2004. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and applications*. Wiley. 2-10, 18-21, 107-110.
14. Askeland D. 1998. *Ciencia e ingeniería de los materiales*. International Thomson. 3ra ed. 19-35, 661-672.
15. Chamizo J., Garritz D., 2002. *Estructura atómica: Un enfoque químico*. Addison Wesley. 143-202.



16. <http://chemed.chem.purdue.edu/genchem/topicreview/bp/ch6/quantum.html>
17. <http://chemed.chem.purdue.edu/genchem/topicreview/bp/ch23/radiation.php>
18. Latirque J. 2012. *Análisis elemental por dispersión energética de Rayos-X de Fluorescencia*. Apuntes de un curso de Posgrado en la FQ. 8-27.
19. [https://www.princeton.edu/~achaney/tmve/wiki100k/docs/Compton\\_scattering.html](https://www.princeton.edu/~achaney/tmve/wiki100k/docs/Compton_scattering.html)
20. Barceló D. 2004. *Non-destructive Microanalysis of Cultural Heritage Materials: Comprehensive Analytical Chemistry*. 42. 129-143, 359-393.
21. Beckhoff B., Wolff H. 2006. *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*. Springer. 1-4, 47-54, 687-700.
22. [http://www.uam.es/personal\\_pas/txrf/TXRF2.html](http://www.uam.es/personal_pas/txrf/TXRF2.html)
23. Liritzis I., Zacharias N. 2011. *Portable XRF of Archaeological Artifacts: Current Research, Potentials and Limitations, en X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF) in Geoarchaeology*. Springer. 109-142.
24. Ridolfi, S. 2012. *Portable X-Ray Fluorescence Spectrometry for the analyses of Cultural Heritage*. Materials Science and Engineering. 37.
25. Janssens *et al.* 2000. *Use of Microscopic XRF for Non-destructive Analysis in Art and Archaeometry*. X-Ray Spectrometry, 29, 73-91.
26. Mommsen H., Beier Th., Dittmann H., Heimermann D., Hein A., Rosenberg A., Boghardt M., Manebutt-Benzand E.-M., Halbey H. 1996. *X-Ray Fluorescence Analysis with synchrotron radiation on the inks and papers of Incunabula en Archaeometry* 38, 347.
27. Cesareo R., Iwanczyk JS., Rosales M.A., Aliphath M., Avila P. 1994. *Non-destructive analysis of prehispanic gold objects using energy-dispersive X-ray fluorescence*. Revista Mexicana de Física, 40. 301-308.
28. Hollas M. 2004. *Modern spectroscopy*. 4th Ed. Wiley. 138-195.
29. McQuarrie D. 1997. *Physical Chemistry: A Molecular Approach*. University Science Books Sausalito, California. Chapter 13 Molecular Spectroscopy. 495-538.
30. Smith B. 2011. *Fundamentals of FTIR Spectroscopy*. 2<sup>nd</sup> ed. CRC Press. 19-53.
31. <http://www.wag.caltech.edu/home/jang/genchem/infrared.htm>
32. Larkin P. 2011. *IR and Raman Spectroscopy: Principles and spectral interpretation Chapter 1 and Chapter 2*. Ed Elsevier.
33. Reichenbacher, M. 2012. *Challenges in Molecular Structure Determination*. Springer. 63-143.
34. <http://teaching.shu.ac.uk/hwb/chemistry/tutorials/molspec/irspec1.htm>
35. Sierra A., Gómez S., Pérez D. 2010. *Análisis Instrumental, Vol 1.*, Netbiblo. 65-98.

36. [http://missionscience.nasa.gov/ems/07\\_infraredwaves.html](http://missionscience.nasa.gov/ems/07_infraredwaves.html)
37. Pasto J., Johnson R., 2003. *Determinación de estructuras orgánicas*. Reverté. 121-147, 152-174.
38. <http://ssyf.ua.es/es/formacion/documentos/cursos-rogramados/2012/especifica/tecnicas-instrumentales-en-el-analisis-de-superficie/espectrometria-de-infrarrojo.pdf>
39. Departamento de Física Aplicada. 2005. *Introducción a la Física Experimental, Guía de la experiencia, Introducción a la interferometría de las ondas luminosas*. Universidad de Cantabria.
40. [http://www.ugr.es/~laboptic/s9\\_1213.pdf](http://www.ugr.es/~laboptic/s9_1213.pdf)
41. <http://www.fceia.unr.edu.ar/fisicaexperimentalIV/CATEDRA/Interferometro%20de%20Michelson.pdf>
42. Gutiérrez F. 1997. *Aplicación de la espectrometría infrarroja al análisis químico de los bienes culturales*. Centro de Intervención IAPH, Boletín 18, 56.
43. <http://sistemas.fcencias.unam.mx/~fam/Infrarroja.pdf>
44. Pérez C., 1996, *Sensores ópticos*. Universitat de Valencia
45. Derrick M., Stulik D., Landry J. 1999. *Infrared Spectroscopy in Conservation Science. Scientific Tools for Conservation*. Chapter 2, Chapter 4. The Getty Conservation Institute.
46. Cabrera J.M. 1969. *El azul maya. Informes y trabajos del Instituto de Conservación y Restauración de Obras de Arte en Arqueología y Etnología*, Madrid. 239-274.
47. Urbina V, Pradell T, Salvado N, Buti S, Ruvalcaba J.L., 2009. en 2nd Latin-American Symposium on Physical and Chemical Methods in Archaeology, Art and Cultural Heritage Conservation (LASMAC 2009).10-14.
48. Na N, Ouyang Q, Ma H, Ouyang J, Li Y. 2004. Non destructive and in situ identification of rice paper, seals and pigments by FTIR and XRD spectroscopy. *Talanta*. 1000-1008.
49. [http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/exposicion\\_raman\\_5044.pdf](http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/exposicion_raman_5044.pdf)
50. Casanova E, 2012. *Espectroscopia Raman y SERS en el estudio del patrimonio cultural mexicano*. Tesis doctoral en Ciencia e Ingeniería de Materiales. UNAM.
51. Casanova E., García A., Ruvalcaba J.L., Vasquez V., 2012. *Surface-enhanced Raman spectroscopy spectra of Mexican dyestuffs*. *Journal of Raman Spectroscopy*. 1551-1559.
52. <http://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=4632595>
53. Rull F., 2001. *Aplicación de la espectroscopia Raman al análisis mineral del patrimonio histórico a la cosmogeoquímica*. Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía, Vol 24, 2, 117-133.

54. Long D. 2005. *Introduction to Raman Spectroscopy, Chapter 2, en Raman Spectroscopy in Archaeology and Art History*. The Royal Society of Chemistry. 17-40.
55. Veneranda M., Irazola M., Pitarch A., Olivares M., Iturregui A., Castro K., Madariaga M.. 2013. *In-situ and laboratory Raman analysis in the field of cultural heritage: the case of a mural painting*. Raman Spectroscopy. 228-237.
56. Bicchieri M, Nardone M, Sodo A. 2001, *Applications of Raman spectroscopy to library heritage*. Ann Chim. 693-700.
57. <http://www.cie.co.at/>
58. [http://www.unirioja.es/cu/fede/color\\_de\\_vino/capitulo03.pdf](http://www.unirioja.es/cu/fede/color_de_vino/capitulo03.pdf)
59. [http://www.paginaspersonales.unam.mx/files/472/COLORIMETRIA\\_NEWTON\\_GRASSMANN.pdf](http://www.paginaspersonales.unam.mx/files/472/COLORIMETRIA_NEWTON_GRASSMANN.pdf)
60. Wyszecki, G. 1982. *Color Science: Concepts and Methods, Quantitative Data and Formulae. Chapter 3*. 2<sup>nd</sup> Ed. John Wiley & sons. 117-243.
61. Otha N., Roberstson A. 2005. *Colorimetry: Fundamentals and applications*. John Wiley & sons. 39-62, 63-113.
62. Johnston F. 2001. *Color science in the examination of museum Objects. Non destructive procedures*. The Getty Institute. 15-56.
63. <http://www.uv.es/bertomeu/material/museo/instru/pdf/5.pdf>
64. Capilla P. Artigas J., Pujol J. 2002. *Fundamentos de Colorimetría*. 1a. Ed. Universidad de Valencia.
65. Alberghina M., Barraco R., Basile S., Brai M., Pellegrino L., Prestileo F., Shiovone S., Tranchina L. 2014. *Mosaic floors of roman Villa del Casale: Principal component analysis on spectrophotometric and colorimetric data*. Journal of Cultural Heritage. 92-97.
66. <http://www.ndt.net/article/art2011/papers/CROVERI%20-%20NDT%2022.pdf>
67. Lafuente D., Martín E., Cano E., 2012. *Indoor pollution and metal corrosion by organic acids, case study of the Oteiza Museum*, Science and Technology for the Conservation of Cultural Heritage. 99-102.
68. Sanmartín P., Vázquez D., Silva B., Prieto B. 2012. *Color studies in Cultural Heritage: colorimetric techniques applied to early detection of biological colonization*. Science and Technology for the Conservation of Cultural Heritage. 141.
69. Janssens K., Vittiglio G., Deraedt I., Aerts A., Vekemans B., 2000. *Use of Microscopic XRF for Non-destructive Analysis in Art and Archaeometry*, X-Ray Spectrometry, 73-91.

70. Lofrumento C., Zoppi A., Ricci M., Cantisani E., Fratini T., 2012, *A novel piece of Minoan art in Italy: the first spectroscopic study of the wall paintings from Phaistos*. Journal of Raman Spectroscopy, 1663-1670.
71. Lahlil S., Lebon M., Beck L., Rousselière H., Vignaud C., Reiche I., Menu M., Paillet P., Plassard F., 2012, *The first in situ micro-Raman spectroscopic analysis of prehistoric cave art of Rouffignac St-Cernin, France*. Journal of Raman Spectroscopy, 1637-1643.
72. Nastova I., Grupce O., Minceva-Sukarova B., Turan S., Yaygingöl M., Ozcatal M., Martinovska V., 2012. *Micro-Raman spectroscopic analysis of inks and pigments in illuminated medieval old-Slavonic manuscripts*. Journal of Raman Spectroscopy. 1729-1736.
73. Maguregui M., Knuutinen U., Martinez-Arkarazo I., Giakoumaki A., Castro K., Madariaga J. 2012. *Field Raman analysis to diagnose the conservation state of excavated walls and wall paintings in the archaeological site of Pompeii (Italy)*. Journal of Raman Spectrosc., 1747-1753.
74. Hernández V., Villar J., Capel C., Medianero F.J., Ramos J., Weniger G., Dominguez S., Linstaedter J., Cantalejo P., Espejo M., Durán J. 2012. *Raman spectroscopy analysis of Palaeolithic industry from Guadalteba terrace river, Campillos (Guadalteba county, Southern of Iberian Peninsula)*. Journal of Raman Spectrosc., 1651-1657.
75. Mendoza A., Nodarse L., Calas M., Alonso H. 2008. *Análisis físico-químico de materiales artísticos de la pintura "Colonización de México", Francisco Sans y Cabot, 1863*. Conserva No. 12. 55-68.
76. <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jrs.4219/pdf>
77. Centeno S., Williams V., Speakman R. 2011. *Characterization of surface decorations in Prehispanic archaeological ceramics by Raman spectroscopy, FTIR, XRD and XRF*. Vibrational Spectroscopy, 119-124.
78. Sepúlveda M., Gutiérrez S., Campos-Vallette M., Clavijo E., Walter P., Cárcamo J., 2013. *Raman spectroscopy and X-ray fluorescence in molecular analysis of yellow blocks from the archeological site Playa Miller 7 (northern Chile)*. Journal of the Chilean Chemical Society. 1836-1839.
79. Kesiter E., Bear A., Rothenberg A., Wells C., 2010. *Experimental Analysis of Archaeological Soils from Honduras using portable X-Ray Fluorescence Spectrometry*. University of South Florida.
80. Sánchez M., Martinetto P., Somogyi A., Reyes C., Dooryhée E., Peltier N., Alianelli L., Moignard B., Pichon L., Calligaro T., Dran J. 2004. *Microanalysis study of archaeological*

- mural samples containing Maya blue pigment*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. 1619-1625.
81. Alonso A., Pérez N.A., Ruvalcaba J.L., Casanova, E. Claes P., Aguilar V., Cañetas J. 2013. *Comparative Spectroscopic Analysis of Maya Wall Paintings from Ek'Balam, Mexico*; IMRC Meeting.
  82. Ruvalcaba J.L., Ramírez D., Aguilar V., Picazo F., 2010. *SANDRA: a portable XRF system for the study of Mexican cultural heritage*. X-Ray Spectrometry, 338-345.
  83. Aguilar V. 2014. Desarrollo y aplicación de difracción y fluorescencia de rayos X in situ para la caracterización de materiales. Tesis para obtener el grado de Maestría en Ciencias e Ingeniería de Materiales. UNAM.
  84. [http://usuarios.geofisica.unam.mx/cecilia/cursos/Ccias\\_tierra\\_tarbuck-Ch3-Min.pdf](http://usuarios.geofisica.unam.mx/cecilia/cursos/Ccias_tierra_tarbuck-Ch3-Min.pdf)
  85. Klein C. Hurlbut C. 1996. *Manual de mineralogía* Vol I. 4<sup>ta</sup> ed. Reverté.
  86. <http://mmer.mn/index.php?show=content&i=124>
  87. Taran M.N., Dyar M.D., 2007. *Optical absorption study of natural carnets of almandine-skiagite composition showing intervalence  $Fe^{2+}+Fe^{3+} \leftrightarrow Fe^{3+}+Fe^{2+}$  charge transfer transition*. American Mineralogist. 753-760.
  88. Klein C. Hurlbut C. 1996. *Manual de mineralogía* Vol II. 4<sup>ta</sup> ed. Reverté.
  89. Chukanov N. 2014. *Infrared spectra of mineral species: Extended library*. Springer 1-21, 363.
  90. Derrick M., Stulik D., Landry J. 1999. *Infrared Spectroscopy in Conservation Science: Scientific tools for conservation*. The Getty Conservation Institute.
  91. Socrates G. 2004. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*. 3rd Ed. Wiley.
  92. Nakamoto K. 2009. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and coordination compounds Part A*. Ed Wiley.
  93. Ortiz P., Rodríguez M., Delgado A. 1997. *Las investigaciones arqueológicas en el Cerro Sagrado Manatí*. INAH-Universidad Veracruzana.
  94. Howard K. 2002. *Jadeite*. *The Electronic Magazine of the Canadian Institute of Gemmology*, <http://www.cigem.ca/431.html>
  95. Jaime O. 2010. *Olmec greenstone in Early Formative Mesoamerica: Exchange and process of producti*. Ancient Mesoamerica, 123-133.
  96. Braswell G. *Precious and Semiprecious Stones (Mesoamerica)*. en Enciclopedia Archeologica, Istituto della Enciclopedia Italiana, State University of New York at

- Buffalo.[http://pages.ucsd.edu/~gbraswell/docs/Braswell%20CV\\_Chapters%20in%20Invited%20Symposium/Braswell%202003k.pdf](http://pages.ucsd.edu/~gbraswell/docs/Braswell%20CV_Chapters%20in%20Invited%20Symposium/Braswell%202003k.pdf)
97. <http://www.answers.com/topic/jade-and-greenstone>
  98. Foshag W. (1954). *Mineral studies on Guatemalan jade*. Instituto de Antropología e Historia, Guatemala.
  99. Braswell, G. *Precious and Semiprecious Stones (Mesoamerica)* en Enciclopedia Archeologica, Istituto della Enciclopedia Italiana, State University of New York at Buffalo.
  100. McBirney A., Aoki K., Bass M. 1967. *Eclogites and jadeite from the Motagua fault zone, Guatemala*, The American Mineralogist, 908-918.
  101. Keller P. 1990, *Gemstones formed by high-pressure regional metamorphism: the jadeite deposits of Tawmaw, Burma, en Gemstones and their Origins*, Van Nostrand Reinhold. 101-113.
  102. Damour, A. 1846, *Analysis du jade oriental*, Ann. Chem. Phys., 469-474.
  103. Foshag G., *Chalchihuitl: a study in jade*, U.S. National Museum, Washington. 1062-1070.
  104. Harlow G. 1991, *Hard Rock: A mineralogist explains the origin of Mesoamerican jade*. Natural History, 4-10.
  105. Herrera, A., 1726. *Historia general de los hechos de los castellanos en las Islas y Tierra Firme del Mar Océano 1559-1625*, Madrid. 1601-1615
  106. Lodolo E. 2009. *Deep structural setting of the North American-Caribbean plate boundary in eastern Guatemala*. Geofísica Internacional, 263-277.
  107. Monardes N. 1569, *Primera y segunda parte de la historia medicinal de las cosas que se traen de las Indias Occidentales que sirven en medicina*, Sevilla.
  108. Molina A. 1555, *Vocabulario en lengua castellana y mexicana*, Madrid.
  109. Rochette E. 2007, *Investigación sobre producción de bienes de prestigio de jade en el Valle Medio del Motagua*, Guatemala.
  110. De la Garza M., Bernal G., Cuevas M. 2012. Palenque-Lakamha'. Una presencia inmortal del pasado indígena. Fondo de Cultura Económica.
  111. Bernal G. 2011. *El señorío de Palenque durante la Era de K'inich Janaahb' Pakal y K'inich Kan B'ahlam (615-702 d.C)*. Tesis Doctoral en Estudios Mesoamericanos. UNAM.
  112. Zalaquett, F. 2006. *Estudio de las representaciones escénicas en los mayas del periodo clásico. El grupo norte de palenque y su significado social*. Tesis Doctoral en Antropología. UNAM.

113. Bernal G., 2006. El trono de K'inich Ahkal Mo' Nahb. Una inscripción glífica del Templo XXI de Palenque. Tesis de maestría en Estudios Mesoamericanos. UNAM.
114. Barnhart E., The Palenque Mapping Project: Settlement and urbanism at an ancient maya city. Doctor of Philosophy Thesis. University of Texas at Austin, 2001, Austin, 102
115. Boletín Bibliográfico de Antropología Americana. 1955. Pan American Institute of Geography and History.
116. Ruz, A., 1956. *Exploraciones arqueológicas en Palenque, temporada de 1954-1955*. Boletín bibliográfico de Antropología Americana. 263.
117. Ruz A., 1962. *Exploraciones arqueológicas en Palenque, 1957*. Anales del INAH. 63-64.
118. Ruz A., 1957. *La civilización de los antiguos Mayas*. México INAH. 71.
119. [dialnet.unirioja.es/descarga/articulo/2775240.pdf](http://dialnet.unirioja.es/descarga/articulo/2775240.pdf)
120. Martel P. 2002. *Lengua y cultura mayas*. Instituto de Investigaciones Antropológicas, UNAM.
121. Lopez J., F., 2001. *El descubrimiento de la tumba I del Templo de la Calavera y su contexto arquitectónico en Palenque, Chiapas*. Pueblos y fronteras INAH, UNAM, 115-129.
122. [dialnet.unirioja.es/descarga/articulo/2775134.pdf](http://dialnet.unirioja.es/descarga/articulo/2775134.pdf)
123. <http://www.mesoweb.com/es/publicaciones/Stuart/TXIX-Cap6.pdf>
124. Proyecto ANDREAH. <http://www.fisica.unam.mx/andrea/>
125. Ou Yang Chiu Mei, et al. 2003. *Recent studies on inky black omphacite jade, a new variety of pyroxene jade*. J Gemm. 337-344.
126. Ostrooumov M. 2007. *Espectrometría infrarroja de reflexión en mineralogía avanzada, gemología y arqueometría*. Instituto de Geofísica UNAM.
127. Ostrooumov M. 2011. *Avances recientes de la espectroscopia Raman en ciencias de la tierra*. Instituto de Geofísica UNAM.
128. Shennan S. 1992. *Arqueología Cuantitativa*. Editorial Crítica. 17-22, 195-286.
129. Hair J., Black W., Babin B., Anderson R. 2009. *Multivariate Data Analysis. Exploratory Factor Analysis*. 7th Edition Prentice Hall