



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

INSTITUTO DE FÍSICA

“DESARROLLO DE METODOLOGÍAS ESPECTROSCÓPICAS APLICADAS A LA CARACTERIZACIÓN DE MINERALES DE INTERÉS ARQUEOLÓGICO”

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

DOCTORA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:

M. EN C. MAYRA DAFNE MANRIQUE ORTEGA

TUTOR:

DR. JOSÉ LUIS RUVALCABA SIL

INSTITUTO DE FÍSICA

COMITÉ TUTOR:

DR. JESÚS ÁNGEL ARENAS ALATORRE

INSTITUTO DE FÍSICA

DR. JOSÉ MANUEL SANIGER BLESA

INSTITUTO DE CIENCIAS APLICADAS Y TECNOLOGÍA

CDMX

Octubre, 2019



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

Agradecimientos

Esta investigación se realizó con la asesoría del Dr. José Luis Ruvalcaba Sil y se logró gracias al apoyo de una beca de doctorado [Número de becario: 277645] otorgada por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), a través del Programa Nacional de Posgrados de Calidad (PNPC) del cual es beneficiario el Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales (PCEIM) de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM).

El trabajo contó además con otros apoyos económicos por parte de CONACyT [Números de apoyo: LN279740, LN293904, LN299076 y CB23960], así como por fondos del Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la UNAM [Número de apoyo: IN112018] al Laboratorio Nacional de Ciencias para la Investigación y Conservación del Patrimonio Cultural (LANCIC) con sede en el Instituto de Física de la UNAM.

El presente estudio fue posible gracias a la colaboración de:

Dr. Jesús A. Arenas Alatorre y Dr. José Manuel Saniger Blesa, quienes realizaron aportaciones intelectuales y revisaron este trabajo como parte del Comité Tutor;

A los investigadores que componen el jurado, Dr. Juan Carlos Cheang Wong, Dr. Eric Mauricio Rivera Muñoz, Dr. Manuel Eduardo Espinosa Pesqueira y Dra. Karina Elizabeth Cervantes de la Cruz, quienes realizaron aportaciones intelectuales tras la revisión de este trabajo;

Dr. Edgar Casanova González y Dr. Alejandro Mitrani Viggiano, quienes colaboraron en la realización del artículo de investigación con aportaciones intelectuales y revisaron este trabajo;

Lic. Isaac Rangel Chávez, quien realizó el registro fotográfico con iluminación estándar y ultravioleta de las muestras;

Dr. Óscar G. De Lucio Morales y Fis. Rodrigo Tlacuilo González, quienes efectuaron las medidas de radiografía digital de rayos X de las muestras;

Dr. Jorge Peón Peralta y Dra. Marisol Pérez Lezama, así como al personal del LANCIC con sede en el Instituto de Química de la UNAM, quienes facilitaron el uso del espectrómetro Cary 610-620 Series FTIR Microscope de Agilent™;

M. en C. Ma. Cristina Zorrilla Cangas y al laboratorio de Materiales Avanzados del IFUNAM, quienes apoyaron la investigación con el manejo del espectrómetro Raman DXR™ con microscopio confocal de Thermo Scientific™;

Karim U. López Guzmán, Ing. Francisco J. Jaimes Bersistain e Ing. Mauricio Escobar Reyes, Dr. Alejandro Mitrani Viggiano, técnicos académicos de Laboratorio Pelletron, quienes operaron el acelerador de partículas;

Ing. Geólogo Luis Abel Jiménez Galindo, quien efectuó la interpretación petrográfica y el análisis de los datos de SEM-EDS de las muestras;

M en C. Jaqueline R. D. Cañetas Ortega, quien apoyó con el manejo y adquisición de datos de SEM-EDS;

Dr. Saburo Sugiyama y Dra. Nawa Sugiyama, quienes facilitaron los objetos arqueológicos procedentes del Complejo Plaza de las Columnas, Teotihuacán;

Dr. Edgar Casanova González, Dr. Óscar G. De Lucio Morales, Dra. Valentina Aguilar Melo, M. en C. Ma. Angélica García Bucio, M. en C. Griselda Pérez Ireta, M en C. Jaqueline R. D. Cañetas Ortega y Lic. Isaac Rangel Chávez, quienes aplicaron las técnicas analíticas implementadas en el estudio de los objetos arqueológicos procedentes del Complejo Plaza de las Columnas.

M. en C. J. Raziél Álvarez Pérez, quien realizó aportaciones intelectuales y revisó este trabajo.

Finalmente, agradezco al Programa de Apoyo a Estudios de Posgrado (PAEP) y al Instituto de Física, por los apoyos otorgados para la difusión de esta investigación y de los productos de la misma en congresos nacionales e internacionales. De igual manera, reconozco al personal docente del Instituto de Ciencia e Ingeniería de Materiales y, particularmente, al personal de la Coordinación del PCeIM compuesto por Ma. Esther Carrillo Espinosa, Diana E. Arias Calzadilla, Ma. Isabel Gómez Romero y Ma. Luisa Reséndiz Barrera, por las asesorías y apoyo en los trámites de ingreso, permanencia, financiamiento y finalización para la obtención del grado y la difusión de este trabajo.

Dedicatoria

“The secret, Alice, is to surround yourself with people who make your heart smile. It's then, only then, that you'll find Wonderland”

Este trabajo fue patrocinado por los recursos económicos, intelectuales, afectivos y emocionales de las siguientes personas:

José Alberto Manrique Sánchez	Maribel Contreras Tapia
Rosario de la Paz Ortega Rivera	Ulises Uriel Giovanni Nepomuceno Campos
Rogelio Manrique Villagómez	José Raziel Álvarez Pérez
Eulalia Sánchez González†	Dulce María Aguilar Téllez
Concepción Rivera Oviedo†	Pieterjan Claes
Ángel Ortega Ortega†	Lucía Martínez Sánchez
Belén Manrique Ortega	Carmen Cecilia Salinas Fuentes
Rodrigo Manrique Ortega	Edgar Casanova González
Rodrigo Nicolás Manrique Delgado	Alejandro Mitrani Viggiano
Luciano Manrique Delgado	Xareni Galindo Hernández
Norma Susana Manrique Sánchez	Griselda Pérez Ireta
Laura Elena Delgado Núñez	Malinalli Wong Rueda
José Luis Ruvalcaba Sil	María Angélica García Bucio
Jesús Ángel Arenas Alatorre	Isaac Rangel Chávez
José Manuel Saniger Blesa	José Luis Novoa Sandoval
Nawa Sugiyama	Paulina Guzmán García Lascurain
Saburo Sugiyama	Rodrigo Tlacuilo González
Nora Ariadna Pérez Castellanos	Luis Ricardo Nathael Cano Baca
Luis Rodríguez Fernández	Ángela Ejarque Gallardo
Edith María del Socorro Ortiz Díaz	Carlos López Puértolas
Karina Elizabeth Cervantes de la Cruz	Gloria Santillán Reyes
Juan Carlos Cheang Wong	Rodolfo Jesús Romero Aragón
Manuel Eduardo Espinosa Pesqueira	Abril Fonseca García
Eric Mauricio Rivera Muñoz	Eduardo Canales Velasco
Javier Reyes Trujeque	Cinthia Karen Flores Franco
Luis Alberto Barba Pingarrón	Rafael Medina García
Lauro Bucio Galindo	Eder Leonel Granados Bazán
Ana María Soler Arechalde	María del Rocío Muiños Barros
Laura Filloy Nadal	Adriana Lorena Meza González
Martha Cuevas García	Ingrid Karina Jiménez Cosme
Karim Uriel López Guzmán	Julieta López Juárez
Francisco Javier Jaimes Beristain	Henri Noel Bernard Medina
Mauricio Escobar Reyes	María Teresa Ramírez Miranda
Jaqueline Rafaela Dolores Cañetas Ortega	Diego Antonio Carranza Ortiz
Óscar Genaro De Lucio Morales	
Luis Abel Jiménez Galindo	

De manera particular quiero expresar mi deuda infinita con:

José Alberto Manrique Sánchez y Rosario de la Paz Ortega Rivera, nadie tiene padres perfectos pero cuando se trabaja tan arduamente, rara vez importa. Todo lo que vale algo en mí es gracias a cada esfuerzo que han hecho. Hay tanto que agradecer que este pedacito de papel es insuficiente.

Rogelio Manrique Villagómez, gracias por ser mi papá mientras mi papá estaba muy ocupado procurándome una vida mejor. Has sido un compañero silencioso pero ecuánime y te he dado, desde siempre, mi corazón.

Belén Manrique Ortega, te amo tanto y demasiado. Gracias por escucharme, cuidarme y ser una hermana insólitamente increíble.

Rodrigo Manrique Ortega, somos tan diferentes y tan iguales. Gracias por cuidar siempre y de lo mejor de nuestra familia.

Rodrigo Nicolás y Luciano Manrique Delgado, si algún día leen este trabajo (o al menos este apartado) sepan que ustedes son el gran amor de mi vida. Ustedes le dan alegría, color y música a cada espacio de mi alma. Los amo más de lo que nunca pensé amar.

José Luis Ruvalcaba Sil, gracias por ser un gran profesor. Espero algún día retribuirte todo lo que me diste y enaltecer la formación que de ti recibí. Al mismo tiempo, un reconocimiento a Nora Ariadna Pérez Castellanos por ser un ejemplo con su increíble organización y con su ambición de lograr cosas extraordinarias.

Luis Rodríguez Fernández y Edith María del Socorro Ortiz Díaz, gracias por todo el apoyo, el cariño y el humor que le dieron a mi formación. No puede estar mejor apadrinada.

Maribel Contreras Tapia, muchas gracias por animarme a seguir adelante todo el tiempo, por darme consejos, asilo, comida, todo gratis, y por permitirme llegar siempre con bien. Eres la científica que siempre aspiraré a ser.

Ulises Uriel Giovanni Nepomuceno Campos, gracias por regalarme *"Let it be"*, por darme el mejor sobrenombre de la vida, por ser muy honesto conmigo y por cuidarme sin importar nada. Gracias a pesar de que no sabes ni de qué es este doctorado.

Ciudadano Señor Doctor Profesor Maestro Espectacular BFF José Raziél Álvarez Pérez, gracias por ser, gracias por estar. *"You're the one I would wish for as the friend of my life"*. Tenemos tantas historias que me has dado para sonreír esta y otras tres vidas. Te amo por todas esas vidas y más.

Muchas gracias a mis muy maravillosos hermanos mayores que yo no sabía que quería pero que necesitaba. Edgar Casanova González, gracias por las innumerables historias de Cuba pero sobre todo porque has sido el mayor apoyo en mi formación académica y en mi vida. Para mí, tu opinión es la última palabra en básicamente todos los aspectos de mi existencia. Alejandro Mitrani Viggiano, un día quiero ser como tú, eres una persona maravillosa. Gracias por ser paciente conmigo a pesar de importunarte tanto. Gracias porque a su manera, ambos siempre están dispuestos a dar más de lo que las personas les retribuimos. Mil y un gracias por toda la ayuda, por cada sonrisa y por cada abrazo, son lo mejor que tuvieron mis días en el laboratorio, los amo de todo corazón.

Un día conocí a dos personas maravillosas, estaban enamoradas y yo decidí enamorarme de ellas. Dulce María Aguilar Téllez y Pieterjan Claes, gracias por los consejos y las palabras de aliento, por las fotografías, los libros y las cartas. Me han hecho sentir muy amada. Soy infinitamente afortunada de tenerlos en mi vida (*Lang geleden ontmoette ik twee geweldige mensen, ze waren zo verlief op elkaar dat il op de couple verlief werd. Dulce María Aguilar Téllez en Pieterjan Claes, bedankt voor elke tip en elk woord van aanmoediging. Bedankt voor de foto's, de boeken en de brieven. Ik voel me geliefd. Ik ben erg blij dat je in mijn leven zijn gekomen*). Dulce, la mujer que quiero ser, viste tu piel.

Un agradecimiento especial a Malinalli Wong Rueda, Gloria Santillán Reyes, Lucía Martínez Sánchez y Carmen Cecilia Salinas Fuentes por quererme de una forma tan bella.

Mi agradecimiento a todos los participantes del jueves de pie, en todas sus ediciones. En todas sus formas, colores y generaciones, gracias a mis compañeros del Instituto de Física y del Instituto de Materiales por su tolerancia, comprensión y paciencia. Igualmente agradezco al personal de cada laboratorio, museo o colección que se cruzó en mi camino y fue parte fundamental de mi formación académica.

Gracias a toda la gente maravillosa que conocí a lo largo de todos estos años en la increíble aventura que ha sido el estudio de Patrimonio Cultural.

Contenido

Resumen.....	iv
Abstract	v
Introducción	1
Capítulo 1. Minerales de interés arqueológico	5
1.1 Caso de estudio: jadeíta	7
1.1.1 Estructura.....	8
1.1.2 Composición química	9
1.1.3 Propiedades físicas y ópticas.....	9
1.1.4 Paragénesis	11
1.1.5 Marco geológico.....	14
1.1.6 Antecedentes en el estudio de piezas arqueológicas de jadeíta.....	15
Capítulo 2. Materiales y metodología	19
2.1 Materiales	19
2.2 Metodología.....	21
2.2.1 Caracterización por métodos no destructivos, no invasivos con equipos portátiles	23
2.2.2 Caracterización por técnicas no destructivas y no invasivas de laboratorio	27
2.2.3 Caracterización por técnicas invasivas de laboratorio	28
Capítulo 3. Caracterización por técnicas no destructivas, no invasivas e <i>in situ</i>	30
3.1 Técnicas de imagen.....	30
3.2 Identificación mineral	33
3.2.1 Análisis semi-cuantitativo por espectroscopía Raman.....	40
3.3 Caracterización de la composición elemental	45
3.4 Caracterización del color.....	50
3.5 Densidad relativa, peso específico o gravedad específica	53
Comentarios finales del Capítulo 3	54
Capítulo 4. Caracterización mediante técnicas no destructivas y no invasivas con equipos de laboratorio	49
4.1 Identificación mineral	49

4.1.1 Análisis semi-cuantitativo por espectroscopía Raman	57
4.2 Caracterización de la composición elemental	60
Comentarios finales del Capítulo 4	66
Capítulo 5. Caracterización por técnicas invasivas de laboratorio.....	67
5.1 Petrografía y espectrometría por dispersión de energías de rayos X acoplada a un microscopio electrónico de barrido.....	67
GP1. Blanco y Lila.....	73
GP2. Verde luna	73
GP3. Verde menta.....	74
GP4. Verde manzano	74
GP5. Verde jaguar y Verde claro.....	74
GP6. Verde selva y Verde clásico.....	74
GP7. Verde oscuro	75
GP8. Verde pirita y negro	75
Comentarios finales del Capítulo 5	75
Capítulo 6. Discusión	76
6.1 Comparación de los métodos	78
6.2 Materiales de referencia.....	90
6.3 Evaluación de acuerdo con los grupos identificados por petrografía.....	90
GP1. Blanco y Lila.....	90
GP2. Verde luna	91
GP3. Verde menta.....	91
GP4. Verde manzano	91
GP5. Verde jaguar y Verde claro.....	92
GP6. Verde selva y Verde clásico.....	92
GP7. Verde oscuro	92
GP8. Verde pirita y Negro	93
Procedencia.....	93
Comentarios finales	95
Capítulo 7. Estudio de objetos tallados en piedra verde procedentes del Complejo Plaza de las Columnas, Teotihuacán.....	96

7.1 Contexto arqueológico.....	96
7.2 Materiales y métodos	98
7.3 Resultados.....	100
7.4 Discusión	110
Comentarios finales del Capítulo 7	111
Conclusiones.....	112
Anexo 1.....	114
Anexo 2.....	128
Anexo 3.....	141
Referencias.....	164

Resumen

El presente trabajo es un estudio multidisciplinario dedicado a la evaluación de un conjunto de técnicas analíticas para establecer métodos sensibles, no destructivos y no invasivos, aplicables a la caracterización de bienes patrimoniales líticos y lapidarios tallados en piedra verde, concretamente piezas manufacturadas en jadeíta. El proyecto surgió ante la demanda de procedimientos inter y multidisciplinarios que comprueben hipótesis en ambientes controlados, como son los laboratorios.

La investigación recalcó la importancia de los artefactos líticos como uno de los pocos vestigios arqueológicos de carácter imperecedero. En particular, la jadeíta representó un emblema de prestigio en las culturas precolombinas del área de Mesoamérica y la comprensión en su uso permite entender procesos económicos, culturales, artísticos y tecnológicos de estos grupos humanos antes de la conquista española.

La propuesta se cimentó en el uso de equipos portátiles para realizar estudios *in situ* en museos y colecciones. La metodología se implementó en doce muestras de jade incluyendo jade blanco, jade lila, jade negro y una gama de nueve tonos de jade verde.

El estudio implicó el registro y prospección de las muestras por técnicas de imagen y de identificación del color para establecer zonas de interés (fotografía con luz visible, microscopía óptica, fotografía de fluorescencia ultravioleta, radiografía digital y colorimetría). Adicionalmente, se implementaron técnicas no invasivas y no destructivas con equipos portátiles de identificación mineral y caracterización de la composición elemental (espectroscopía infrarroja de reflexión, espectroscopía Raman, espectroscopía de reflectancia por fibra óptica y fluorescencia de rayos X).

El estudio incluyó el uso de técnicas de acelerador de iones (ionoluminiscencia y espectroscopía de emisión de rayos X inducida por partículas) y de microanálisis por espectroscopía infrarroja de reflexión y espectroscopía Raman. La aplicación de estos sistemas tuvo como finalidad, por un lado, comparar algunos equipos portátiles con sus contrapartes de laboratorio y, por otro, determinar la pertinencia en el uso de estos equipos para establecer su empleo en función de la información que suministren del material. El alcance de la propuesta metodológica se comparó con medidas de densidad relativa y con los resultados de los análisis de petrografía y SEM-EDS.

La caracterización de estas muestras de jade facilitó la evaluación de la metodología, al mismo tiempo que permitió establecer materiales de referencia internos para el Laboratorio Nacional de Ciencias para la Investigación y Conservación del Patrimonio Cultural del Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México. La implementación de un conjunto de técnicas seleccionado con base en esta investigación dio como resultado la caracterización de un conjunto de objetos arqueológicos tallados en piedra verde hallados en el Complejo Plaza de las Columnas en el sitio arqueológico de Teotihuacán.

Abstract

The present work is a multidisciplinary study dedicated to the evaluation of a set of analytical techniques to establish sensitive, non-destructive and non-invasive methods, applicable to the characterization of lithic and lapidary archaeological objects carved in green stone, specifically pieces manufactured in jadeite. The project is a response to the demand for inter and multidisciplinary procedures that generate and test hypotheses in controlled environments, such as laboratories.

The research emphasizes the importance of lithic artifacts as one of the few imperishable archaeological remains. In particular, jadeite-jade represented an emblem of prestige in the pre-Columbian cultures in Mesoamerican area and understanding its use allows the comprehension of economic, cultural, artistic and technological processes of these human groups.

The proposal is based on the use of portable equipment in order to carry out *in-situ* studies at the museums and private collections. The methodology was implemented in twelve jade samples including white, lilac, and black jades and a range of green shades.

The methodology begins with a prospection by techniques of image and color identification with the aim of defining areas of interest (optical microscopy, ultraviolet fluorescence photography, digital radiography and colorimetry). Subsequently, non-invasive and non-destructive techniques are applied for mineral identification and the characterization of the elemental composition (infrared spectroscopy, Raman spectroscopy, optical fiber reflectance spectroscopy and X-ray fluorescence).

The study included the use of ion beam analysis techniques (ionoluminescence and particle-induced X-ray emission spectroscopy) and microanalysis via infrared and Raman spectroscopies. The purpose was to compare portable equipment with their laboratory counterparts and plan their usage based on the information they provide. The methodology was compared with specific density studies and analyses by petrography and SEM-EDS.

The characterization of these jade samples allowed to assess the methodology and to establish internal reference materials for the National Laboratory of Sciences for the Investigation and Conservation of the Cultural Heritage, Physics Institute, National Autonomous University of Mexico. The implementation of a set of techniques selected based on this research resulted in the characterization of a set of archaeological objects carved in green stone found inside the Plaza of the Columns Complex in the archaeological site of Teotihuacán.

Introducción

Los bienes culturales son todos aquellos bienes que conforman la herencia cultural de uno o varios individuos y que son designados como importantes para la Arqueología, la Historia, el Arte o la Ciencia [1]. Entre la gran variedad de materiales relacionados con ellos, los artefactos tallados en piedra (industria lítica y lapidaria) son de los pocos vestigios imperecederos a través de los cuales es posible obtener información desde la Prehistoria hasta nuestros días.

Los hallazgos arqueológicos de este tipo no se limitan a piezas terminadas pues incluyen restos de materia prima acarreada, preformas y desechos característicos del proceso de fabricación [2]. Estos objetos son testimonio tangible del desarrollo tecnológico de una sociedad y proporcionan detalles sobre la extracción, intercambio, comercialización, preferencia y reutilización de materiales a lo largo de la historia.

Una parte fundamental para la comprensión de estos hallazgos es la caracterización apropiada de los materiales que los componen. Sin embargo, dada su relevancia como recursos intelectuales, su identificación, clasificación, salvaguarda y protección se rige por estrictas normas [1, 3–5]. Estas consideraciones ineludibles han representado un gran desafío para los métodos convencionales de identificación, clasificación y caracterización de materiales arqueológicos.

En primer lugar, a razón del valor histórico, intelectual y/o estético de los objetos, existen rigurosas limitaciones o prohibiciones en cuanto a la toma de muestras y la movilidad de las obras. Estos criterios son un reto para los métodos tradicionales pues, en muchos casos, es una condición necesaria transportar los objetos al laboratorio. Igualmente, la mayoría de los equipos requieren que las muestras sean preparadas para su análisis, o bien, tienen limitaciones dimensionales [6].

Por otra parte, los bienes culturales presentan una composición química compleja. En su mayoría, estos objetos son mezclas de materiales que involucran componentes adicionales vinculados con diversos procesos (p. ej., abrasivos, aditivos, pigmentos, etc.). En este sentido, el examen de bienes culturales requiere técnicas analíticas suficientemente sensibles y con bases de datos especializadas que faciliten la interpretación por comparación de información [6, 7].

En décadas recientes, las técnicas espectroscópicas han ofrecido una alternativa para afrontar estas exigencias. Tal como enuncian Lahanier *et al.* [6] y Janssen *et al.* [7], entre los principales beneficios se encuentra la versatilidad de las técnicas, ya que no es forzosa la preparación de muestras y se analizan con éxito distintos tipos de materiales. Por otro lado, son sistemas de sondeo rápido que facilitan tanto la caracterización de varias regiones de un objeto como el estudio de varios objetos en una misma jornada de trabajo. Por último, la portabilidad de los equipos facilita el resguardo de las piezas, reduce los costos del estudio y agiliza el proceso pues no implica especificaciones dimensionales o de disposición de las muestras.

Todas estas razones establecen una **justificación** para el perfeccionamiento de una metodología basada en técnicas espectroscópicas que permita la identificación de los materiales culturales de tipo lítico y lapidario asegurando al mismo tiempo su conservación. Asimismo, las investigaciones en este rubro garantizan la construcción de bases de datos y la formación de personal especializado en este tema.

El presente trabajo es un estudio multidisciplinario dedicado a la evaluación de un conjunto de técnicas analíticas para establecer métodos sensibles, no destructivos y no invasivos, aplicables a la caracterización de bienes patrimoniales líticos y lapidarios. La investigación está cimentada en la Ciencia de Materiales y se sirve de disciplinas como la Arqueología y la Conservación para proponer estrategias que consideren la complejidad y las condiciones particulares de estos materiales.

De manera general, los objetos de lítica se definen como rocas o minerales que presentan una modificación intencional como parte de los procesos de abastecimiento, fabricación, utilización, reciclaje y abandono de la producción de artefactos tallados en piedra [2]. En particular, la tecnología lapidaria es aquella dedicada al labrado y comercio de piedras consideradas preciosas. Por tanto, desde la perspectiva del estudio de materiales, la caracterización de estos objetos implica la identificación de los minerales utilizados en la manufactura de estas piezas, denominados *minerales de interés arqueológico*.

Ante la diversidad de minerales utilizados la industria lítica, se seleccionó la jadeíta como el principal **objeto de estudio**. Por un lado, a diferencia de otros materiales como la obsidiana y el pedernal, los objetos arqueológicos tallados en jadeíta han sido poco estudiados debido a la complejidad y heterogeneidad de este mineral, ya que está asociado a una larga lista de otros minerales y presenta varias sustituciones químicas en su estructura. Por otro lado, en el área de Mesoamericana*, la jadeíta junto con otros minerales en tonalidades verdes fueron considerados un bien de prestigio, relacionado con los conceptos de poder, eternidad y fertilidad [8].

El interés por esta problemática surge de la falta de consenso que persiste actualmente para la caracterización de piezas de lítica y lapidaria. Por un lado, la arqueología ha enfatizado el estudio del significado ideológico de estos minerales: su rol dentro de la parafernalia ritual, su importancia política y social [9, 10], pero sin adentrarse en los procesos de abastecimiento, producción, la comercialización y el uso de materiales con fines específicos, ni en la tecnología e intercambio que permitirían comprender las jerarquías sociales, [11], y dejando la caracterización de los materiales a una descripción de sus propiedades físicas macroscópicas (p. ej. color y densidad) [12, 13].

Por otro lado, la Ciencia de Materiales ha abordado el estudio de rocas y minerales siguiendo los métodos establecidos por la geología, la petrografía, la mineralogía y la cristalografía. Bajo estos criterios, estos materiales se caracterizan en función de su estructura y composición química, las cuales establecen gran parte de sus propiedades [14]. Desafortunadamente, las técnicas analíticas implementadas por estas ciencias son, en su mayoría, invasivas [15] y su uso para la caracterización de bienes culturales es muy limitado pues cada muestra constituye la destrucción parcial o total de una pieza única en su tipo [6].

La **pregunta de investigación** para este trabajo es: ¿existe una metodología óptima basada en técnicas espectroscópicas para la identificación y caracterización de minerales de interés arqueológico,

* Para fines de este trabajo se considera el área de Mesoamérica como la región geográfica cuya frontera norte se sitúa en la sierra Madre Occidental de Durango y Zacatecas, la sierra Gorda, el Tunal Grande y la sierra de Tamaulipas. En su frontera sur, comprende la zona occidental de Honduras y Nicaragua y las áreas circundantes del golfo de Nicoya en Costa Rica. Este territorio fue habitado por un conjunto de pueblos que, si bien no se integraban como una unidad, compartieron características sociales, políticas, religiosas, nutricionales y arquitectónicas, que conformaron la civilización mesoamericana.

concretamente jadeíta y sus minerales asociados? Para responder a esta pregunta, el trabajo evaluó tres conjuntos de técnicas analíticas con el objetivo de establecer un método sistemático y aplicable al análisis de minerales de interés arqueológico.

La metodología se implementó en doce muestras de jade incluyendo jade blanco, jade lila, jade negro y una gama de nueve tonos de jade verde. Primeramente, se examinaron diversas técnicas analíticas portátiles para el registro visual, la identificación mineral y el análisis elemental de las muestras. Se realizó un registro fotográfico y se efectuó una inspección utilizando microscopía óptica, fotografía especial de fluorescencia ultravioleta, radiografía digital y colorimetría. Este registro global permitió el reconocimiento rápido y de bajo costo que delimitó zonas de interés y estableció la heterogeneidad de cada muestra, así como similitudes macroscópicas entre ellas.

En esta etapa, la identificación mineral y el análisis elemental se llevaron a cabo utilizando las técnicas espectroscópicas de fluorescencia de rayos X (XRF), espectroscopía infrarroja de reflexión por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopía Raman y espectroscopía de reflectancia por fibra óptica (FORS). El objetivo de esta etapa fue comprobar los alcances de los equipos portátiles en comparación con equipos fijos de laboratorio, para establecer la confiabilidad de una metodología *in situ* basada exclusivamente en este tipo de sistemas.

La siguiente etapa implicó el uso de técnicas no invasivas con equipos de laboratorio. En esta fase aplicaron técnicas de microanálisis con equipos de laboratorio para comparar los resultados de los sistemas de análisis *in situ* (μ -Raman y μ -FTIR). La composición elemental se comparó con los resultados de técnicas de acelerador de iones (ionoluminiscencia (IOL) y espectroscopía de emisión de rayos X inducida por partículas (PIXE)), las cuales brindaron información sobre la composición elemental en un intervalo más amplio que los equipos portátiles – elementos detectados, profundidad analizada y sus concentraciones. La información recolectada permitió definir la pertinencia en su uso y restringir su aplicación en la medida que sea o no indispensable el conocimiento que suministren del material pues son técnicas que requieren la movilidad de los objetos e implican una mayor inversión económica.

Los resultados se compararon con dos métodos aplicados al estudio de minerales de interés arqueológico. El primero de ellos, fue la medición de la densidad relativa de las piezas. Esta técnica es utilizada en laboratorios de arqueología para la clasificación de minerales, dado su carácter no destructivo y de bajo costo [12]. No obstante, es poco recomendado debido a que no se trata de materiales en estado puro [14]. El segundo método fue la aplicación conjunta de análisis petrográfico y espectrometría por dispersión de energías de rayos X acoplada a un microscopio electrónico de barrido (SEM-EDS). Esta estrategia permite el análisis cuantitativo de la composición elemental y la identificación de una gran variedad de minerales. Sin embargo, la mayor desventaja de esta metodología es su carácter estrictamente destructivo pues requiere como mínimo 1 cm² de muestra y su adecuada preparación [16].

Algunas de las limitantes que enfrentó el estudio fueron la carencia de bases de datos especializadas y la falta de materiales de referencia que facilitaran la comparación de las propiedades físicas y químicas del material. En su aplicación, las metodologías están en función de las técnicas disponibles para el estudio, las variables características de cada colección y el tiempo de acceso a las piezas. Dependiendo de las interrogantes de la investigación puede ser necesario el traslado de las piezas al laboratorio o la toma de muestras.

La investigación beneficia a todos los especialistas dedicados al análisis de minerales con un énfasis arqueológico pues permite conocer a fondo las restricciones y aportaciones de cada técnica en este tipo de estudio. Asimismo, explora nuevas alternativas para la caracterización de materiales y promueve la generación de nuevas estrategias para la investigación de bienes patrimoniales.

El **objetivo principal** del estudio fue facilitar la selección de técnicas analíticas para establecer métodos sistemáticos aplicables a objetos de lítica y lapidaria tallados en jadeíta. Los **objetivos específicos** de la investigación fueron:

1. Generar materiales de referencia internos para el Laboratorio Nacional de Ciencias para la Investigación y Conservación de Patrimonio Cultural, con sede en el Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México (LANCIC-IFUNAM).
2. Aplicar una metodología adecuada para el estudio de piezas arqueológicas de piedras verdes, en particular las halladas en el Complejo Plaza de las Columnas de Teotihuacán.

El trabajo se rigió siguiendo la **hipótesis** de que existen sistemas no destructivos, no invasivos y, preferentemente, portátiles que proporcionan información suficiente para la caracterización de minerales de interés arqueológico y que su aplicación sobre muestras minerales permite establecer un conjunto de referencias materiales. A pesar de que la investigación se enfoca en la jadeíta, es aplicable a otros minerales incluidos en el término “jade” o “piedra verde”. Por tanto, el estudio contribuirá a la documentación de los recursos líticos y lapidarios utilizados en el área Mesoamérica y facilitará la comprensión de las estrategias de intercambio y adquisición de las materias primas, y de la preferencia en el uso de materiales por diversas culturas precolombinas en varios períodos de tiempo [11, 13].

La estructura del trabajo consiste primeramente en la descripción de la jadeíta como material de investigación y los antecedentes en su estudio (Capítulo 1). En segundo lugar, se detallan los materiales y métodos empleados (Capítulo 2). Los resultados se presentan en función del tipo de caracterización realizada: (i) caracterización por métodos no destructivos, no invasivos y portátiles (Capítulo 3); (ii) caracterización por técnicas no destructivas de laboratorio (Capítulo 4); (iii) caracterización por métodos destructivos e invasivos (Capítulo 5). La comparación entre sistemas implementados se discuten en el Capítulo 6. Finalmente, la aplicación una metodología espectroscópica y sus alcances para el estudio de la colección arqueológica del Proyecto Complejo Plaza de las Columnas se detallan en el Capítulo 7. Se anexan el registro fotográfico de las piezas (Anexo 1), los resultados del análisis por fluorescencia de rayos X (Anexo 2) y un ejemplo de la ficha técnica de una de las muestras evaluadas (Anexo 3), en ella se resumen los resultados de todas las técnicas implementadas y puede ser aplicado a los materiales procedentes de otros contextos arqueológicos.

Algunos de los resultados de este trabajo pueden encontrarse en el artículo investigación titulado: “Methodology for the non-destructive characterization of jadeite-jade for archaeological studies” por M.D. Manrique-Ortega, A.Mitrani, E. Casanova-González, L.A. Jiménez-Galindo, J.L. Ruvalcaba-Sil publicado en Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 217 (2019) 294-309 [17].

Capítulo 1. Minerales de interés arqueológico

Los minerales son uno de los recursos naturales mejor aprovechados por las civilizaciones, gracias a la diversidad de aplicaciones en distintos campos de la actividad humana. Por la misma razón, han sido ampliamente estudiados por diversas disciplinas con la finalidad de aprovechar y producir materiales y objetos que satisfagan las necesidades de una sociedad.

Un mineral se define como “un sólido homogéneo por naturaleza con una composición química definida (pero generalmente no fija) y una disposición atómica ordenada que normalmente se forma mediante un proceso inorgánico” [14]. Bajo este concepto, las investigaciones en torno a ellos se han centrado en determinar la composición y disposición atómica, las propiedades físicas, químicas y estructurales, y los procesos geológicos relacionados con cada asociación mineral.

Por otro lado, un mineral hallado en un contexto arqueológico que exhibe una modificación intencional como parte de los procesos de producción de un artefacto, puede considerarse como un *mineral de interés arqueológico* (Figura 1.1). Estos materiales, al ser parte de una cadena operativa que incluye los procesos de abastecimiento, fabricación, utilización y abandono de un objeto, poseen información del progreso y cambios de una civilización. En consecuencia, su estudio permite formular hipótesis respecto a los usos y costumbres de una cultura, sus relaciones políticas y sociales, su situación económica y distribución de la riqueza.

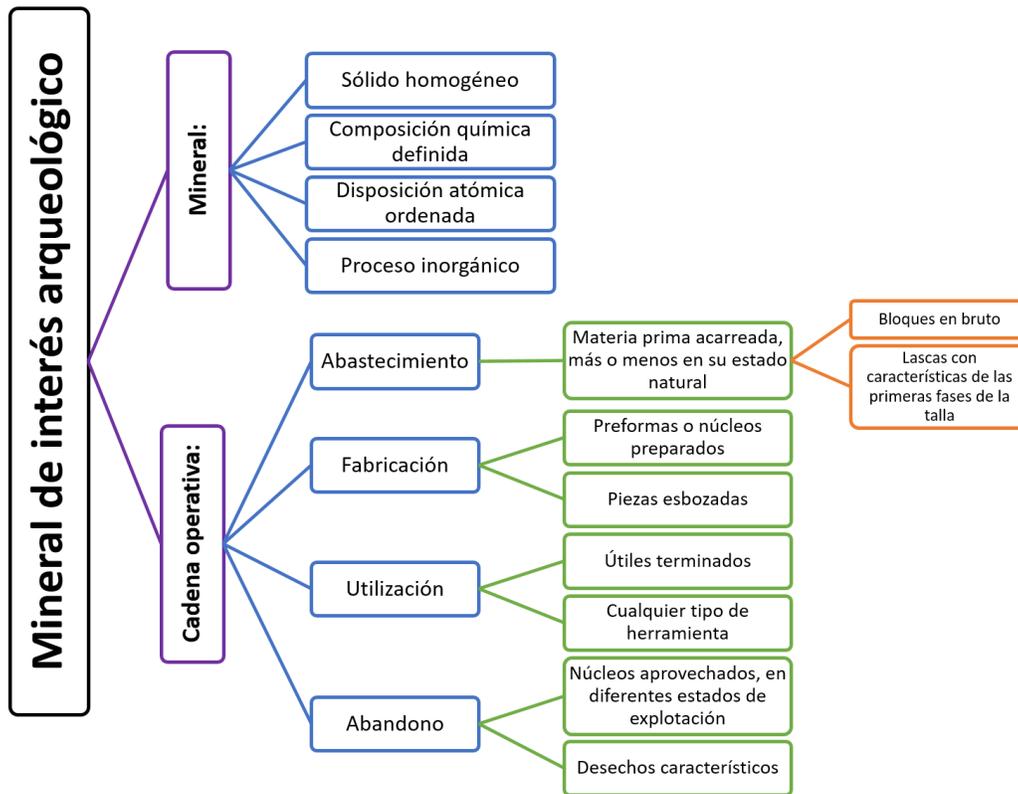


Figura 1.1 Representación esquemática del concepto de mineral de interés arqueológico utilizando el concepto de cadena operativa propuesta por A. Leroi-Gourhan [18].

En América, las civilizaciones mesoamericanas se caracterizaron por una industria metalúrgica incipiente y una tecnología lítica bien establecida que, a su vez, favoreció el desarrollo de una tradición lapidaria [19]. Entre los objetos lapidarios más recurrentes en contextos mortuorios y con una importante cantidad de representaciones en relieves de piedra, cerámica y pintura, se encuentran las piedras verdes y azules o *chalchihuites*, los cuales alcanzaron un valor similar al de los metales preciosos en Occidente [20, 21].

Dentro de este concepto, la jadeíta fue uno de los materiales de mayor relevancia simbólica y comercial. Este mineral representó fuerzas divinas que conferían protección espiritual [22] y si bien sus connotaciones fueron variadas dependiendo de la temporalidad y cultura a la que estuviesen asociadas, coinciden en referirse a ella como un símbolo del poder, la fertilidad de la tierra y el agua, la abundancia, la eternidad y la vida [23].

La tradición mesoamericana de talla de jade duró alrededor de 3,000 años desde el periodo Formativo Olmeca (1200 – 1000 A.C.) hasta la conquista de la Nueva España [24]. El desarrollo de esta industria requirió de conocimientos especializados de tipo técnico e histórico, así como de escritura y cosmovisión, ya que la talla de objetos de piedra implicaba la materialización de complejos conceptos de cosmología y simbolismo cultural. Por estas razones se cree que el uso del jade estuvo restringido por reglas suntuarias explícitas que limitaban su uso a las clases privilegiadas, lo cual le confirió un gran valor comercial [25].

Los cuatro usos principales de las piezas talladas en jadeíta fueron de tipo utilitario (hachas, cinceles, puntas de flecha, dagas y cuchillos), ornamental (orejeras, narigueras, anillos, pulseras, diademas, tocados, colgantes, pectorales, cinturones, botones, entre otros), ritual (hachas votivas, máscaras, cetros ceremoniales, estatuillas, penates, discos, placas y perforadores de auto sacrificio), y funerario (máscaras y ajuares funerarios) [25]. Las investigaciones arqueológicas apuntan a una diferenciación de la materia prima; sin embargo, se requieren más estudios de caracterización que evidencien los criterios de preferencia en la selección de materiales [13].

Por otro lado, ante la escasez de jadeíta y las dificultades de acceso, se ha observado que se generó una demanda de materiales con propiedades físicas similares, calificados como *simulantes*. Este conjunto de minerales verdes, también conocido como jades culturales o sociales fueron parte del comercio corriente de piezas denominadas jade y englobaban usos y significados culturales análogos [26]. La semejanza entre las propiedades físicas entre ambos tipos de jade, han complicado su identificación y clasificación a través de una evaluación visual, por lo que es necesario el uso de técnicas analíticas que evalúen otras propiedades para establecer sus diferencias.

Los estudios de objetos arqueológicos tallados en jadeíta, son reducidos debido en gran medida a la limitación en su acceso por su valor técnico y artístico. Por otro lado, mineralógicamente, la jadeíta ha recibido poca atención a razón de su poca importancia económica y complicada petrología. Asimismo, la interpretación geológica se ha visto obstaculizada por su escasez y las complicaciones políticas actuales para acceder a los depósitos de mayores dimensiones, ya que se encuentran en países políticamente inestables [27].

El presente trabajo pretende enlazar ambos enfoques para generar estrategias de análisis para la jadeíta procedente de contextos arqueológicos. El objetivo de este capítulo es proveer una síntesis sobre las propiedades físicas, químicas y ópticas, relevantes en la caracterización de la jadeíta, así como algunos antecedentes en el estudio de este tipo de piezas arqueológicas.

1.1 Caso de estudio: jadeíta

La jadeíta es uno de los minerales verdes englobados en el término *jade*, el cual ha sido utilizado históricamente para distinguir materiales pétreos de gran belleza, elevada dureza y propiedades ópticas específicas, que fueron adoptados como símbolo de poder y renombre [28, 29]. El jade se dio a conocer en Occidente por el contacto de los conquistadores europeos con el Nuevo Mundo y la palabra surgió como una variante del término *pedra de ijada*[†], nombre dado por su uso en el tratamiento para las afecciones en los riñones [8].

A mediados del siglo XIX, A. A. Damour dividió el término en dos tipos de rocas monominerales (Figura 1.2): jadeíta y nefrita [30, 31]. Aunque se trata de rocas que pertenecen a dos grupos minerales diferentes y, por tanto, no poseen la misma composición química ni arreglo cristalino, actualmente son las únicas variedades mineralógicamente reconocidas como *jade verdadero* [32].

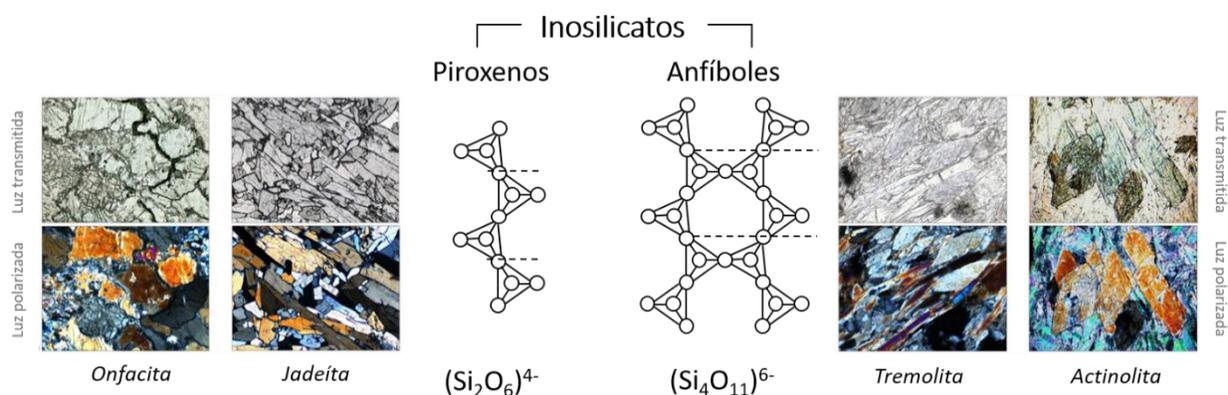


Figura 1.2 Representación de las cadenas de silicio en los inosilicatos del tipo piroxeno y de los anfíboles, así como las texturas en luz transmitida y luz polarizada de los piroxenos: onfacita y jadeíta; y de los anfíboles: tremolita y actinolita [33, 34].

La nefrita es más recurrente que la jadeíta y consiste en cristales aciculares fuertemente compactados y entrelazados de la familia de anfíboles cálcicos de la serie tremolita–actinolita $(Ca_2(Mg,Fe)_5Si_8O_{22}(OH)_2)$ [32]. Se han encontrado piezas talladas en nefrita en China, Nueva Zelanda, la Europa pre-celta y sitios asociados a culturas prehistóricas de Alaska, Columbia Británica y Sudamérica. A la fecha, no existe evidencia de su uso en el área de Mesoamérica a pesar de existir afloramientos de actinolita y tremolita en la región [35].

Por otra parte, la jadeitita es una roca poco frecuente conformada al menos en un 90% vol. de piroxeno, del cual debe contener en promedio 90% mol. del piroxeno sódico llamado jadeíta [36]. La jadeitita fue

[†] Barber hace una descripción más detallada de la etimología de la palabra. El autor establece el término castellano: “pedra de yjada”, con el tiempo y tras su expansión a regiones de habla no hispana, se transformó en “pedra de ijada” y, posteriormente, se simplificó como “ijada” y se tradujo como “giada” en italiano y “l’ejade” en francés. En todos los casos, tanto las raíces tanto latina (ilium) como griega (eilein) hacen referencia a los riñones, incluso en la palabra persa (yashm) para describir este mineral y el vocablo griego del cual surgió el término nefrita (“nephros” – riñón, “lapis nephriticus” o piedra de riñones) tienen este significado [31].

aprovechada por diversas culturas precolombinas y ha tenido un auge en la cultura China a partir de los siglos XVIII–XIX, tras el descubrimiento de los yacimientos en Myanmar [37].

1.1.1 Estructura

La estructura de la jadeíta está basada en cadenas simples de SiO_3 compuestas por tetraedros SiO_4 que comparten dos oxígenos con los tetraedros vecinos (inosilicato, grupo de los piroxenos). Estas cadenas tetraédricas son paralelas al eje c y están unidas lateralmente a una capa octaédrica compuesta por dos tipos de cationes M, denominados M1 y M2, cuyos poliedros de coordinación comparten bordes para formar hojas lateralmente continuas o bandas anchas de poliedros que también son paralelas al eje c (Figura 1.3). Una característica inusual de la estructura de jadeíta es la "rectitud" de la cadena de silicato, como lo revela el ángulo $\text{O}_3\text{-O}'_3\text{-O}''_3$ de 174.7° [38, 39].

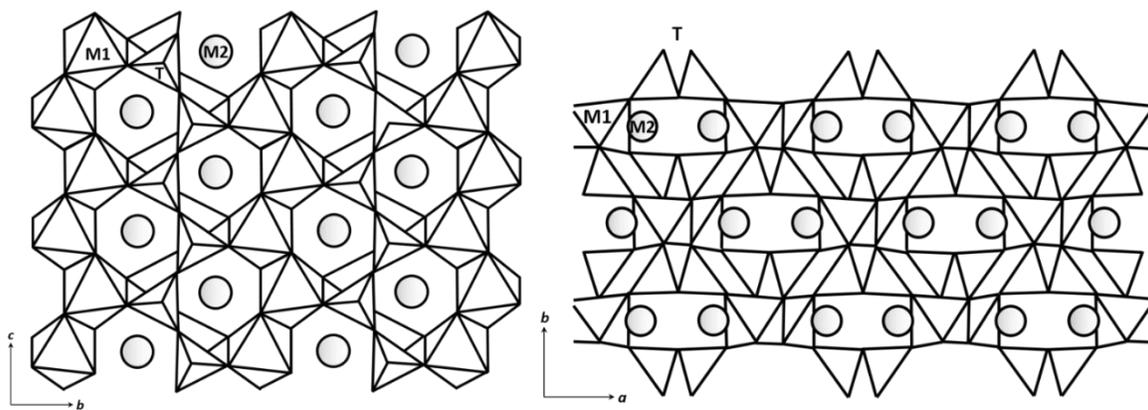


Figura 1.3 Modelo semi-poliédrico de la jadeíta en proyecciones sobre un plano perpendicular a los ejes a (izquierda) y c (derecha). En una estructura ideal, la posición M1 está ocupada por Al^{3+} y la posición M2 por Na^+ [40].

La posición M1 es un pseudo-octaedro regular coordinado a los oxígenos de dos cadenas opuestas SiO_3 , produciendo una banda tetraedro-octaedro-tetraedro ($t\text{-}o\text{-}t$) con perfil de doble T (Figura 1.4) paralelo al plano (100). Dado que la jadeíta es un piroxeno monoclinico (clinopiroxeno), el catión M2 es un poliedro de regular a distorsionado que puede estar coordinado con 6, 7 u 8 oxígenos y cuya distribución provoca que varias bandas $t\text{-}o\text{-}t$ estén enlazadas de forma cruzada. Para este mineral, la posición M1 está ocupada por cationes de menor tamaño que los cationes M2, ya que esta posición es demasiado grande para contener cationes pequeños [14, 41, 42].

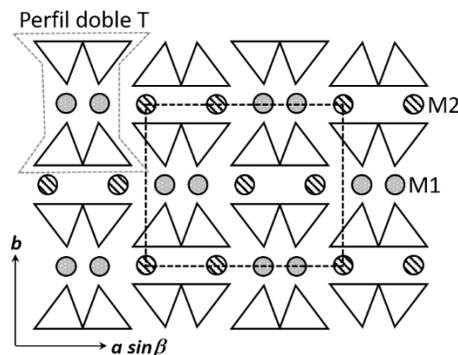
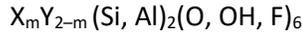


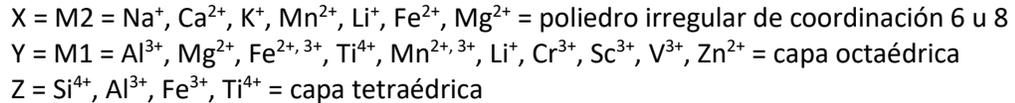
Figura 1.4 Proyección esquemática de un piroxeno monoclinico sobre el plano perpendicular al eje c [14].

1.1.2 Composición química

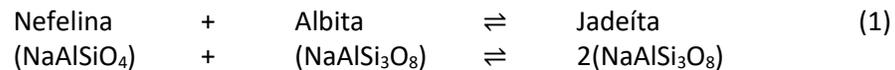
La composición química ideal de la jadeíta es $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$, con un contenido estimado de 59.4% de SiO_2 , 15.4% de Na_2O y hasta 25.2% de Al_2O_3 [32]. Sin embargo, dado que presenta varias sustituciones químicas en su estructura, es más conveniente utilizar su fórmula general dada por [14, 35, 41, 43]:



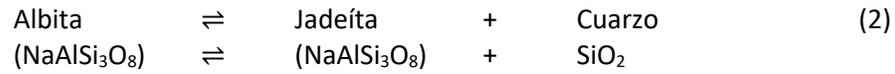
con $m = 0, 1$; y las sustituciones más comunes dadas por:



La jadeíta posee una composición intermedia entre la nefelina ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) y la albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) pero no se forma bajo las condiciones normales de cristalización de estos dos minerales [43]. Bajo grandes presiones (1 a 2.5 GPa) y temperaturas entre 600 y 1200 °C, la jadeíta se forma según la reacción [14]:



Del mismo modo, se forma a altas presiones a expensas exclusivamente de la albita de acuerdo con la reacción:



En ambos casos, la formación de jadeíta implica una reducción de volumen $\Delta V = -34.9 \text{ cm}^3/\text{mol}$ para (1) y $\Delta V = -17.8 \text{ cm}^3/\text{mol}$ para (2) [43]. A su vez, la jadeíta es estable solo a altas presiones y se descompone a minerales como analcima (jadeíta + agua), o albita + nefelina cuando la presión decrece. Es por ello que la jadeíta está restringida a rocas metamórficas formadas a altas presiones, como lo son los esquistos de glaucofana y eclogitas, [44] y no se considera estable en la superficie terrestre [35].

1.1.3 Propiedades físicas y ópticas

La jadeíta forma cristales visibles y bien definidos en escasas ocasiones. La mayoría de las veces se presenta como aglomeraciones masivas, micro y criptocristalinas, de texturas fibrosas, altamente intercalados y entrelazados. Este tipo de intercrecimiento provoca que la jadeíta presente una densidad y una dureza características (3.3 – 3.5 g/cm^3 , 6.5 – 7 en escala de Moh's).

La jadeíta es un mineral quebradizo, difícilmente exfoliable ($\{110\}$ con ángulos 87° y 93°) y de fractura astillosa. Su apariencia es traslúcida con lustre vítreo [32, 43]. Los parámetros de red de la jadeíta son $a = 9.50 \text{ \AA}$, $b = 8.61 \text{ \AA}$, $c = 5.24 \text{ \AA}$ ($a:b:c=1.103:1:0.609$) con $\beta = 107^\circ 26'$. El grupo puntual de la jadeíta es $2/m$ con grupo espacial $C2/c$ (Figura 1.5).

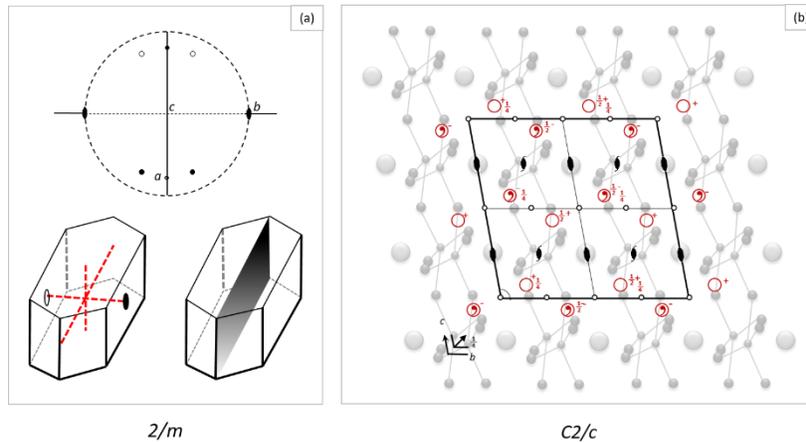


Figura 1.5 (a) Estereograma y elementos de simetría de la clase prismática ($2/m$) [14]; (b) ilustración esquemática de la proyección sobre el eje a de la jadeíta superpuesto con la operaciones de simetría del grupo espacial $C2/c$ [45].

Este mineral es biáxico positivo con ángulo axial óptico ($2V\gamma$) de $60 - 96^\circ$ y relieve superficial moderado. Los índices de refracción de la jadeíta son $\alpha = 1.654$, $\beta = 1.659$, $\gamma = 1.667$ con dispersión de $r > v$ (Figura 1.6 a). Se le considera alocromático; sin embargo, a razón de las sustituciones en su estructura cristalina y su carácter polimineral se presenta como un mineral policromática en una gran variedad de tonos verdes, además de colores lila, azul, rosa, rojo, amarillo, negro y blanco [32, 37, 43]. El tono más valorado es el verde imperial cuyo color verde esmeralda se debe al Cr^{3+} . Las variaciones en las concentraciones de Fe^{2+} y Fe^{3+} definen otras tonalidades como el verde hoja ($\text{Fe}^{2+} \gg \text{Fe}^{3+}$), verde azulado (bajas concentraciones de $\text{Fe}^{2+} \approx \text{Fe}^{3+}$) y verde amarillento (bajas concentraciones de $\text{Fe}^{3+} > \text{Fe}^{2+}$). Los tonos azul zafiro se relacionan con concentraciones elevadas de Ti ($\text{TiO}_2 \leq 6 \text{ wt\%}$); mientras que los tonos violeta están relacionados con la presencia de Mn^{3+} [46].

De acuerdo con Wolfe, la jadeíta puede presentar dos hábitos cristalinos diferentes [47]. Uno de ellos es el hábito laminado rectangular, característico de los cristales formados durante las primeras etapas de cristalización. El segundo consiste en los cristales prismáticos alargados formados durante las últimas etapas de cristalización. El pinacoide $\{100\}$ es la forma dominante en el primer hábito, mientras que en el segundo, $\{110\}$ se vuelve dominante (Figura 1.6 b y c).

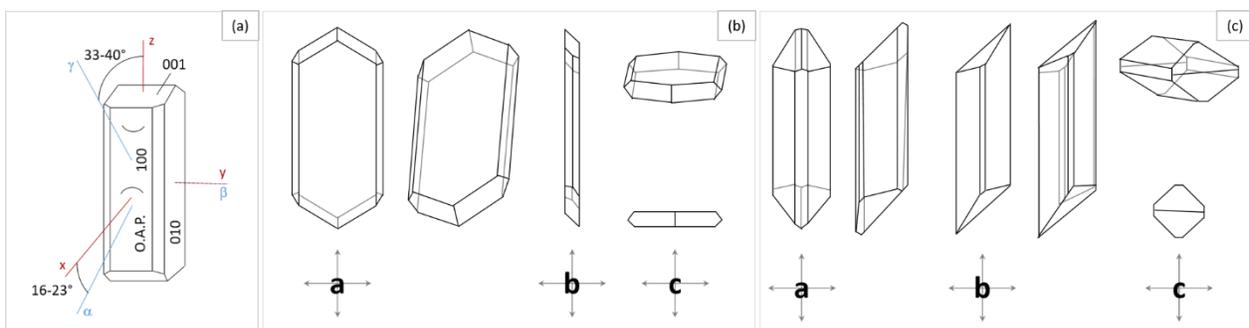


Figura 1.6 (a) Cristales de jadeíta. Hábitos cristalinos de la jadeíta: (b) tabular $\{100\}$ y (c) prismático $\{010\}$ [43, 47, 48].

1.1.4 Paragénesis

La jadeíta tiene una composición que entre la jadeitita (Jd_{100}) y la onfacita (hasta $Jd_{40}[Di+Hd]_{60}$), con un aumento del componente aegirina conforme aumenta la concentración de onfacita [46]. Durante su formación, la jadeíta está relacionada con rocas como albititas, metabasitas de onfacita y de taramita, esquistos de clorita-actinolita y de antigorita [36]. Habitualmente este mineral se encuentra mezclado con otros piroxenos (onfacita, diópsido, kosmochlor, hedenbergita, pectolita, aegirina), anfíboles sódicos (pargasita, magnesio-katophorita, nyboita, glaucofana, eckermannita, richterita, y edenita), micas (paragonita, fengita, moscovita, preiswerkita, biotita), lawsonita, cuarzo, zoisita, allanita, titanita, prehnita, taramita, apatito, piritita, grafito, analcima, albita, tremolita, ilmenita, rutilo, clinocloro, banalsita, zircón y cromita [35, 46]. Algunos de los minerales reportados en asociación con la jadeíta se enlistan en las tablas 1.1 y 1.2

En su trabajo, Hauff [35] hace énfasis en la dificultad para caracterizar este mineral y explica que la jadeíta puede formar parte de varias series de sustitución de soluciones sólidas (Tabla 1.1 y Figura 1.7), ya que existen secuencias estructurales y químicas en las cuales pequeñas variaciones en la composición elemental puede cambiar las fases y en cada fase puede existir otra. Las fases transitorias permanecen en el cristal y un mismo cristal puede contener entonces múltiples fases y poseer características de cada una de ellas. Por otro lado, dado que los piroxenos se esfuerzan por permanecer en equilibrio, numerosas estructuras químicas pueden presentarse en una misma roca. En consecuencia, la jadeíta se asocia con numerosas fases de piroxenos no necesariamente relacionadas entre sí, e incluso con otros minerales no piroxénicos [35].

Tabla 1.1. Series de soluciones sólidas de la jadeíta [35]. Véase Figura 1.7

Jadeíta [NaAlSi ₂ O ₆]		Diópsido [CaMgSi ₂ O ₆]		Aegirina [NaFe ³⁺ Si ₂ O ₆]
Kosmochlor [NaCrSi ₂ O ₆]	Jadeíta [NaAlSi ₂ O ₆]	Diópsido [CaMgSi ₂ O ₆]	Aegirina [NaFe ³⁺ Si ₂ O ₆]	Hedenbergita [CaFeSi ₂ O ₆]
Jadeíta [NaAlSi ₂ O ₆]		Onfacita [(Ca, Na)(Mg, Al)Si ₂ O ₆]		Augita [(Ca, Mg, Fe) ₂ (Al, Si) ₂ O ₆]
Diópsido [CaMgSi ₂ O ₆]	Augita [(Ca, Mg, Fe) ₂ (Al, Si) ₂ O ₆]		Ferroaugita	Hedenbergita [CaFeSi ₂ O ₆]

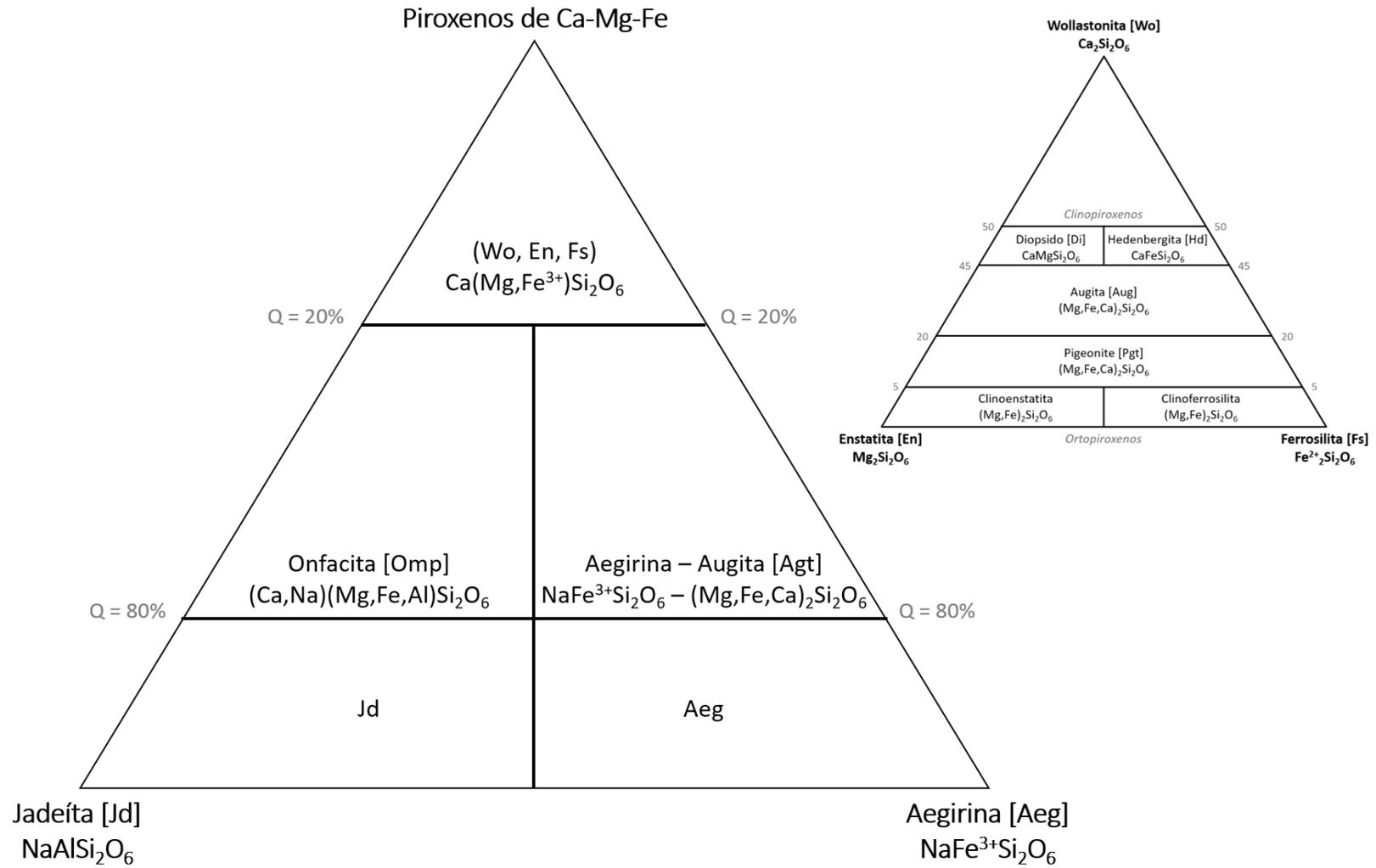


Figura 1.7 Series de solución sólida de la jadeíta [49]. Véase Tabla 1.1

Tabla 1.2. Especies minerales asociadas a la jadeita [35]

MINERAL	FÓRMULA	MINERAL	FÓRMULA
Inosilicatos:		Nesosilicatos:	
<i>Piroxenos:</i>		Titanita	$CaTiSiO_5$
Egirina o Acmita	$NaFe^{3+}Si_2O_6$	Granates:	
Aegirina – Augita	$(Na, Ca)FeSi_2O_6$	Grossularia	$Ca_3Al_2(SiO_4)_3$
Acmita – Augita	$(Ca, Na)(Fe^{2+}, Mg, Fe^{3+})Si_2O_6$	Sorosilicato:	
Augita	$Ca(Mg, Fe^{2+})Si_2O_6$	Vesuvianita	$Ca_6[Al(OH, F)]Al_2(SiO_4)_5$
Cloromelanita	$Fe\text{-jadeíta}, (Ca, Na)(Mg, Fe^{3+}, Al)(Si, Al)_2O_6$	Zoisita	$Ca_2(Al, OH)Al_2(SiO_4)_3$
Diópsido	$Ca(Mg, Fe^{3+})Si_2O_6$		
Fassaita	$Ca(Mg, Fe, Al)(Si, Al)_2O_6$	Anfiboles:	
Hedenbergita	$Ca(Mg, Fe)Si_2O_6$	Actinolita	$Ca_2(Mg, Fe)_5(OH)_2(Si_4O_{11})_2$
Onfacita	$(Ca, Na)(Mg, Fe, Al)Si_2O_6$	Fe-pargasita	$NaCa_2Fe(Al, Fe)Si_6O_{11}(OH)_2$
Kosmochlor	$NaFe^{3+}Si_2O_6$	Glaucofana	$Na(Al_2, Fe)Si_6O_{16}$ c/sust. de Mg
Filosilicatos:		Nefrita	$Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$
Clorito	$(Mg, Fe)_5Al_2Si_3O_{18}(OH)_8$	Taramita	$Na(Ca, Na)(Mg_3, Al_2)Al_2Si_6O_{22}$
Crisocola	$CuSiO_3 \cdot 2H_2O$	Tremolita	$Ca_2(Mg, Fe)_5(OH)_2(Si_4O_{11})_2$
Pirofilita	$Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$	Fosfatos:	
<i>Micas aluminicas:</i>		Apatito	$(Ca, F)Ca_4(PO_4)_3$
Moscovita	$KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$	Carbonatos:	
Fuchsita	$(Na, K)AlSiO_4$	Dolomita	$CaMg(CO_3)_2$
Fengita	$KAl_3(SiO_4)_3(OH)_2$	Calcita	$CaCO_3$
Paragonita	$NaAl_2(SiO_4)_3(OH)_2$	Óxidos:	
Preiswerkita	$Na(Mg_2Al)(SiAl)_2O_{10}(OH)_2$	Cromita	$FeCr_2O_4$
Tectosilicatos:		Cuarzo	SiO_2
Analcima	$NaAlSi_2O_6 \cdot H_2O$	Magnetita	$Fe^{2+}, Fe^{3+} + O_4$
<i>Feldespato:</i>		Zirconia	$ZrSiO_4$
Albita	$NaAlSi_3O_8$	Sulfatos:	
Banalsita	$Na_2Ba(Al_2Si_2O_8)_2$	Pirita	FeS
Celsian	$BaAl_2Si_2O_8$	Calcopirita	$CuFeS$
Nefelina	$NaAlSiO_4$	Galena	PbS

1.1.5 Marco geológico

La jadeíta se origina en ambientes metamórficos asociados a zonas de subducción y obducción de la corteza oceánica con una subsecuente descompresión, Figura 1.8 [50, 51]. Su formación se asocia con bloques tectónicos de rocas metabasálticas (eclogitas o esquistos azules), cinturones de rocas sedimentarias y/o ultramáficas serpentinizadas y ofiolitas. Frecuentemente, se presenta como bloques tectónicos individuales, o como vainas, lentes o vetas dentro de matrices de serpentinita [36].

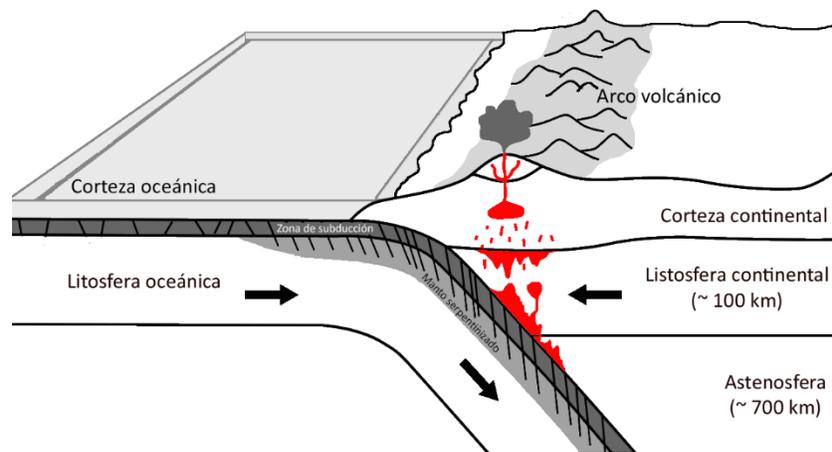


Figura 1.8 Representación de las zonas de subducción, descompresión y serpentinitación de la corteza oceánica [52, 53].

La jadeíta se ha interpretado de dos formas, ambas posibles en un mismo caso o sistema. Por un lado y en menor medida, la jadeíta puede ser el reemplazo metasomático (tipo R) casi completo de las rocas precursoras (fluidos de plagio-granito oceánico, metagabro, grauvaca o metabasita) por la interacción del fluido de serpentinita en la zona de subducción [54, 55]. Por otro lado, se considera que es resultado de la cristalización de un precipitado de fluidos hidratados ricos en Na-Al-Si (tipo P), producto de la desvolatilización de sedimentos (principalmente deshidratación) dentro de un bloque subducción en facies de esquistos azules a eclogita [27, 54].

El registro petrológico de la jadeíta presenta varias complicaciones pues, de acuerdo con Tsujimori & Harlow [54], la mezcla de serpentinita que da lugar a la jadeítita puede permanecer en el manto durante un tiempo considerable y, como resultado, experimentar múltiples eventos de infiltración de fluidos. Adicionalmente, el canal de subducción puede incorporar material del manto serpentinitado debido a la erosión tectónica y, con el tiempo, este manto, que contiene vetas de jadeíta, se mezcla con esquistos azules, eclogitas exhumadas y varios fragmentos de litologías de zona de suprasubducción. En consecuencia, la recrystalización y la nueva precipitación de jadeítita se reactivan a lo largo de una superficie del manto [54].

Las reacciones que dan lugar a la jadeíta son probablemente metasomáticas con un origen controlado por la serpentinita huésped y el ajuste tectónico activo de altas presiones y temperaturas de bajas a moderadas [36]. Existen pocos lugares en el mundo que presentan esta rareza geológica. Actualmente, se han documentado al menos 20 sitios que presentan depósitos de jadeíta (Figura 1.9).

La mezcla de serpentinita con matriz de jadeitita se distribuye en el Caribe (Guatemala, Cuba y República Dominicana), el círculo de Fuego del Pacífico (Japón, EE. UU. y Papúa Nueva Guinea), el cinturón Alpino-Himalayo (Italia, Irán, Grecia y Myanmar), y el cinturón orogénico de Asia Central (Rusia y Kazajistán). Los casos más antiguos de jadeitita datan el Paleozoico temprano en Japón, Rusia y Kazajistán [54]. Otras regiones del mundo donde es posible encontrar jadeíta en su estado puro son Corea, Canadá, Chile, Tíbet, Polonia, Tailandia, Taiwán y Nueva Zelanda; mientras que en República Dominicana, Indonesia, Nueva Caledonia, Córcega (Francia), Colombia y al este de los Alpes, es posible encontrar jadeíta mezclada con otros piroxenos [46, 56, 57].

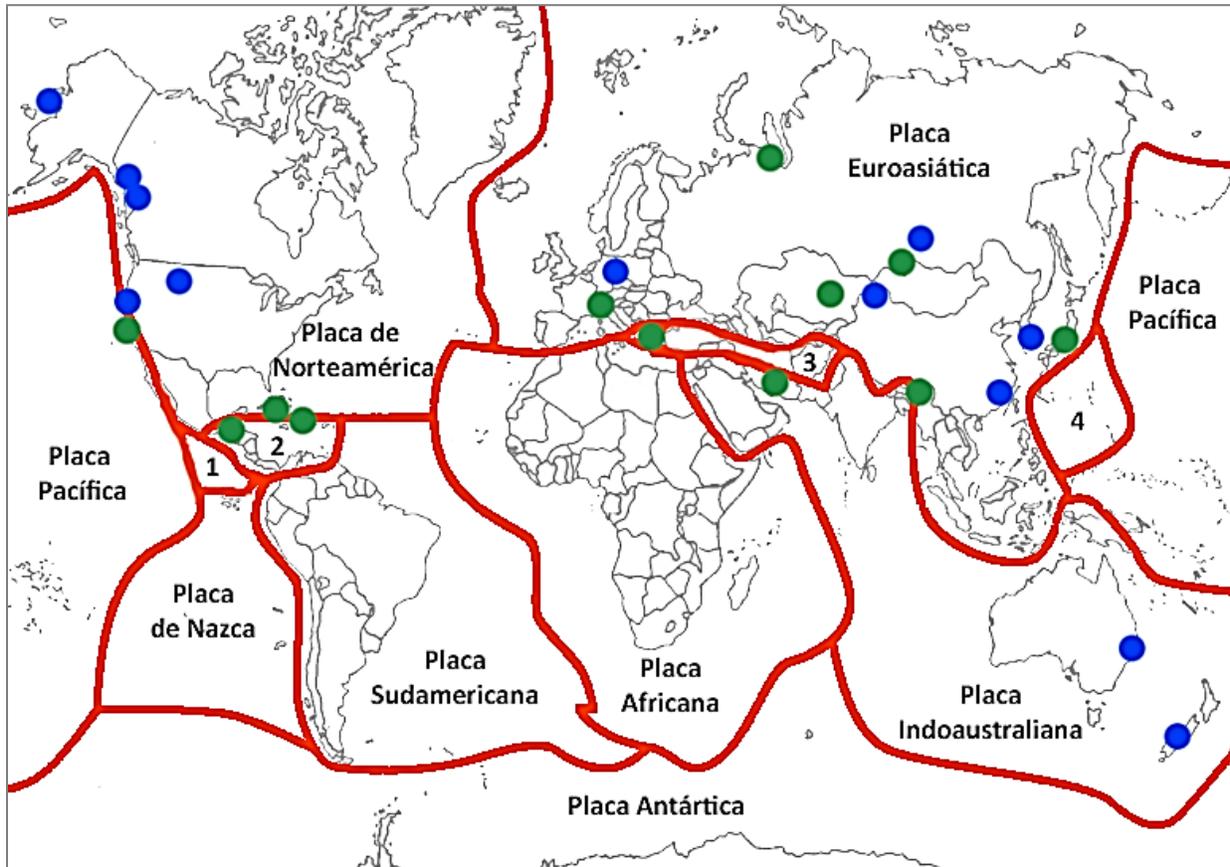


Figura 1.9 Distribución geográfica de jadeíta – jade (puntos verdes) y nefrita – jade (puntos azules) con respecto a las placas tectónicas [46].

1.1.6 Antecedentes en el estudio de piezas arqueológicas de jadeíta

La primera vez que se propuso el nombre jadeíta para distinguir entre el jade de tipo piroxeno y el jade de tipo anfíbol fue en 1863, después del análisis de A. Damour a un conjunto de piedras verdes denominadas genéricamente jade [30]. Tras su descubrimiento, Wyckoff (1925) reconoció similitudes entre los difractogramas de jadeíta y diópsido [58]; seguido de la predicción de Warren y Biscoe (1931) sobre la similitud entre ambas estructuras [38, 59].

La primera reseña sobre el problema de la jadeíta fue la escrita por Yoder (1950), quien si bien no fue capaz de sintetizar artificialmente este mineral, sí logró una descripción acertada de las relaciones entre

la jadeíta y sus precursores (analcima, albíta y nefelina) [60]. La síntesis de jadeíta se logró por primera vez en 1953, gracias al trabajo de Coes [55, 61, 62]; mientras que la calibración de las reacciones de *nefelina + albíta = 2·jadeíta* y de *albíta = jadeíta + cuarzo*, se realizaron entre 1957 y 1968 [55, 63–65].

La descripción general de la cristalografía de la jadeíta fue realizada por Prewitt y Burnham (1966), aunque previamente Wolfe (1955) había realizado estudios de las propiedades cristalográficas de la jadeíta del sitio de Cloverdale, California [38, 47]. El auge en la descripción de minerales del grupo de los piroxenos permitió comprender mejor la cristaloquímica de estas sustancias cristalinas, como lo demuestran los trabajos de [41, 49, 66–69].

Tras estos análisis, los estudios de jadeíta tuvieron varias vertientes que abarcan sus propiedades físicas y estructurales [39, 70, 71], sus propiedades termodinámicas [28, 72, 73] y de difusión [74, 75], su comportamiento a distintas condiciones de presión y temperatura [67, 69, 76–79], su respuesta a distintas técnicas analíticas [80–83] y la síntesis artificial de este mineral [84, 85],

Los estudios geológicos han demostrado que las jadeítas son un registro directo de los fenómenos de transporte de fluidos en las zonas de subducción, por lo que proporcionan información sobre los procesos de desvolatilización en la transición de la facie de esquistos azul a la de eclogita y el transporte de los fluidos enriquecidos con elementos de tipo LILE, LREE y HFSE*, a través de los cuerpos de peridotita serpentizada en las profundidades de las zonas de subducción [56].

Por esta razón, en los últimos años se han realizado complejas investigaciones respecto a los procesos de formación de la jadeíta. Entre ellos destaca el trabajo de G.E. Harlow y colaboradores, quienes se han centrado en la descripción de estos procesos en diferentes regiones del mundo, particularmente la región de la Falla del Valle de Motagua, Guatemala [27, 36, 46, 50, 54–56, 86–88].

La descripción de otras localidades ha permitido comprender mejor los procesos involucrados en su formación, así como la mineralogía y petrología asociada a la jadeíta (Myanmar: [89–94], China: [95–98], California, Estados Unidos: [99–103], Japón: [104–107], Cuba e Hispaniola: [108–112] y otros sitios: [35, 113–115]). Todos estos trabajos incluyen prospecciones geológicas, el estudio de volúmenes grandes de muestras ($N > 100$) y técnicas analíticas como petrografía, espectrometría de dispersión de energías de rayos X o con espectroscopía de dispersión de longitud de onda acopladas a un microscopio electrónico, catodoluminiscencia, entre otras.

Desafortunadamente, los estudios de este tipo rara vez son aplicables a investigaciones de patrimonio cultural dado su carácter invasivo. Los análisis petrológicos y mineralógicos de piezas arqueológicas, si bien no son escasos, tampoco son numerosos y se centran en piezas específicas [108, 116–121], lo cual limita las interpretaciones culturales de los materiales empleados, su uso y su abundancia en la manufactura de los objetos.

Por otro lado, la arqueología y otras ciencias sociales afines han clasificado a los objetos tallados en piedra de acuerdo con su tecnología, morfología, temporalidad y función, profundizando en el simbolismo de los materiales y los sistemas de producción [9, 10, 122–127]. Esta identificación se centra en las propiedades físicas macroscópicas del objeto y hace énfasis en sus características tecnológicas, etnográficas y

* Las abreviaciones LILE, LREE y HFSE corresponden a elementos litófilos de ión grande (LILE, large-ion lithophile elements, entre los que se encuentran: potasio, rubidio, cesio, estroncio y bario), elementos ligeros de tierras raras (LREE, light rare-earth elements, lantano, cerio, praseodimio, neodimio, samario) y elementos de alta intensidad de campo (HFSE, high-field-strength elements, como torio, uranio y tántalo).

antropológicas, por tanto, en escasas ocasiones aporta información respecto a los minerales que constituyen a una pieza arqueológica.

Como una alternativa a esta problemática, se han fomentado el uso de técnicas analíticas no destructivas y no invasivas para la caracterización de objetos arqueológicos de jadeíta. Estas técnicas ofrecen una caracterización rápida, no destructiva, universal y versátil que favorece la investigación y preservación de los objetos. Estas investigaciones permiten conocer algunas estrategias propuestas para el estudio de minerales de interés arqueológico. Al mismo tiempo, reflejan la falta de una metodología estándar para el análisis de estas piezas arqueológicas y resaltan las limitaciones e interrogantes que pueden surgir durante el proceso.

Las investigaciones previas utilizando metodologías no invasivas fueron un antecedente para este trabajo [8, 128–134], así como también, los estudios de colecciones de lítica mesoamericana como los efectuados en la ofrenda No. 4 de La Venta [135], los ajuares funerarios de varios sitios de Chiapas, [119, 136–138], Veracruz [12, 139] y centro de México (Templo Mayor de Tenochtitlán) [139, 140].

Cada uno de estos análisis se aproxima al problema de la jadeíta utilizando diferentes técnicas analíticas. En el caso de las investigaciones para la nefrita existe una propuesta metodológica para su caracterización no invasiva [132], siendo la espectroscopía Raman uno de los métodos más recurrentes de identificación mineral, mientras que la espectroscopía de fluorescencia de rayos X o la espectroscopía de emisión de rayos X inducida por partículas son los métodos utilizados para la caracterización elemental.

Cada uno de los estudios evidenció que cada colección es excepcional pese a presentar características similares a otras colecciones. De igual manera, estas investigaciones subrayan la importancia de establecer estrategias óptimas que se traduzcan en análisis más eficientes y con resultados comparables asegurando la calidad de la información.

Una de las principales limitantes que enfrentaron estos análisis es la disparidad entre los métodos aplicados en los estudios geológicos y los métodos utilizados en los estudios arqueológicos. Por tanto, a pesar de que existen investigaciones extensas de los yacimientos de jadeíta, los datos que estos proporcionan no son necesariamente comparables con los obtenidos del análisis de objetos de patrimonio cultural, ya que no se guían por los mismos protocolos [141].

En un esfuerzo por cubrir esta necesidad, en su tesis de maestría Niespolo aplicó una sólida metodología que incluía estudios mineralógicos, análisis geoquímicos e isótopos estables para la correlación entre objetos arqueológicos de jadeíta hallados en la región de Mesoamérica y los yacimientos en el Valle de Motagua, Guatemala. No obstante, la investigación no fue concluyente debido a la heterogeneidad del material y de los yacimientos [141].

Otra de las limitaciones que encontraron las investigaciones previas es la carencia de bases de datos especializadas y de materiales de referencia que faciliten la comparación de los estudios. Si bien existen extensas bases de datos para algunas técnicas analíticas, no todas son de acceso público. Aunado a ello, la mayoría de las bases de datos y de los materiales de referencia accesibles a los laboratorios de investigación científica están enfocadas en la investigación de ciencia básica, por tanto, contemplan minerales en estado puro o con alteraciones que no están relacionadas con el patrimonio cultural. De igual manera, no todos los minerales se encuentran dentro de estas bases de datos, lo cual obliga a la aplicación de métodos estándar de laboratorio, en su mayoría destructivos, por tanto, de aplicación limitada en la arqueología, para esclarecer la identificación.

Estos antecedentes justifican el desarrollo de esta investigación y permiten afirmar que, actualmente, se conocen técnicas espectroscópicas que cumplen con los requerimientos necesarios para la caracterización de minerales. Es así que es posible desarrollar una metodología cimentada en técnicas analíticas no destructivas y no invasivas que además aumente la eficiencia de los análisis contemplando las variables y necesidades de las colecciones de lítica arqueológica.

Capítulo 2. Materiales y metodología

En el presente trabajo, se evaluaron diversas técnicas analíticas para proponer una o varias estrategias para el análisis de minerales de interés arqueológico, concretamente jadeíta y sus minerales asociados. Estos métodos facilitan la identificación y caracterización mineral, al mismo tiempo que aseguran la integridad y conservación de piezas arqueológicas. Bajo este enfoque, se promueve el uso de técnicas espectroscópicas para el estudio del patrimonio cultural, aprovechando su potencial aplicación de manera no destructiva y no invasiva.

El objetivo principal es proporcionar una herramienta para la identificación no destructiva de las vastas colecciones líticas mesoamericanas, ya que una comprensión detallada de los procesos de manufactura e intercambio por las culturas precolombinas requiere el conocimiento de las materias primas explotadas durante esta época [13]. Si bien la investigación se centró en el estudio de jadeíta, es aplicable a otros minerales de interés arqueológico tales como [134, 137, 138, 140].

2.1 Materiales

El estudio se aplicó en doce tipos de jade adquiridos del catálogo del Museo Mesoamericano del Jade®. La colección incluye jades en tonos blanco, lila, negro y nueve variedades de verde cuyos nombres corresponden a los proporcionados por el proveedor [142]: (a) Blanco, (b) Verde luna, (c) Lila, (d) Verde menta, (e) Verde manzano, (f) Verde jaguar, (g) Verde claro, (h) Verde selva, (i) Verde clásico, (j) Verde oscuro, (k) Verde piritá, (l) Negro (Figura 2.1). Las muestras se adquirieron como ejemplares procedentes del estado de Chiapas, México y del Valle de Motagua, Guatemala; sin embargo, por razones comerciales, la procedencia precisa no fue proporcionada*

Por cada tipo de jade se analizaron tres ejemplares cuyas dimensiones son: 1.4 x 2.0 x 0.5 cm, aproximadamente. En todos los casos, las muestras presentan una superficie pulida y otra sin pulir. El procedimiento que siguió el proveedor para lograr el terminado de las piezas fue el siguiente (Figura 2.2) [142]: tras seleccionar la piedra, se colocó en un cortador monstruo de disco diamantado de un metro de diámetro para obtener placas o trozos de fácil manipulación. Estas piezas más pequeñas pasaron por otras cortadoras diamantadas hasta obtener el tamaño deseado. En la nueva pieza, se dibujó con lápiz de plomo el contorno y se recortó desbastando la piedra con toques de esmeril de titanio con partículas de corindones.

Posteriormente, se talló la piedra buscando y afinando la forma mediante el desgaste con esmeriles con incrustaciones de diamante calibres 100 y 200. Una de las caras fue pulida con partículas de alúmina y bauxita usando discos pulidores diamantados de calibre 600, colocados sobre expanders rotativos. Esta cara se abrigó con lijas diamantadas colocadas también en expanders rotativos, usando alúmina y polvo de diamante. El acabado final de brillo permanente se logró con una banda de cuero de alta rotación.

* Esta investigación es independiente al Museo del Jade y no existe ningún vínculo comercial ni académico con dicho Museo.

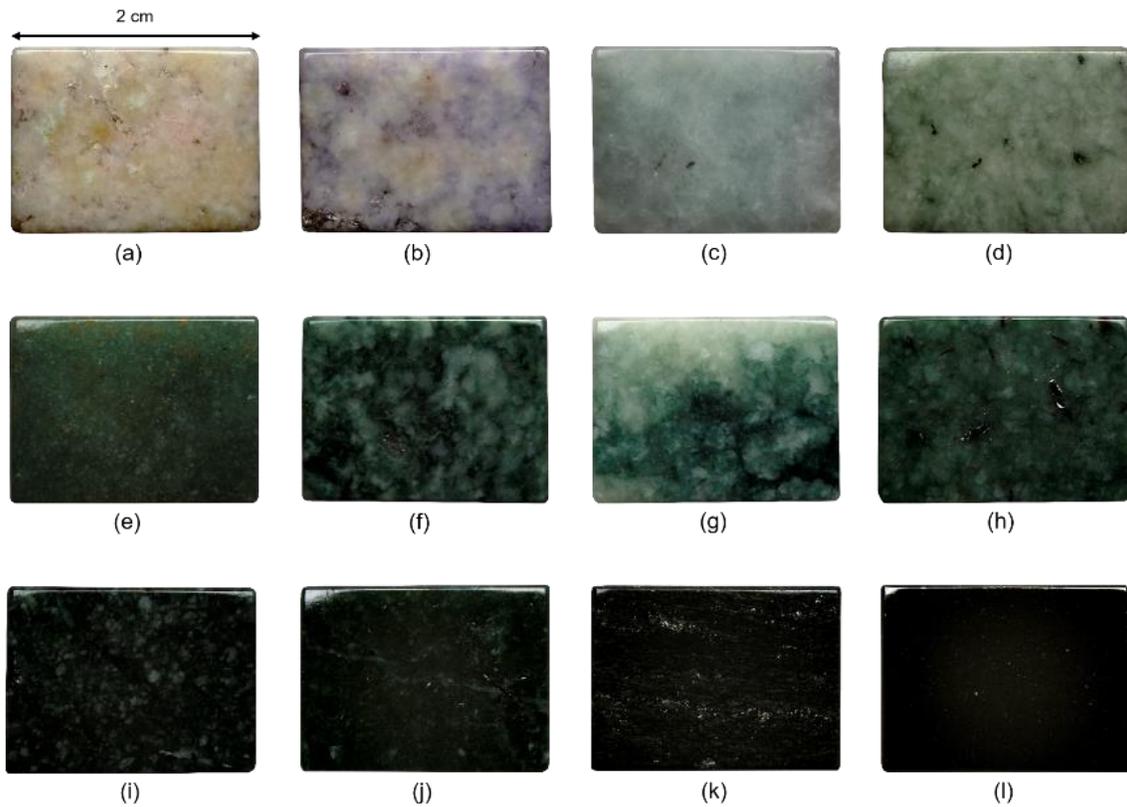


Figura 2.1 Fotografía de registro de una de las muestras de los tonos: (a) Blanco, (b) Verde luna, (c) Lila, (d) Verde menta, (e) Verde manzano, (f) Verde jaguar, (g) Verde claro, (h) Verde selva, (i) Verde clásico, (j) Verde oscuro, (k) Verde pirita, (l) Negro.

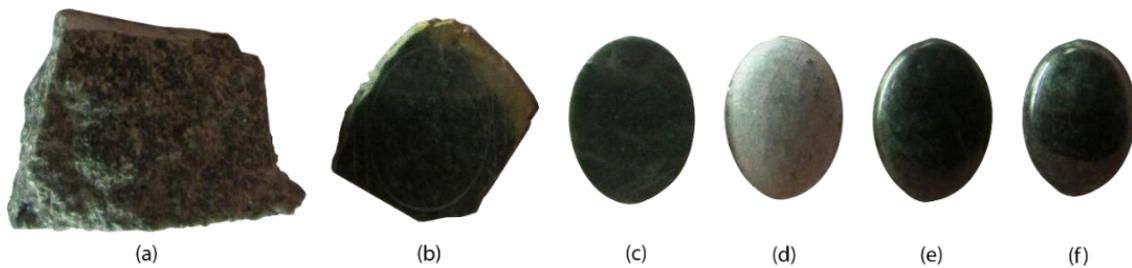


Figura 2.2 Secuencia de trabajo para la preparación de las muestras de jadeíta: (a) selección de la muestra; (b) corte hasta lograr piezas de fácil manipulación y dibujo preparatorio; (c) recorte de la placa de jade; (d) afinado de la forma; (e) pulido y (f) abillantado de la pieza [142]

Los análisis petrográficos requirieron la preparación de una lámina delgada por tono. Éstas fueron elaboradas por Petroanálisis Ingeniería S. de R.L. de C.V. El procedimiento que la empresa reportó fue el siguiente: primero la muestra se lavó y se secó en horno por 30 minutos. A continuación, esta se encapsuló en resina de baja densidad al alto vacío y se dejó asentar. La muestra se adhirió a un cubreobjetos, previamente rotulado y esmerilado, utilizando adhesivo óptico de curado ultravioleta. Se procedió a realizar un desbaste mecánico y al pulido de la superficie [143]. Cada una de estas láminas tiene un espesor de 60 μm con pulido a espejo, sin recubrimiento. El grosor se seleccionó a consideración de la aplicación futura de otras técnicas como LA-ICP-MS y PIXE.

2.2 Metodología

Los detalles de la metodología se exponen en la Figura 2.3. En un comienzo, se evaluaron sistemas de análisis globales y macroscópicos, para continuar con estudios microscópicos de mayor sensibilidad. Siguiendo esta pauta, primero se examinó un grupo de técnicas analíticas no destructivas, no invasivas con equipos portátiles. En la segunda fase del procedimiento, estos sistemas fueron comparados con equipos de laboratorio, los cuales proporcionan el mismo tipo de información tanto en identificación mineral como en composición elemental. Los alcances de ambas etapas se compararon, por un lado con medidas de densidad relativa, así como con análisis invasivos, comúnmente empleados en caracterización de minerales.

Los factores que se consideraron para seleccionar los métodos estuvieron relacionados, por un lado, con el grado de selectividad y/o especificidad de cada método, la rapidez del análisis, la exactitud/precisión de cada sistema y su resolución espacial; así como la disponibilidad de los instrumentos. Asimismo, se evaluaron en función de los requerimientos de la muestra tanto dimensiones como de preparación. En todos los casos los análisis se realizaron considerando los parámetros básicos de calidad [6, 7] (sensibilidad, límite de detección, límite de corte y región de error) y las especificaciones de calibración para cada método.

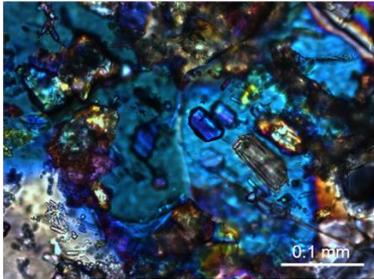
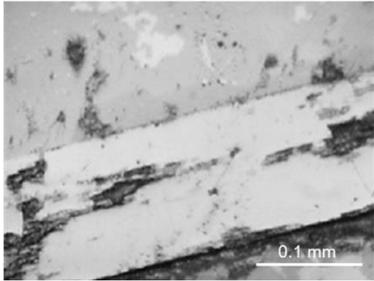
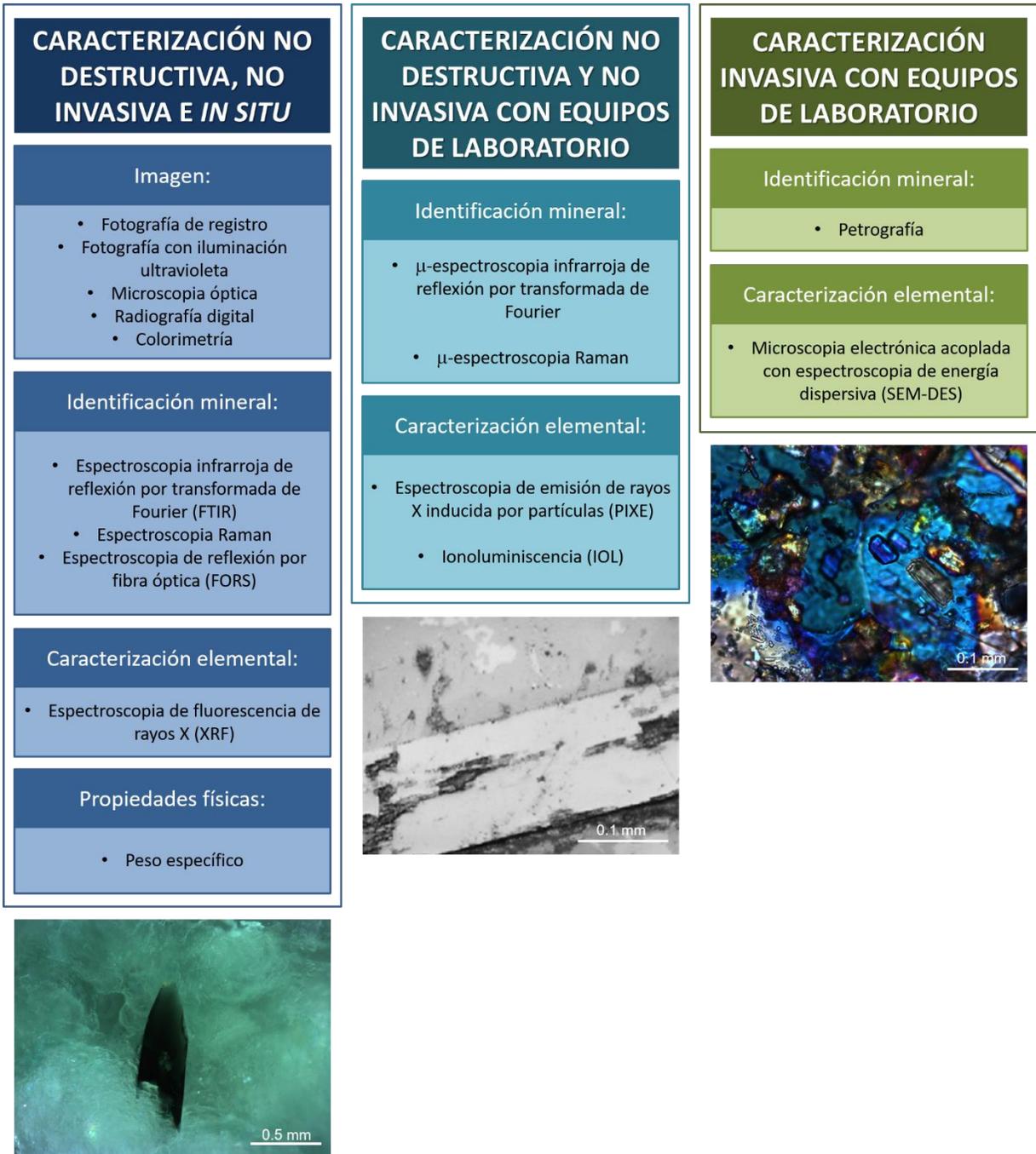


Figura 2.3 Descripción del conjunto de técnicas evaluadas en la investigación. Las imágenes ejemplifican las dimensiones de cada análisis en la muestra de jade Verde selva.

2.2.1 Caracterización por métodos no destructivos, no invasivos con equipos portátiles

La caracterización mediante métodos no destructivos, no invasivos con equipos portátiles se realizó en cuatro etapas: (1) técnicas de imagen; (2) técnicas de identificación mineral; (3) técnicas de caracterización elemental; (4) técnicas de caracterización del color. A continuación se desglosan los detalles respecto a cada una de estas fases.

Técnicas de imagen

La primera etapa del estudio consistió en la aplicación de técnicas de imagen para el registro e inspección de las muestras. En esta fase se adquirieron imágenes mediante fotografía con iluminación estándar, fotografía de fluorescencia ultravioleta de onda corta (254 nm) y onda larga (366 nm), radiografía digital y microscopía óptica. El objetivo de estos procedimientos fue analizar la respuesta de las muestras a diferentes radiaciones.

Estas técnicas se seleccionaron tras considerar que, tanto para colecciones numerosas como objetos individuales de lítica, el reconocimiento de las propiedades macroscópicas de los objetos proporciona un esbozo del grado de heterogeneidad de una pieza. Ya sea de pequeñas o grandes dimensiones, las técnicas de imagen sugieren áreas de análisis y permiten el registro de los estudios realizados con otras técnicas.

En primer lugar, se utilizó fotografía con iluminación estándar para el registro de la apariencia de las muestras en condiciones normales de iluminación y para generar un catálogo. En segundo lugar, se emplearon imágenes de fluorescencia ultravioleta para resaltar detalles no observables a simple vista. La fluorescencia es la propiedad de algunos materiales de emitir radiación en una longitud de onda mayor a la longitud de onda de irradiación por un periodo de tiempo menor a 10^{-8} s [144]. Para el caso de una fuente de radiación ultravioleta, este fenómeno se presenta en el espectro visible, el cual es la región inmediatamente superior, y por tanto, es un auxiliar en la identificación de zonas de interés en una muestra.

Las fotografías de registro y con iluminación ultravioleta se capturaron con una cámara Canon™ EOS Rebel T5i con lente macro FD de 50 mm. Las muestras se iluminaron con flashes Mircopro™ EX300 con caja suavizadora de luz, mientras que fluorescencia ultravioleta se logró con lámparas UVP™, modelo UVGL-58 con longitudes de onda de 254 nm y 366 nm. Se capturaron dos fotografías (anverso y reverso) por cada muestra.

La siguiente técnica de imagen fue radiografía digital. Una radiografía se define como el registro de imagen observable del paso de rayos X a través de un objeto. Dicha imagen se obtiene al proyectar una fuente de rayos X sobre un objeto, el cual absorberá una cantidad de la radiación dependiendo de la densidad y composición del objeto. Dadas estas características, se considera una herramienta útil en la diferenciación entre zonas más y menos opacas que, al mismo tiempo pueden implicar diferentes sustancias con distintas densidades.

El registro digital de las radiografías se realizó con un sistema de rayos X marca POSKOM™, modelo PXM-40BT, basado en un tubo de rayos X D124-TOSHIBA™, con un filtro de Al de 2.5 mm. Para el registro de las radiografías se usó un sistema VIDISCO™, modelo Flash X PRO. Se probaron varias condiciones de análisis, siendo la combinación de 43 kV y 45 mA, las que presentaron un mejor contraste. La radiografía digital se realizó en una muestra de cada ejemplar de jade.

Por último, se efectuó un examen de la superficie de las muestras por microscopía óptica. Este método consiste en la observación de un objeto a través de una lente con iluminación de luz visible. Este procedimiento se considera indispensable en los estudios de mineralogía analítica y su implementación es obligada antes de la preparación de una muestra pues registra rasgos que pueden perderse tras los procesos de corte. El uso de esta técnica agiliza la evaluación de propiedades físicas y sugiere la presencia de minerales o grupos de minerales.

Para la inspección de las muestras por microscopía se utilizó un microscopio estereoscópico Zeiss™ Stemi 305 con ampliaciones de 0.8x – 5x y una lente adicional de 2x. Las imágenes se capturaron con una cámara integrada Axiocam™ 105. El número de microfotografías estuvo en función de la heterogeneidad superficial de las muestras.

Técnicas de identificación mineral

La identificación mineral se logró a través de tres técnicas analíticas. Estas se seleccionaron con base en estudios previos [128, 137, 138, 140, 145, 146] e incluyen espectroscopía infrarroja de reflexión por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopía Raman y espectroscopía de reflectancia por fibra óptica (FORS). El objetivo de esta etapa fue examinar las ventajas y limitaciones de los equipos portátiles, para establecer la confiabilidad de una identificación mineral basada exclusivamente en este tipo de sistemas.

Primeramente, se utilizó la espectroscopía infrarroja de reflexión por transformada de Fourier. En general, la espectroscopía infrarroja identifica las regiones en las que un material absorbe/refleja radiación infrarroja. Estas absorciones/reflexiones están íntimamente relacionadas con la polaridad de los enlaces y, por ende, con la composición del material.

La espectroscopía infrarroja de reflexión no requiere preparación de la muestra ya que mide la reflexión directa de la radiación incidente sobre la superficie de una muestra. Por esta razón, existen opiniones encontradas respecto al alcance de la aplicación de esta técnica pues la ausencia/presencia de bandas está en función de la orientación del cristal [147]. A pesar de ello, se ha encontrado que en la región de identificación comprendida entre 400 cm^{-1} a 1700 cm^{-1} , cada familia mineral exhibe un patrón diferente que permite su identificación [148].

La adquisición de los datos de espectroscopía infrarroja se realizó con un espectrómetro Alpha FTIR de Bruker™ en modo de reflexión externa. Los espectros tienen una resolución de 4 cm^{-1} en el rango de infrarrojo cercano (400 cm^{-1} – 4000 cm^{-1}). Los objetos se posicionaron en el punto focal a 15 mm del espectrómetro y el área de análisis es de 5 mm^2 . Los espectros se analizaron con el software de Opus®. La identificación de los minerales se hizo por comparación con espectros de referencia [128, 145, 146, 148].

Una técnica complementaria a la espectroscopía infrarroja es la espectroscopía Raman. Esta técnica consiste en irradiar una muestra con un haz monocromático altamente energético para lograr la distorsión momentánea de los electrones distribuidos alrededor del enlace (polarización). Tras la polarización, el enlace vuelve a su estado base, produciendo una relajación y reemisión de la radiación. Esta radiación resultante es congruente con las sustancias presentes en un material.

La espectroscopía Raman se ha propuesto como una técnica ideal para el análisis de minerales, especialmente para la caracterización de jadeíta de interés arqueológico [131, 146]. Esta técnica no sólo facilita la identificación mineral a escalas microscópicas, sino que también admite el análisis semi-cuantitativo de ciertas fases minerales [131]. Pese a ello, al ser aplicada de manera individual, esta espectroscopía presenta inconvenientes que no deben pasarse por alto como son los efectos de

luminiscencia, la menor resolución espectral de los equipos portátiles así como su baja eficiencia en comparación con otras técnicas espectroscópicas.

Los espectros Raman se generaron utilizando dos longitudes de onda (532 nm y 785 nm). Por una parte, se empleó un espectrómetro i-Raman-Plus de BWTek™ con longitud de onda de excitación de 532 nm. El rango espectral de este sistema es de 175 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} , una resolución de 4.5 cm^{-1} y un área de análisis de $105\text{ }\mu\text{m}$ de diámetro. Se usó un porcentaje de la potencia variable entre 5-100%, con un tiempo de adquisición que osciló entre 0.2 y 10 segundos. Todos los datos se procesaron con el software BWSpec®. Por otro lado, se empleó el espectrómetro Delta Nu Inspector™ con láser de 785 nm, potencia fija de 20 mW y diámetro de láser de $50\text{ }\mu\text{m}$. Los espectros Raman obtenidos están en el rango de 200 cm^{-1} – 2000 cm^{-1} con una resolución de 15 cm^{-1} . En ambos casos, los espectros Raman se identificaron por comparación con la base de datos RRUFF [149], en el programa Crystal Sleuth® y las bandas reportadas [12, 80, 128, 131, 145, 146]; albita, grosularia y rutilo [150]; y onfacita [12].

La espectroscopía de reflectancia por fibra óptica (FORS) es una técnica dedicada al estudio de la radiación absorbida en función de la longitud de onda por un sólido en el intervalo de luz visible a infrarrojo cercano. Los distintos procesos de absorción/reflexión dentro del material son dependientes de la longitud de onda, por lo que la radiación reflejada proporciona información sobre la composición química del material. La identificación mediante esta técnica se basa en las transiciones electrónicas o en la presencia de bandas de absorción características causadas por grupos funcionales. Los principales inconvenientes de esta técnica son la complejidad de los espectros en el caso de las mezclas y la relativamente baja resolución espacial.

Para el análisis de espectroscopía de reflectancia por fibra óptica (FORS) se utilizó un equipo FieldSpect-4 portátil de ASD™ Inc. Este sistema está equipado con 3 detectores que funcionan a diferentes rangos espectrales: ultravioleta-visible e infrarrojo cercano (UVNIR, 300 nm – 1000 nm) y de onda corta infrarrojo cercano (SWNIR, 1000 nm – 2500 nm). La resolución espectral de la zona UVNIR es de 3 nm, mientras que la de la región SWNIR es de 10 nm [151]. Para esta investigación se utilizó una iluminación D65, un estándar de reflectancia certificado proporcionado por ASD Inc. (AS-02035-000CSTM-SRM-990-362) y el área de análisis fue de 1 cm^2 . Se realizó una inspección en la superficie y se analizaron dos puntos (anverso y reverso) por cada tono de jade dado que no se observaron cambios en el espectro al cambiar de zona de análisis.

Técnicas de caracterización elemental

La composición elemental de las piezas se determinó utilizando espectroscopía de fluorescencia de rayos X (XRF). El principio físico que rige esta técnica es la ionización de los átomos al ser irradiados con rayos X de alta energía. El átomo, al ionizarse, eyecta uno o más electrones y la estructura electrónica queda inestable, provocando que electrones de orbitales más elevados realizan una transición para ocupar los huecos. La radiación emitida, conocida como radiación característica, es igual a la diferencia de energía entre los orbitales involucrados y, dado que cada elemento tiene una estructura atómica única, esta radiación también será única para cada átomo de la tabla periódica.

La espectroscopía de fluorescencia de rayos X es una de las técnicas más explotadas para la caracterización de materiales de interés arqueológico debido al exitoso desarrollo de equipos portátiles, su rapidez, bajo costo y eficiencia que permite un análisis semi-cuantitativo de los elementos presentes en una muestra y facilita una primera discriminación entre minerales al ser aplicada en combinación con técnicas de identificación mineral.

Los espectros de fluorescencia de rayos X se generaron utilizando el equipo portátil SANDRA (Sistema de Análisis No Destructivo de RAYos X) desarrollado en el Instituto de Física de la UNAM [152]. Este sistema consiste en un detector Amptek™ X-123SDD fijo a 45° con respecto a la dirección de excitación de los rayos X. El detector tiene ventana de berilio con área de análisis de 17 mm² al ser colimado. El tubo de rayos X tiene ánodo de molibdeno y las condiciones de análisis se fijaron en 35 kV, 0.300 mA con un tiempo de adquisición de 120 s. Los espectros fueron analizados con el programa AXIL® [153].

Técnicas de caracterización del color

En esta etapa se realizó el registro de colorimétrico de las piezas. Investigaciones previas proponen al color como un criterio en la selección de la materia prima en la industria lapidaria [13]. Sin embargo, el color es una percepción en el ojo humano que depende de la fuente de iluminación, del modo de transmisión del material, así como de la sensibilidad del observador en el intervalo de luz visible (400 – 700 nm). Por tanto, la sensación luminosa es subjetiva y propia de quien recibe el estímulo visual. La colorimetría es una caracterización numérica del estímulo visual que da origen al color. Esta técnica permite reconocer preferencias en la selección de los materiales de manera independiente al observador. Adicionalmente, la evaluación de color es un auxiliar en la conservación de las piezas arqueológicas, proporcionando un registro de los cambios de color en la superficie del material.

Los análisis colorimétricos se realizaron utilizando dos sistemas. Primero se usó un espectrómetro Ocean Optics™ USB2000 con fibra óptica para luz visible e infrarrojo, detector lineal CCD de silicio y sonda doble de 400 μm. Se calibró con el blanco de referencia del equipo y se restó el ruido correspondiente a la medición captado cuando el detector está desconectado de la fuente luminosa. El tiempo de integración para cada medición fue de 100 ms. Posteriormente, se empleó un espectrocolorímetro RUBY de la compañía STIL®. Para este equipo, el área de análisis es de 4 mm con un rango espectral de 400 a 800 nm en el espacio de color CIE L*a*b*. La iluminación se realizó con una lámpara halógena de tungsteno. La calibración del equipo requirió de un estándar de reflectancia de Labsphere™ certificado por Lambertian (USRS-99-010AS-01158-060).

El número de análisis para las técnicas de XRF, FTIR, espectroscopía Raman y colorimetría oscilaron alrededor de 48 a 54 puntos por tipo de jade que incluyeron el anverso (cara pulida) y reverso (cara sin pulir) de las muestras. La selección de los puntos de interés se guió por las observaciones durante la inspección.

Densidad relativa

Finalmente, se realizaron medidas de las dimensiones y peso de las muestras para determinar la densidad relativa de las mismas. La densidad relativa, peso específico o gravedad específica es la relación entre la densidad de una sustancia y la densidad de una sustancia de referencia, generalmente agua a 4 °C [14, 32]. En una sustancia de composición química determinada, el valor de la densidad relativa es constante y depende de la composición elemental y del empaquetamiento atómico, por lo cual es un apoyo en la identificación mineral.

Uno de los requerimientos para determinar la densidad relativa es que la sustancia sea pura, compacta y tenga un volumen aproximado de 1 cm³. Hulburt & Klein en su revisión del Manual de Mineralogía de Dana establecen que “*Si estas condiciones no pueden reunirse, la determinación del peso específico [densidad relativa] por métodos sencillos y rápidos tiene poco valor*” [14]. A pesar de ello, esta técnica es recurrente

en los laboratorios de arqueología para la clasificación de minerales [12]. Su comparación con métodos analíticos establece la confiabilidad de una técnica para la clasificación de material arqueológico.

Las medidas de densidad relativas se llevaron a cabo midiendo las dimensiones de las muestras y calculando el volumen de las muestras, para ello se utilizó un calibrador digital MetaX™ (Serie 270, 111-523, 0-200 mm). La masa se obtuvo con una balanza de Pioneer PA224C Ohaus™ (0-200 g, Std. Dev. 0.1 mg). Cada una de estas mediciones se realizó en diez ocasiones y se obtuvo el valor promedio de cada uno de ellos.

2.2.2 Caracterización por técnicas no destructivas y no invasivas de laboratorio

La segunda etapa del estudio consistió en la evaluación de sistemas no invasivos con equipos de laboratorio. En esta fase se aplicaron microanálisis para la identificación mineral de las muestras (μ -Raman y μ -FTIR) y técnicas de acelerador de iones para la caracterización elemental (ionoluminiscencia (IOL) y espectroscopía de emisión de rayos X inducida por partículas (PIXE)). El objetivo fue definir la pertinencia en su uso y restringir su aplicación en la medida que sea o no indispensable el conocimiento que suministren del material pues son técnicas que requieren la movilidad de los objetos e implican una mayor inversión económica (pólizas de seguros, condiciones de conservación, traslado y resguardo adecuados y seguros).

La aplicación de métodos de microanálisis permite la identificación de cantidades pequeñas de material. Tanto en el caso de las técnicas de identificación mineral (μ -Raman y μ -FTIR) se favorece el estudio de minerales de grano fino, de una manera más precisa que utilizando los métodos globales. Al mismo tiempo, su aplicación asegura la representatividad de los métodos globales y determina las limitaciones en cuanto a resolución espacial y sensibilidad de los equipos portátiles.

La adquisición de los datos de espectroscopía infrarroja se realizó en la sede del LANCIC en el Instituto de Química de la UNAM. El sistema es un espectrómetro Cary 610-620 Series FTIR Microscope de Agilent™ en modo de reflexión. El rango de infrarrojo cercano es de $900\text{ cm}^{-1} - 4000\text{ cm}^{-1}$. El área de análisis es de 122.5 mm^2 . Los objetos se amplificaron 15X. El equipo además permite la correlación entre la identificación mineral y la micrografía de $350 \times 350\text{ }\mu\text{m}$ gracias a un detector FPA, cuya resolución espacial mínima es de $1.1\text{ }\mu\text{m}$. La identificación de los minerales se hizo por comparación con espectros de referencia. Para este análisis se realizaron entre ocho y treinta análisis por tono de jade, dependiendo de las observaciones al microscopio.

Los espectros Raman se generaron utilizando dos longitudes de onda (532 nm y 780 nm). Se utilizó un espectrómetro Raman DXR™ con microscopio confocal de Thermo Scientific™ equipado con ambas longitudes de onda. El dispositivo tiene un rango espectral de $50\text{ a }3500\text{ cm}^{-1}$, con resolución de 2 cm^{-1} . Todos los datos se procesaron con el software Thermo GRAMS™ Suite. El uso de este equipo se limitó a un ejemplar por tono de jade y la cantidad de análisis con la longitud de onda de 780 nm fue entre cinco y siete por tono. El análisis con el láser de 532 nm se limitó a un punto por tono.

La espectroscopía de emisión de rayos X inducida por partículas (PIXE) se basa en la detección de las emisiones de rayos X característicos de los elementos por la ionización por haces de protones. Esta técnica difiere de la XRF en la sección eficaz de ionización, la cual es mayor para elementos ligeros con PIXE. Por otro lado, la luminiscencia inducida por iones (ionoluminiscencia) consiste en la irradiación de un material con haz de iones energéticos que produce la emisión de fotones en el rango del ultravioleta al infrarrojo

debido a las transiciones electrónicas entre las capas más externas del átomo. Ambas técnicas son complementarias para la determinación de la composición elemental, brindando información en un intervalo más amplio que la espectroscopía de fluorescencia de rayos X en cuanto a elementos detectados, límites de detección, así como indirectamente respecto al estado químico y estructura cristalina.

Las técnicas de acelerador se han propuesto como una alternativa en el estudio de patrimonio cultural, ya que cumplen con la mayoría de las condiciones establecidas por Lahanier *et al.* [6] y Janssen *et al.* [7], y admiten el análisis cuantitativo. La mayor limitante para la aplicación de estas técnicas es el traslado obligado de las piezas al laboratorio.

Las técnicas de acelerador se llevaron a cabo en las instalaciones del Laboratorio Pelletron del Instituto de Física de la UNAM [133]. Se utilizó un haz externo de 3 MeV con un área de análisis de 1.5 mm de diámetro. Para el estudio PIXE, los rayos X característicos se detectaron utilizando dos detectores. El primero de ellos es un detector Si(Li) Canberra™ SSL30150 (3 mm) con ventana de berilio (13 μm), área activa de 30 mm² y colimador de Ta. Éste está optimizado para la detección de elementos ligeros con un flujo de helio constante. Los elementos pesados se detectaron con un detector LeGe Canberra™ GL0055P (5 mm) con filtro de 100 μm Al, ventana de berilio (25 μm) y área activa de 50 mm². Los espectros se adquirieron por 10 min y para el análisis elemental se irradiaron referencias del NIST de sedimentos (SRM 2704, 2710, 2711) bajo las mismas condiciones. Las concentraciones fueron calculadas utilizando el código GUPIX® [154]. Se realizaron entre cuatro y nueve puntos de análisis por muestra.

2.2.3 Caracterización por técnicas invasivas de laboratorio

Los métodos anteriores se compararon con la aplicación conjunta de análisis petrográfico y espectrometría por dispersión de energías de rayos X acoplada a un microscopio electrónico de barrido (SEM-EDS). La microscopía petrográfica es un instrumento de la mineralogía analítica que consiste en hacer atravesar luz polarizada sobre un mineral y realizar una secuencia específica de observaciones que permiten la asignación sistemática de propiedades hasta lograr definir, por eliminación, el grupo cuyas características principales coincidan con el mineral analizado. Las observaciones incluyen: color, pleocroísmo, forma o apariencia, exfoliación, fractura, índice de refracción, relieve, inclusiones, ángulo de extinción, elongación, birrefringencia y figuras de interferencia [15].

Por otro lado, la microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) consiste en sondear una superficie con un haz de electrones. El resultado son imágenes en escalas de grises donde cada tono corresponde a la energía de un electrón retrodispersado (BSE), directamente relacionado con el tipo y la densidad promedio de los átomos presentes. La microscopía electrónica de barrido, muchas veces está acoplada a un sistema de espectrometría por dispersión de energías de rayos X, la cual permite la caracterización química de una muestra a partir de la detección de rayos X característicos emitidos como consecuencia de la ionización por el haz de electrones.

Esta estrategia es un método probado y aceptado en la identificación de minerales. No obstante, su aplicación en el estudio de patrimonio cultural es limitada debido a su carácter destructivo. La comparación entre ambos conjuntos permite verificar y fortalecer los resultados obtenidos mediante los estudios no destructivos, estableciendo los alcances de las técnicas y de la metodología propuesta.

Las observaciones petrográficas se llevaron a cabo utilizando un microscopio Zeiss™ AXIO Scope.A1 con polarizador óptico. Este equipo cuenta con módulos de luz reflejada y luz transmitida, utilizando como fuente de iluminación una lámpara de halógeno HAL 100. La toma de las fotografías se realizó a través de

la cámara AxioCam™ ERc 5s, acoplada en la parte superior del microscopio y controlada con el software ZEN 2 Blue edition®. Los objetivos utilizados para las microfotografías fueron el 2.5x, 5x, 10x, 20x y 50x. Se recurrió a un filtro de color azul y polarizadores. Con este sistema también se capturaron imágenes de reflexión que fueron utilizadas en el apartado de microscopía óptica.

Por otro lado, las microscopías electrónicas se lograron con un equipo Hitachi™ TM3030 en condiciones de observación para EDX, modo de imagen BSE COMPO y voltaje de aceleración de 15kV. El equipo posee un aumento óptico que va 5X a 60,000X más un aumento digital de 2X y 4X.

Capítulo 3. Caracterización por técnicas no destructivas, no invasivas e *in situ*

El siguiente capítulo expone los resultados obtenidos tras aplicar un conjunto de técnicas analíticas para la caracterización no destructiva, no invasiva e *in situ* de jadeíta y sus minerales asociados. Estas técnicas son la base en el estudio de objetos de patrimonio cultural, ya que permiten la identificación de un porcentaje importante de las colecciones y facilita la clasificación de los materiales, asegurando el muestreo asertivo para la aplicación de técnicas no invasivas de laboratorio o, en caso de ser requerido, de métodos invasivos o destructivos. Los resultados se compararon con medidas de la densidad relativa, propiedad utilizada frecuentemente en el estudio de minerales de interés arqueológico.

3.1 Técnicas de imagen

La primera fase de la investigación consistió en la evaluación de cuatro métodos de imagen. La Figura 3.1 ejemplifica los resultados obtenidos mediante estos sistemas. Las imágenes con iluminación estándar (Figura 3.1 VIS) permitieron generar un catálogo de las piezas (Anexo 1) y facilitaron el registro de los análisis subsiguientes.

A través de la inspección con radiación ultravioleta de onda corta y de onda larga se observó que la mayoría de las muestras en tonos verde oscuro o negro son opacas a esta radiación (Figura 3.1 UV). Esto concuerda con lo reportado para la jadeíta, la cual no exhibe una emisión distintiva a esta longitud de onda [146, 155], o bien en escasas ocasiones presenta una luminiscencia verde oscura débil o rojiza al interactuar con luz ultravioleta de onda larga.

La capacidad de los minerales para absorber o emitir radiación ultravioleta es variable. Ciertos minerales fluorescen con luz ultravioleta de longitud de onda corta (254 nm), otros con longitudes de onda largas (350 – 370 nm) y algunos más con ambos tipos de longitud de onda. El color de la luz emitida varía dependiendo de la composición de la muestra, de sus impurezas, de la longitud de onda excitación. La mayoría emiten en un intervalo de color, aunque existen minerales que emiten en diferentes longitudes de onda y, por ello, exhiben varias tonalidades en una misma muestra. Aquellos minerales que son fluorescentes a ambas longitudes de onda de excitación suelen hacerlo en un color para longitud de onda corta y en otro color para longitud de onda larga.

Estos efectos fueron observados en los tonos de jade Blanco y Lila, los cuales exhiben luminiscencias características para ambas longitudes de onda. El jade Lila al ser irradiado con la longitud de onda de 366 nm presenta zonas azuladas en el extremo derecho, mientras que bajo la iluminación de 254 nm exhibe zonas verde brillante en el extremo opuesto. De manera similar, el jade Blanco fluoresce en color azul al ser irradiado con la longitud de onda larga, aunque es mayormente opaca al ser iluminada con la longitud de onda corta. En ambos casos, las luminiscencias son independientes y pueden ser indicadores de un cambio en la composición ya sea estructural o elemental [14].

La fluorescencia ultravioleta no es útil como técnica de identificación mineral ya que es una propiedad imprevisible y la mayoría de los minerales no la presenta [32]. No obstante, cuando está presente es resultado de impurezas (activadores) o defectos estructurales cuyo tipo y cantidad influyen la

intensidad y el color de la fluorescencia. Por tanto, permitió establecer zonas de interés para las muestras de jade Blanco, Lila, Verde menta, Verde selva y Verde clásico.

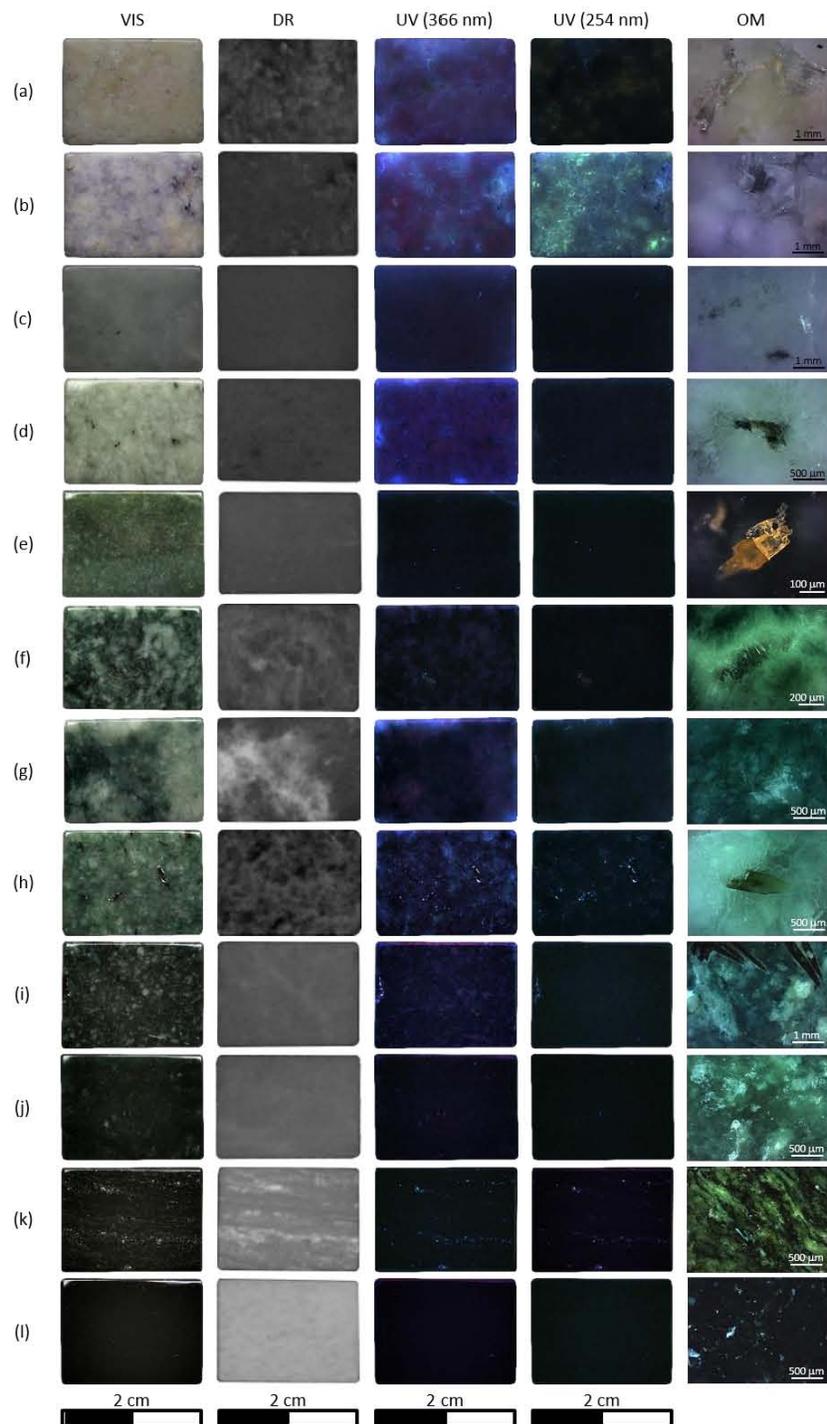


Figura 3.1 Imagen representativa de los resultados obtenidos por radiografía digital (DR), fotografía de fluorescencia ultravioleta (UV) de onda corta (254 nm) y onda larga (366 nm), y microscopía óptica (OM) de reflexión de las muestras de jadeíta: (a) Blanco, (b) Lila, (c) Verde luna, (d) Verde menta, (e) Verde manzano, (f) Verde jaguar, (g) Verde claro, (h) Verde selva, (i) Verde clásico, (j) Verde oscuro, (k) Verde pirita, (l) Negro.

La radiografía digital ofreció información respecto a zonas con distintas densidades (Figura 3.1 DR). Las radiografías no necesariamente presentan una correlación con las imágenes con iluminación estándar (jade Verde menta, Verde manzano, Verde jaguar, Verde selva, Verde clásico y Verde oscuro). Esto se debe a que el contraste en una radiografía depende directamente de la diferencia entre las densidades de las sustancias que componen a la muestra, entre mayor sea esta diferencia, mayor será el contraste en la imagen de radiografía digital.

La aplicación de la técnica de radiografía está condicionada al grosor de la muestra. Los ejemplares utilizados durante esta investigación, al tener un grosor de 0.5 cm, permitieron el paso de la radiación X hacia el detector. No obstante, el uso de este sistema en piezas arqueológicas está condicionado a esta característica, el cual no debe sobrepasar de unos cuantos centímetros para el equipo implementado en esta investigación.

Finalmente, se aplicó microscopía óptica para complementar la inspección de la superficie de las muestras, sobre todo en aquellas con poca o nula respuesta a las radiaciones anteriores (Figura 3.1 OM). Esta técnica favoreció la observación de minerales accesorios, cambios de coloración, textura y hábito cristalino, no siempre perceptibles a simple vista. En particular, este método corroboró las observaciones previas sobre la homogeneidad de la muestra Verde luna, la cual es opaca a la radiación ultravioleta y a la radiación X. En esta muestra únicamente se observaron imperfecciones por la técnica de manufactura.

Este método también sugirió la presencia de clorita en la muestra de jade Verde selva y de monacita en el jade Verde manzano. Ninguna de las dos muestras exhibió una respuesta particular ni a la radiación ultravioleta ni a la radiación X. La teoría indica que, en su estado puro, la clorita y la monacita poseen una respuesta de nula a débil a la radiación ultravioleta (rosa para el grupo de la clorita y anaranjada para la monacita).

En cuanto a la radiación X, la densidad de la clorita ($2.6 - 3.3 \text{ g/cm}^3$) se encuentra en el mismo intervalo que la densidad de la jadeíta ($3.2 - 3.5 \text{ g/cm}^3$), lo cual justificaría que no se observara un alto contraste en las radiografías. Por el contrario, la densidad de la monacita (4.58 g/cm^3) es considerablemente diferente a la densidad de la jadeíta. Pese a ello, la radiografía digital no permitió distinguir entre ambos minerales. Si se compara este resultado contra lo obtenido en la muestra Verde pirita, la cual hipotéticamente presenta inclusiones del mineral pirita, se observa que en esta última es posible diferenciar entre la matriz y las inclusiones. Esto se debe principalmente a la resolución de la imagen y al tamaño de grano, ya que en la muestra de Verde pirita las inclusiones son visibles sin el uso de ningún instrumento; mientras que en la muestra Verde manzano, las inclusiones son menores a 0.5 mm.

Debido a las dimensiones de las muestras, no fue posible establecer las características texturales (foliación) que sirven para definir el nombre de la roca. Esta condición es más plausible de observar a nivel de afloramiento y/o muestra de mano de tamaño considerable; sin embargo, en algunas muestras es visible la estructura bandeada que correspondería con una foliación. La gama de colores que cada fase mineral presenta en superficie se debe a diversos factores, tales como orientaciones cristalográficas, inclusiones dentro de cristales mayores, alteración de minerales, composición química de los compuestos, etc.

3.2 Identificación mineral

La primera técnica de identificación mineral implementada fue la espectroscopía infrarroja de reflexión por transformada de Fourier. Esta técnica ha demostrado proporcionar información rápida y confiable de las fases minerales mayoritarias, con la ventaja de no requerir la toma de muestras ni la preparación de la superficie. Para el caso de las muestras de este estudio, este método permitió la identificación de cinco fases minerales (Tabla 3.1): jadeíta, albíta, onfacita y las mezclas de jadeíta + albíta y jadeíta + onfacita.

La espectroscopía infrarroja identificó jadeíta en las muestras Verde luna, Verde manzano y Verde oscuro (Figura 3.2 a), las cuales coinciden con el espectro infrarrojo reportado de este mineral con bandas en 434 s y 586 s (τ SiO₄), 471 s y 665 w (δ Si-O-Si), 528 s (interacciones Al-SiO₄), 952 m (ν Si-O) y, 1093 s y 1174 m (ν_{as} Si-O-Si) cm⁻¹ [145]. Las muestras de jade Blanco y Verde pirita (Figura 3.2 d) sólo presentan las bandas asociadas a la albíta: 430 v y 601 v, 482 v y 788 w (δ Si-O-Si), 534m (interacciones Al-SiO₄) y, 1006 s, 1043 s, 1109 m y 1169 m (ν_{as} Si-O-Si) cm⁻¹ [156].

Por su parte, las muestras de jade Lila, Verde menta, Verde selva, Verde clásico y Verde jaguar, (Figura 3.2 b), además de mostrar las bandas de jadeíta, también presentan una banda en 1043 cm⁻¹. Esta banda corresponde a una de las dos bandas entre 1000 – 1050 cm⁻¹ asignadas a las vibraciones de alargamiento del enlace Si-O en la albíta, por tanto, se considera que estas muestras son una mezcla de jadeíta con albíta.

La muestra de jade Negro (Figura 3.2 c) presenta un espectro infrarrojo cuyas bandas coinciden con el espectro de onfacita reportado por Mei *et al.*: 432 s, 458 s (τ SiO₄), 521 s (interacciones Al-SiO₄), 568 s, 960 s (ν Si-O) y 1067 s (ν_{as} Si-O-Si) cm⁻¹ [145]. Por último, la muestra de jade Verde claro presentó espectros de jadeíta - regiones blancas - y de onfacita - regiones verde oscuro (Figura 3.2 a y c).

Tabla 3.1 Vibraciones principales de los espectros infrarrojos de las muestras analizadas

Mineral	Vibraciones principales (cm ⁻¹)							Muestras
Jadeíta*	434 m	528 s	665 w	774 w	860 m	952 m	1093 vs 1074 m	Verde luna, Verde manzano, Verde claro y Verde oscuro
Jadeíta + albíta*	434 v	528 v	657 w v	727 w	860 sh	952 m v	1008 sh 1043 vs 1093 vs v 1069 m	Lila, Verde menta, Verde jaguar, Verde clásico y Verde selva
Albíta*	413 v	534 m	601 m v	727 w v	860 sh v		1008 s v 1043 vs 1009 v 1169 v	Blanco y Verde pirita
Onfacita*	432 s v	521 vs	665 w			960 s	1067 s v	Verde claro y Negro
	458 s v	568 s v						

* Las intensidades relativas son indicadas mediante las iniciales: (vs) muy intensa, (s) intensa, (m) media, (w) débil, (v) variable, (sh) hombro; de acuerdo con la nomenclatura empleada en esta espectroscopía [156].

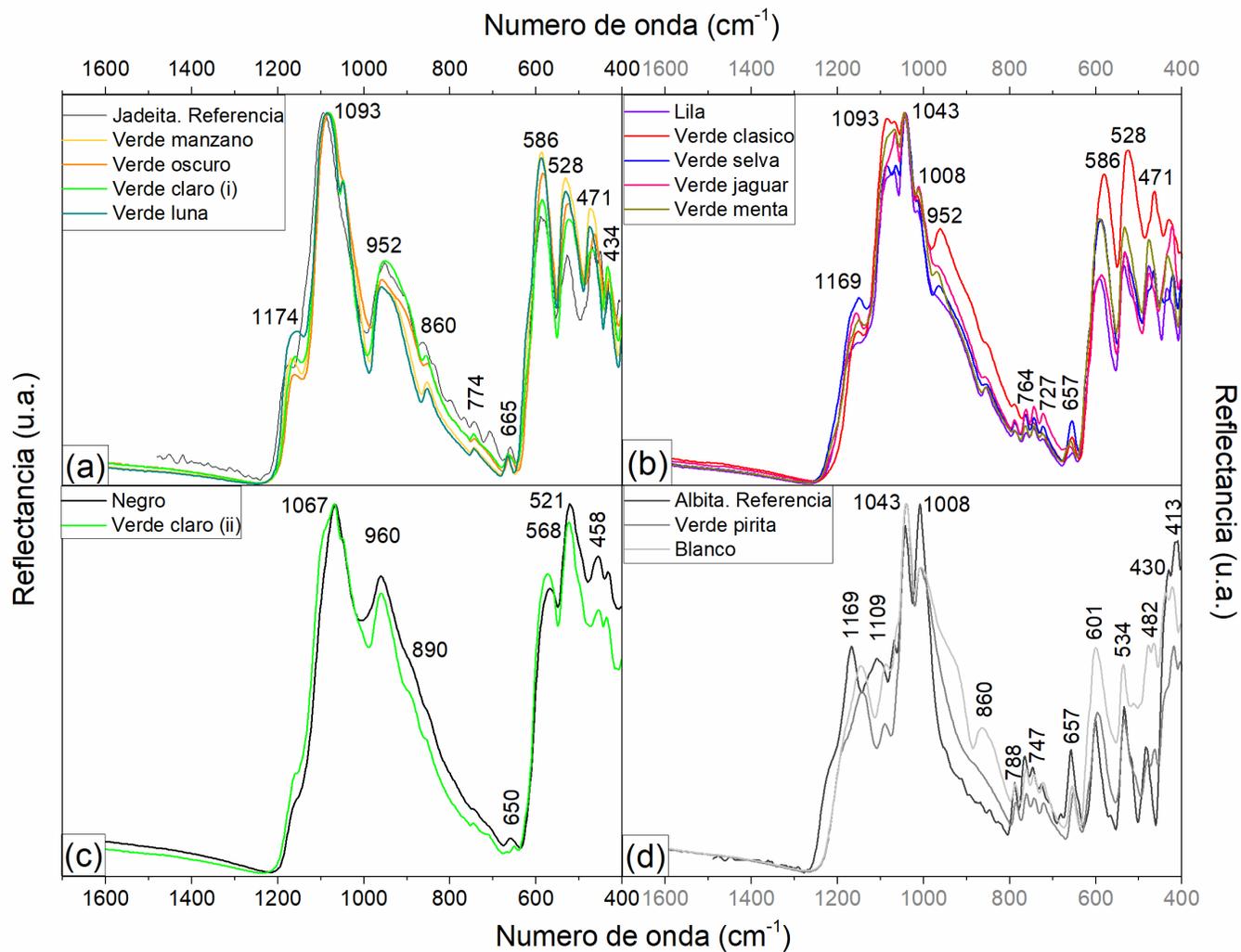


Figura 3.2 Espectros infrarrojos normalizados de: (a) jadeíta: Verde luna, Verde manzano y Verde oscuro; (b) jadeíta + albíta: Lila, Verde menta, Verde selva, Verde clásico y Verde jaguar; (c) onfacita: Negro y Verde claro; (d) albíta: Blanco y Verde pirita. Los espectros se compararon con espectros de referencias de jadeíta y albíta [146, 148] y con lo reportado por Mei et al. [145].

Chukanov ha puesto en entredicho la aplicación de espectroscopía infrarroja de reflexión para la identificación de minerales. El autor enfatiza que, dado que este método no requiere la preparación de las muestras, los efectos de orientación, polarización, dispersión y reflexión están presentes ya sea por la ausencia o presencia de bandas en función de la orientación del cristal. En consecuencia es difícil determinar los modos activos debido al solapamiento de bandas, los efectos de desdoblamiento por resonancia, y diversos factores de distorsión de la simetría de traslación en cristales reales [147].

El presente estudio evaluó setenta y dos superficies, sumando un total de 576 áreas de análisis mediante la técnica de espectroscopía infrarroja de reflexión. Ninguna de las superficies recibió tratamiento previo, a excepción de una limpieza con acetona. Contrario a la objeción de Chukanov para el uso de espectroscopía infrarroja de reflexión [147], en ninguno de los casos se observaron efectos de orientación cristalina que impidieran la identificación mediante este método. Para ejemplificarlo, la Figura 3.3 (a) expone 36 espectros obtenidos en las superficies pulidas de los tres ejemplares de la muestra de jade Verde jaguar. Estos gráficos evidencian que las variaciones en la intensidad de las bandas e incluso en la posición, no impiden la identificación de la fase mineral presente, teniendo la ventaja adicional de ser una técnica rápida y eficiente para la primera clasificación de los minerales mayoritarios presentes en la muestra.

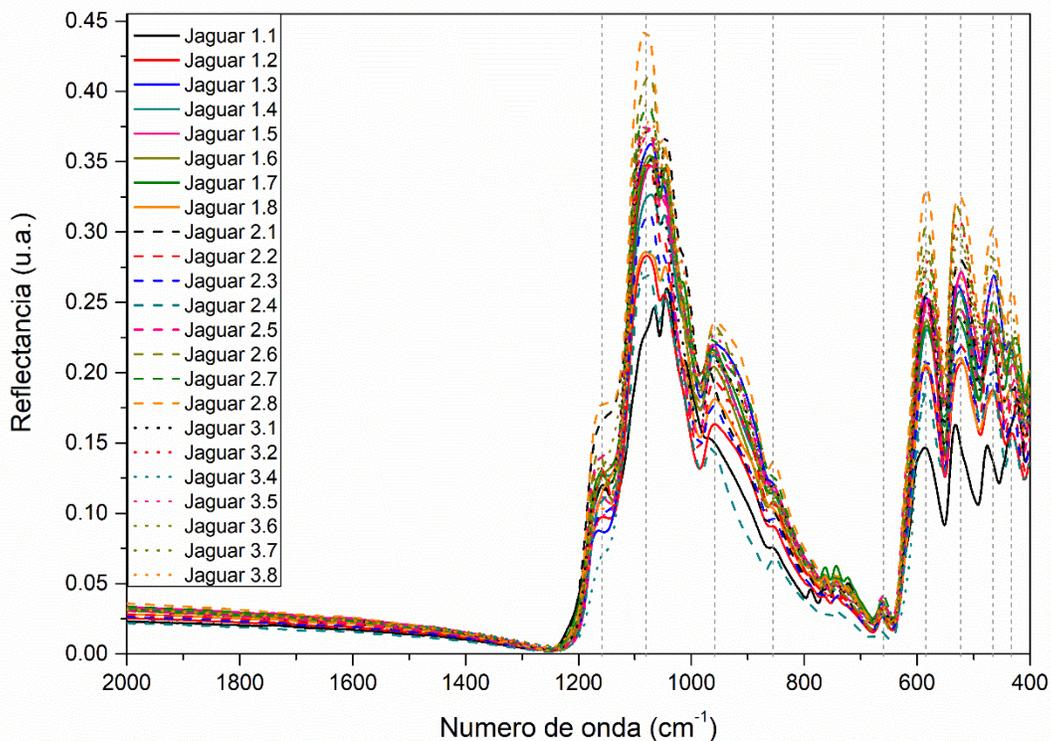


Figura 3.3 Espectros infrarrojos de las superficies pulidas de los tres ejemplares de la muestra de jade Verde jaguar.

Para complementar el estudio por espectroscopía infrarroja, se utilizó espectroscopía Raman. Estas técnicas se consideran complementarias, ya que existen grupos funcionales que sólo son activos en una de las dos espectroscopías, por tanto, su aplicación conjunta asegura identificar una mayor cantidad de ellos. Por otro lado, los sistemas portátiles de espectroscopía Raman están acoplados a un microscopio, lo cual permiten realizar estudios de microanálisis.

Los resultados obtenidos por espectroscopía Raman se resumen en la Tabla 3.2 y la Figura 3.4. Esta técnica confirmó los resultados obtenidos por espectroscopía infrarroja y, adicionalmente, identificó jadeíta en la muestra de jade Blanco; albita en las muestras de jade Verde claro y Verde oscuro; y onfacita en los ejemplares de jade Verde jaguar y Verde clásico. Las muestras de jade Negro y Verde pirita presentaron un efecto de luminiscencia muy elevado por lo que su caracterización mediante espectroscopía Raman no fue posible.

El microanálisis por espectroscopía Raman permitió identificar fases minerales adicionales como son: titanita (Figura 3.4 d) en los jades Blanco, Verde menta, Verde jaguar, Verde oscuro y Verde clásico; grosularia (Figura 3.4 e) en los jades Blanco y Lila; y rutilo en la muestra de jade Verde manzano (Figura 3.4 i). Debido a la superposición de las bandas y a la similitud en los desplazamientos Raman, se identificaron parcialmente analcima (Figura 3.4 f, Verde menta y Verde jaguar); pumpellyita (Figura 3.4 g, Blanco); y actinolita (Figura 3.4 h, Verde clásico).

Tabla 3.2 Vibraciones principales de los espectros Raman con láser de 785 nm de las muestras analizadas

Mineral	Vibraciones principales (cm ⁻¹)	Muestras
Jadeíta*	255 w 375 s 431 m 521 m 695 vs 775 w 988 s 1037 vs 575 m	Blanco, Lila, Verde luna, Verde menta, Verde manzano, Verde jaguar, Verde claro, Verde clásico, Verde selva y Verde oscuro
Albita*	280 s 479 vs 507 vs 763 m 813 m 1039 vs	Blanco, Lila, Verde menta, Verde jaguar, Verde claro, Verde clásico, Verde selva, Verde oscuro y Verde pirita
Onfacita*	378 m 523 m 678 vs 911 w 1023 vs 556 m	Verde jaguar, Verde claro, Verde clásico y Negro
Titanita*	692 w 1037 vs	Verde menta, Verde jaguar, Verde clásico y Verde oscuro
Grosularia*	246 w 373 w 548 w 824 m 879 s	Blanco y Lila
Analcima*	297 w 374 m 482 vs	Verde menta y Verde jaguar
Pumpellyita*	378 s 604 m 816 m 697 s	Blanco
Actinolita*	229 s 518 w 671 vs 1028 vs	Verde clásico
Rutilo*	230 m 445 vs 608 vs	Verde manzano

* Las intensidades relativas son indicadas mediante las iniciales: (vs) muy intensa, (s) intensa, (m) media, (w) débil, (v) variable; de acuerdo con la nomenclatura empleada en esta espectroscopía [80]

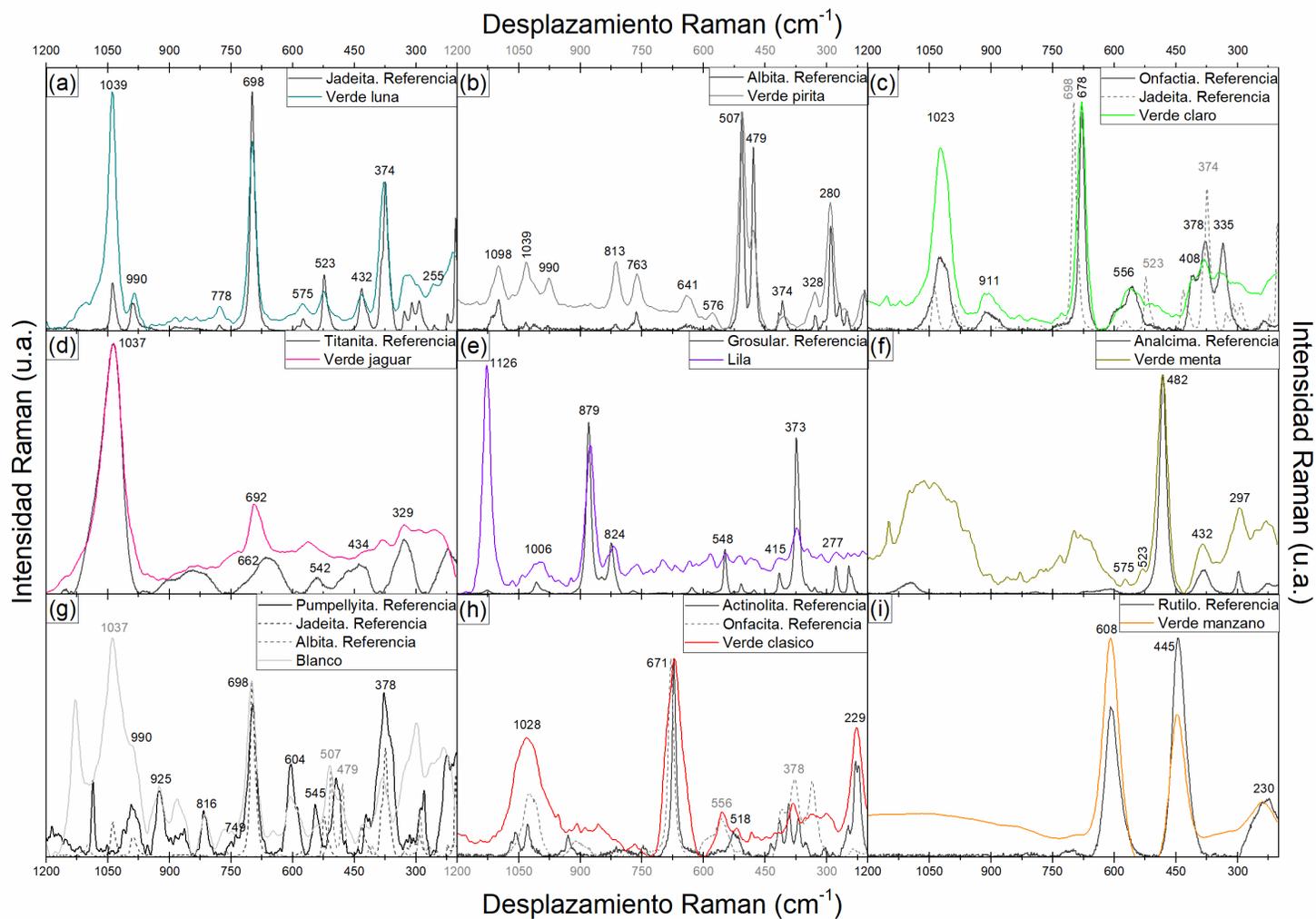


Figura 3.4 Espectros Raman normalizados con láser de 785 nm de (a) jadeíta; (b) albita; (c) onfacita; (d) titanita; (e) grosularia; (f) analcima; (g) pumpellyita; (h) actinolita; y (i) rutilo. Los espectros se compararon con los reportados en la base de datos del proyecto RRUFF [149] y espectros reportados en la literatura de jadeíta [131, 150], onfacita [12], albita, grosularia y rutilo [150].

El estudio por espectroscopía Raman también incluyó el uso del láser de 532 nm. El uso de esta longitud de onda permitió corroborar los datos obtenidos mediante el láser de 785 nm (Tabla 3.3), identificando jadeíta en las muestras de jade Blanco, Lila, Verde menta, Verde manzano, Verde jaguar, Verde claro, Verde selva, Verde clásico, Verde oscuro (Figura 3.5 a). Asimismo, se identificó albita en las muestras de jade Blanco, Lila, Verde menta, Verde jaguar, Verde selva, Verde clásico, Verde oscuro, Verde pirita, Negro (Figura 3.5 b); y onfacita en las muestras Verde jaguar, Verde claro, Verde selva, Negro (Figura 3.5 c). Se corroboró la presencia de analcima en la muestra de jade Verde menta (Figura 3.5 e) y rutilo en el jade Verde manzano (Figura 3.5 f). Mediante esta longitud de onda se logró identificar pirita en la muestra de jade Verde pirita (Figura 3.5 g) y titanita en las muestras de jade Blanco y Lila (Figura 3.5 d).

Si bien la identificación es equivalente entre ambos tipos de sistema, el láser de 532 nm requiere un mayor tiempo de adquisición y debe emplearse el 100% de la potencia del láser. Mientras que en el equipo con láser de 785 nm, es menos demandante. El fondo de los espectros obtenidos mediante el espectrómetro con longitud de onda de 532 nm es más elevado. Sin embargo, las bandas se encuentran mejor definidas y el fenómeno de luminiscencia es menos frecuente que con el láser de 785 nm.

Tabla 3.3 Vibraciones principales de los espectros Raman con láser de 532 nm de las muestras analizadas

Mineral	Vibraciones principales (cm ⁻¹)	Muestras
Jadeíta*	204 m 308 w 430 m 520 m 698 vs 775 w 885 w 989 s 1037 vs 220 m 327 w 572 m 253 w 374 s 290 w	Blanco, Lila, Verde menta, Verde manzano, Verde jaguar, Verde claro, Verde selva, Verde clásico, Verde oscuro
Albita*	161 m 209 w 330 w 409 m 508 vs 765 m 816 m 980 m 1009 w 186 m 254 w 480 s 1033 w 291 s 1100 m	Blanco, Lila, Verde menta, Verde jaguar, Verde selva, Verde clásico, Verde oscuro, Verde pirita, Negro
Onfacita*	146 w 220 w 338 m 412 sh 563 m 681 vs 914 w 1026 vs 379 m	Verde jaguar, Verde claro, Verde selva, Negro
Titanita*	183 m 256 m 316 m 449 m 537 m 608 w 350 w	Blanco, Lila
Analcima*	295 w 480 vs 1099 w	Verde menta
Rutilo*	234 m 443 vs 611 vs	Verde manzano
Pirita*	343 s 430 m 377 s	Verde pirita

* Las intensidades relativas son indicadas mediante las iniciales: (vs) muy intensa, (s) intensa, (m) media, (w) débil, (v) variable; de acuerdo con la nomenclatura empleada en esta espectroscopía [80]

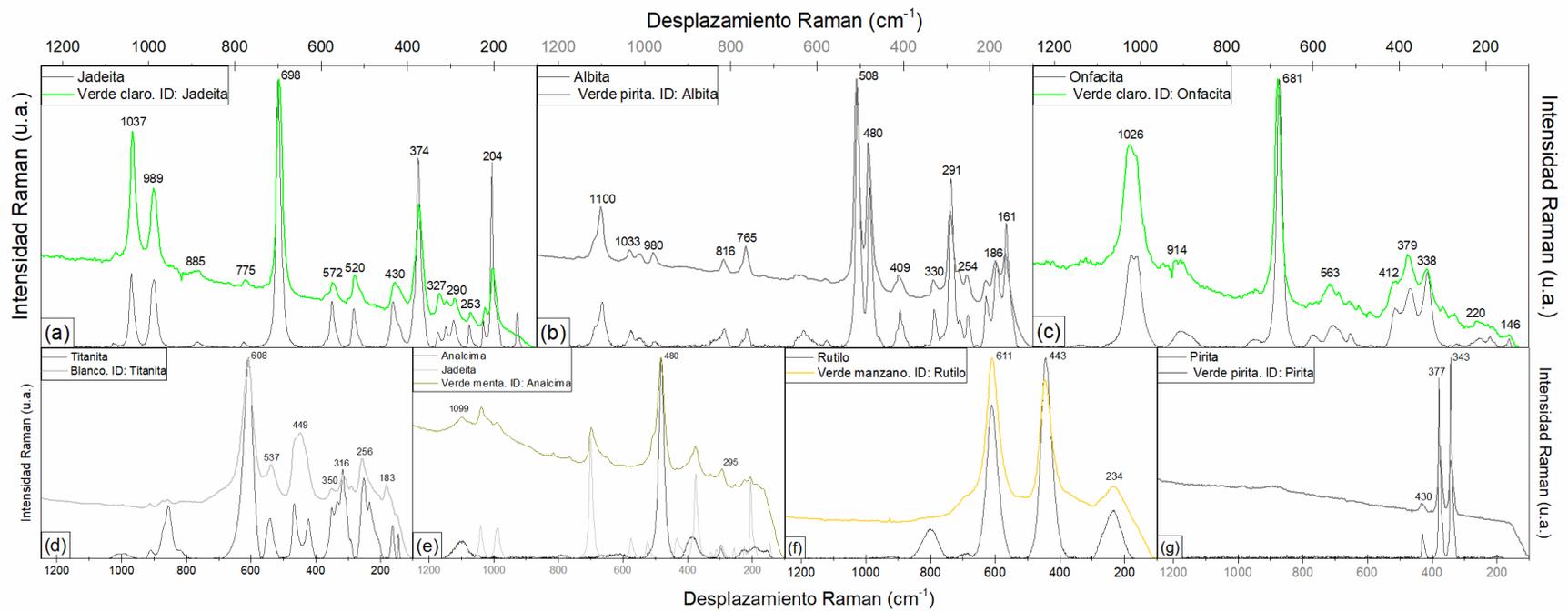


Figura 3.5 Espectros Raman normalizados con láser de 532 nm de (a) jadeíta; (b) albíta; (c) onfacita; (d) titanita; (e) analcima; (f) rutilo y (g) pirita. Los espectros se compararon con los reportados en la base de datos del proyecto RRUFF [149].

3.2.1 Análisis semi-cuantitativo por espectroscopía Raman

Smith [131] sugiere el uso de la espectroscopía Raman para el análisis semi-cuantitativo de piroxenos y granates, mediante la fórmula:

$$\text{Jd}\% \approx 2.5 \cdot (W - 663) = 100 - 2.5 \cdot (703 - W)$$

Donde W es el número de onda de la vibración T-O-T en el sistema Hd-Di-Jd. Para piroxenos de altas presiones, T es equivalente a Si y las posiciones del desplazamiento Raman son $Hd = 660 \text{ cm}^{-1}$, $Di = 666 \text{ cm}^{-1}$ y 703 cm^{-1} [131].

En función del porcentaje de jadeíta estimado en la muestra, se propone clasificar a la misma como [12, 145]:

$$0 \leq \text{Jd}\% \leq 20\% \rightarrow \text{Diopsido (Di) o hedenbergita (Hd) si } \text{Fe}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$$

$$20\% < \text{Jd}\% < 75\% \rightarrow \text{Onfacita (Om), al } 50\% = \text{Ca}_{0.5} \text{Na}_{0.5} (\text{Mg, Fe}^{2+})_{0.5} \text{Al}_{0.5} \text{Si}_2 \text{O}_6$$

$$75\% \leq \text{Jd}\% \leq 100\% \rightarrow \text{Jadeíta (Jd) o Aegirina (Ae) si } \text{Fe}^{3+} > \text{Al}^{3+}$$

Con base en esta propuesta, para cada muestra, se seleccionaron todos los espectros identificados como jadeíta u onfacita con el equipo Delta Nu, mismo que reporta Smith en su artículo, y se obtuvieron los valores de mol. %Jd siguiendo la fórmula anterior [131]. Para realizar los cálculos se utilizaron los valores para las bandas características de la jadeíta/onfacita y se promediaron (Tabla 3.4). A partir del valor promedio de T, se obtuvo el valor del mol. %Jd. Adicionalmente, se obtuvo la desviación estándar y se identificaron los valores mol. %Jd máximo y mínimo.

El propósito fue utilizar estos datos para agrupar a las piezas siguiendo la propuesta de Mei *et al.* (2003) y Gendron *et al.* (2017) [12, 145]. Para este estudio no se incluyen los datos de las muestras de jade Negro y Verde pirita, ya que con este equipo no se obtuvieron espectros viables para identificación. El valor mol. %Jd clasifica a todas las muestras como jadeíta, a excepción del jade Verde oscuro, clasificado como onfacita.

Al comparar los valores máximo y mínimo se observa que existe un amplio intervalo de valores del mol. %Jd a lo largo de la superficie de la muestra. Por tanto, es importante subrayar que estos resultados corresponden expresamente al punto donde se realizó el análisis, enfatizando el carácter puntual de este análisis semi-cuantitativo. Lo que es más, los espectros Raman obtenidos en una región, no deben extrapolarse al resto de la muestra, debido a que el material es heterogéneo y el valor del mol. %Jd no es equivalente al valor del vol. %Jd.

Tabla 3.4 Valores promedio de los desplazamientos Raman característicos de la jadeíta/onfacita para el láser de 785 nm.

Muestra	Blanco		Lila		Verde luna		Verde menta		Verde manzano		Verde jaguar		Verde claro		Verde selva		Verde clásico		Verde oscuro	
<i>a, e, m</i>	257 w	2.81	259 w	2.18	255 w	2.19	255 w	2.27	254 w	1.76	255 w	1.34	256 w	2.58	255 w	2.65	255 w	2.55	253 w	1.47
<i>a,b, f, m</i>	377 s	1.95	378 s	1.52	376 s	1.14	375 s	1.91	375 s	1.73	375 s	2.10	377 s	1.32	375 s	1.96	374 s	2.13	372 s	1.92
<i>a, f, m</i>	431 m	3.24	433 m	1.81	430 m	1.58	430 m	1.82	429 m	1.50	430 m	3.04	431 m	1.87	-	-	430 m	2.44	-	-
<i>a, g, m</i>	-		523 m	1.25	522 m	2.89	521 m	1.23	521 m	0.98	521 m	1.32	522 m	1.74	521 m	1.68	521 m	2.11	520 m	2.17
<i>a, h, m</i>	578 m	3.28	576 m	3.16	573 m	2.76	575 m	3.24	574 m	2.80	573 m	2.97	575 m	3.78	576 m	1.58	574 m	3.53	573 m	3.44
<i>a, b, c, i, m</i>	<u>697 vs</u>	1.53	<u>698 vs</u>	0.93	<u>696 vs</u>	1.02	<u>696 vs</u>	1.62	<u>696 vs</u>	0.92	<u>694 vs</u>	2.28	<u>697 vs</u>	1.13	<u>694 vs</u>	2.24	<u>693 vs</u>	2.27	<u>691 vs</u>	1.79
<i>a, j, m</i>	-		775 w	2.26	776 w	2.33	775 w	2.23	775 w	1.66	774 w	1.77	776 w	2.06	774 w	1.27	775 w	1.66	774 w	1.37
<i>a, k, m</i>	989 s	2.09	988 s	1.93	988 s	1.31	987 s	1.12	988 s	1.28	988 s	1.88	988 s	1.36	987 s	1.83	988 s	1.83	987 s	1.75
<i>a, b, l, m</i>	1037 vs	1.25	1038 vs	0.90	1038 vs	0.73	1037 vs	1.17	1037 vs	0.95	1036 vs	1.87	1038 vs	0.89	1035 vs	1.90	1036 vs	1.70	1035 vs	2.57
<i>d, m mol. %Jd</i>	85.58	3.83	87.35	2.31	83.04	2.48	81.85	3.93	81.57	2.30	78.09	5.70	84.75	2.82	78.61	5.59	75.75	5.68	71.61	3.65
<i>Clasificación:</i>	Jd		Omp																	
<i>mol. %Jd_{MIN}</i>	79.10		81.00		75.37		74.05		76.48		61.41		78.14		62.39		63.01		54.06	
<i>mol. %Jd_{MAX}</i>	94.26		91.95		87.00		88.59		88.27		86.20		88.42		87.14		84.22		78.97	

a: Las intensidades relativas son indicadas mediante las iniciales: (vs) muy intensa, (s) intensa, (m) media, (w) débil, (v) variable; de acuerdo con la nomenclatura empleada en esta espectroscopía;

b: Las tres bandas más intensas de la jadeíta se indican en negritas;

c: El valor subrayado corresponde al valor de T utilizado en la fórmula de Smith, asumiendo la presencia única de la solución sólida de Jd-Di-Hd;

d: El valor mol. %Jd, resultado de sustituir los valores de T (subrayados) en la fórmula de Smith, asumiendo la presencia única de la solución sólida de Jd-Di-Hd;

e: Na en el plano (010), acompañada de vibraciones de inclinación de los tetraedros de SiO₄ alrededor del eje c. Al también está involucrado en este desplazamiento [80, 81];

f: Torsión de las cadenas de tetraedros alrededor de su propio eje [80, 81];

g: Vibración del catión de Al, acompañada de inclinación del tetraedro SiO₄ [80, 81];

h: Vibraciones de inclinación del tetraedro SiO₄, acompañadas de la vibración del catión de Al en el eje b [80, 81];

i: Vibración de flexión del enlace Si-O-Si [80, 81];

j: Vibraciones de flexión del enlace O-Si-O [80, 81];

k: Vibración de tensión del enlace Si-O [80, 81];

l: Vibraciones de tensión simétrica y asimétrica del enlace Si-O [80, 81];

m: En gris se resaltan los valores de la desviación estándar.

Recientemente, la técnica de espectroscopía de reflectancia por fibra óptica (FORS) se ha postulado como una de los métodos más eficientes en el estudio de objetos de patrimonio cultural [157]. Si bien se ha centrado en el análisis de pigmentos, es necesario explorar otras aplicaciones considerando las ventajas que presenta frente a otros métodos. Entre éstas se cuentan su rapidez, el amplio intervalo de análisis; así como la portabilidad de los equipos diseñados para esta espectroscopía y la facilidad de registro.

En este trabajo se implementó la técnica de FORS con la finalidad de generar ampliar las bases de datos para el estudio de jadeíta. Si bien existen trabajos previos para el estudio de minerales, los espectros obtenidos en esta investigación difieren de otros reportados previamente como los reportados por Clark [158]. Se observaron tres grupos principales, uno de ellos compuesto por compuesto por la muestra jade Blanco (Figura 3.6 a), un segundo grupo lo integran las muestras de jade Verde piritita y Negro (Figura 3.6 b), y por último el grupo con la mayoría de las muestras verdes compuesto por cuatro subgrupos (Figura 3.6 c-f).

Debido a las discrepancias con los espectros de referencia de Clark, se consideró la muestra de jade Verde luna como un patrón interno de referencia de la jadeíta con bandas características en 435, 1424, 1466, 1914 nm (Figura 3.6). La muestra de jade Blanco es la muestra con un mayor número de señales de absorción (Figura 3.6 a), algunas de las cuales coinciden con las observadas en el espectro de jade Verde luna, este comportamiento indica que las bandas observadas en este espectro son resultado de una mezcla de minerales donde hay más de una sustancia con emisiones intensas.

Clark asigna las vibraciones de 1.4, 1.9 y 2.2-2.4 μm a grupos OH presentes tanto en la estructura de la albita como en la de la jadeíta. Las vibraciones en 1.4 y 1.9 μm son asignadas al grupo hidroxilo y al agua, mientras que la vibración en 2.2-2.4 μm es la combinación de AlOH y OH. Clark describe estas bandas como débiles; sin embargo, para las muestras analizadas en esta investigación, la banda de 1.9 μm es intensa en la mayoría de las muestras. Por otro lado, las contribuciones de 0.65, 0.8 y 1.0 μm son asignados a la presencia de Fe^{3+} y Fe^{2+} que sustituyen al aluminio en el caso de la jadeíta y al calcio en el caso de la albita.

La gran mayoría de las bandas presentes en el resto de las muestras verdes coincide con el espectro del jade Verde Luna (Figura 3.6 c). Los jades en tonos Lila y Verde manzano coinciden con el espectro de jade Verde luna en las absorciones más intensas (435, 1424, 1914 nm) y, adicionalmente, presentan contribuciones en 2204 y 2352 nm (Lila, Figura 3.5 d); 2232 y 2343 nm (Verde manzano, Figura 3.6 e). Nuevamente, la presencia de estas bandas es indicador de un mineral adicional. Para realizar una comparación apropiada, es necesaria la caracterización de un número mayor de minerales. Las muestras de jade Verde clásico, Verde oscuro y Negro se caracterizaron por su baja reflectividad (Figura 3.6 f), la señal más intensas en estas muestras (1912 nm) corresponde también con la señal más intensas de la muestra Verde luna.

Las muestras no sólo se caracterizan por la posición de las bandas sino también por el porcentaje de luz reflejada. Las muestras de jade Blanco y Lila presentan valores mayores de reflectancia para las bandas con las que coincide con el jade Verde luna. Por su parte, las muestras Verde menta y Verde claro presentan valores equivalentes; mientras que las muestras de jade Verde manzano, Verde clásico y Verde oscuro son menos intensas. Las muestras de jade Verde piritita y Negro parecen diferenciarse únicamente por esta propiedad.

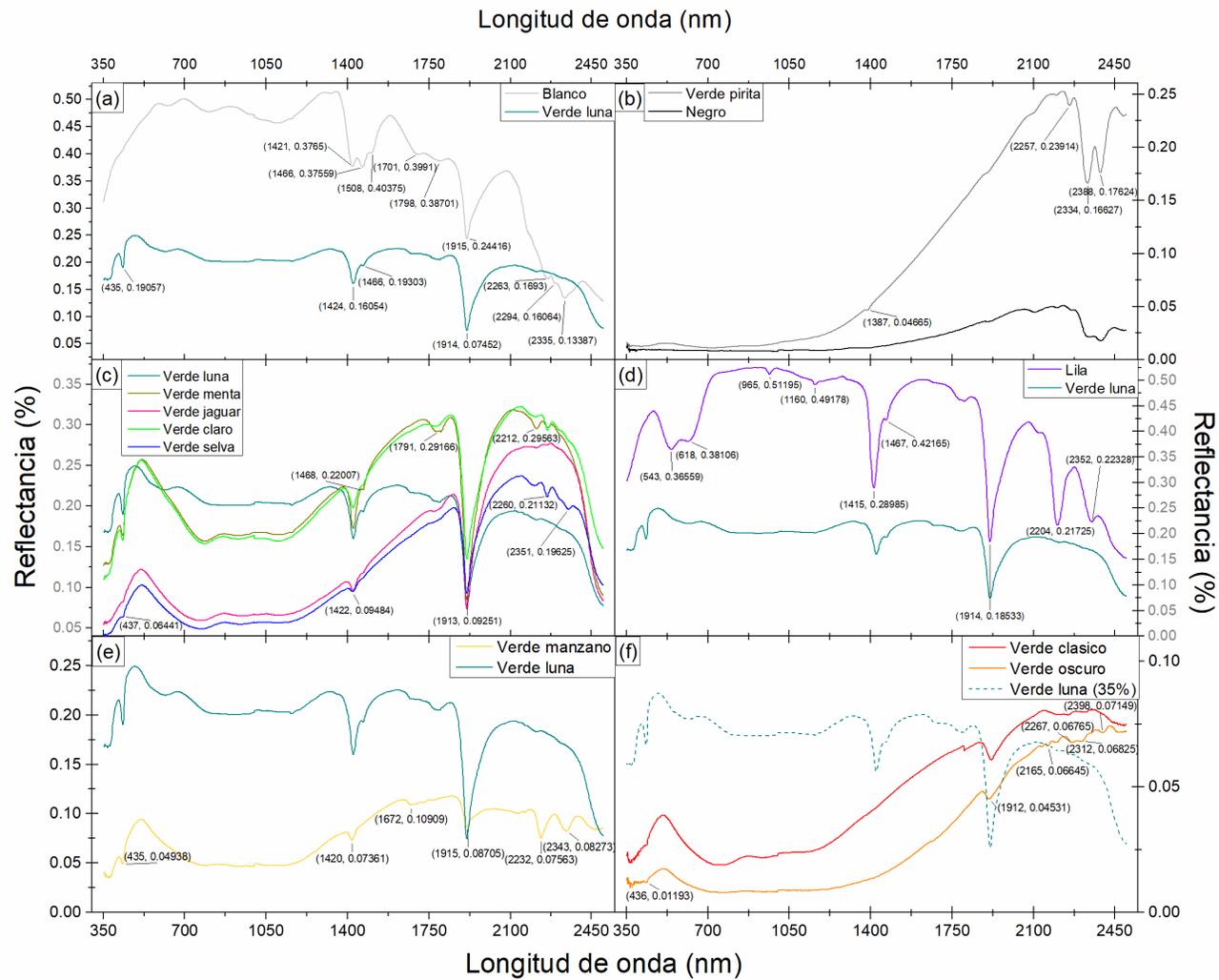


Figura 3.6 Espectros de reflectancia de las muestras de jade (a) Blanco comparado con jade Verde luna; (b) Verde pirita y Negro; (c) Verde menta, Verde jaguar, Verde claro y Verde selva comparados con jade Verde luna; (d) Lila comparado con jade Verde luna, (e) Verde manzano comparado con jade Verde luna; y (f) Verde clásico y Verde oscuro comparado con jade Verde luna.

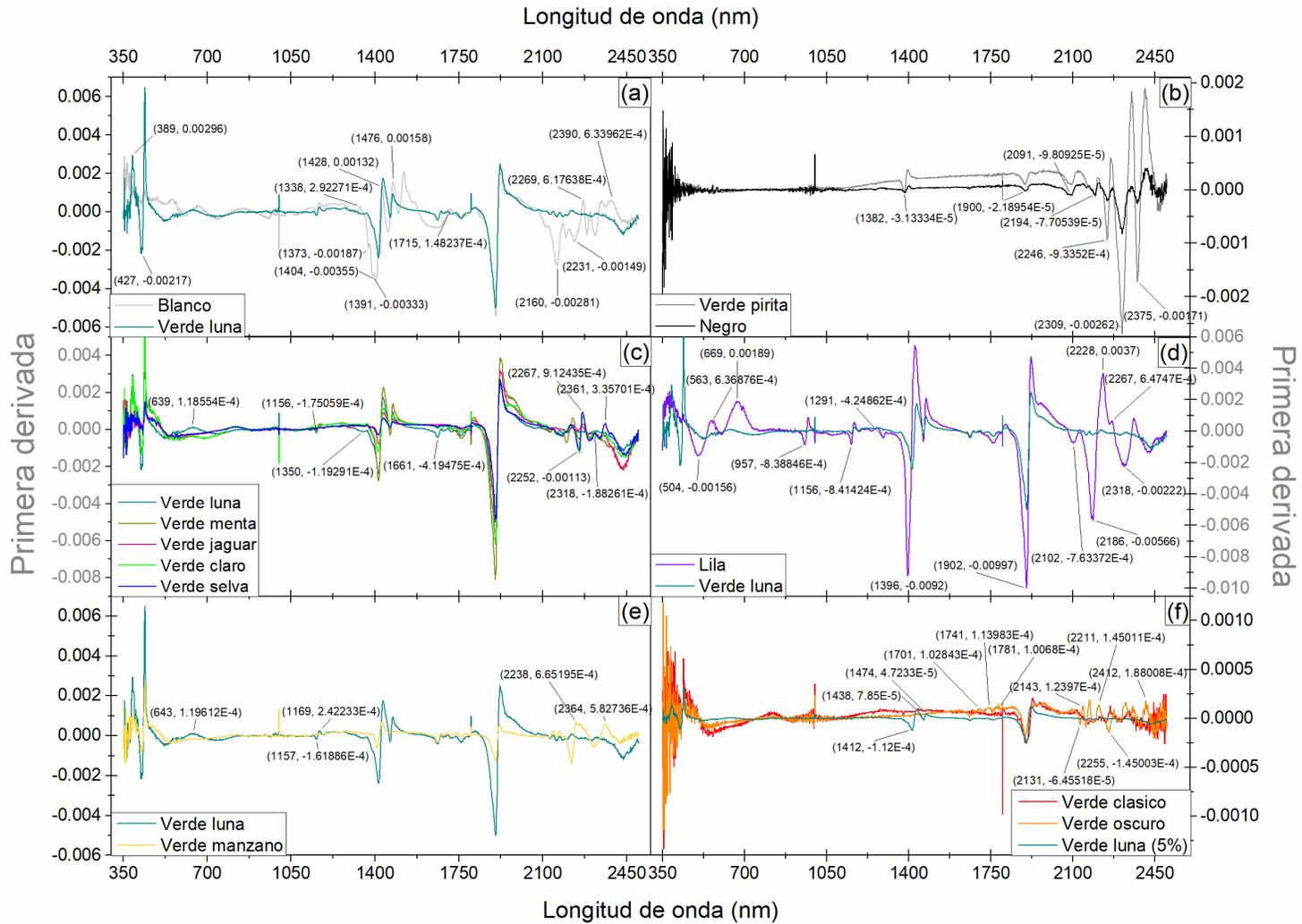


Figura 3.7 Primera derivada de las muestras de jade (a) Blanco comparado con jade Verde luna; (b) Verde pirita y Negro; (c) Verde menta, Verde jaguar, Verde claro y Verde selva comparados con jade Verde luna; (d) Lila comparado con jade Verde luna, (e) Verde manzano comparado con jade Verde luna; y (f) Verde clásico y Verde oscuro comparado con jade Verde luna.

Una comparación más precisa de las muestras se obtuvo al obtener la primera derivada de los datos anteriores (Fig. 3.7). Esta hace más evidentes las diferencias entre cada uno de los espectros al indicar la posición de los máximos y mínimos de reflexión, así como los cambios en la pendiente de la recta tangente al gráfico. A través de este procesamiento se corroboró que las muestras de jade Verde pirita y Negro únicamente difieren en intensidad pero su espectro de reflectancia presenta los mismos máximos y mínimos (Fig. 3.7 b). Asimismo, el intervalo que permite la diferenciación entre las muestras verdes se localiza entre 2.1 – 2.45 μm (Fig. 3.7 c, e, f). Sin embargo, debido a la baja intensidad de estas señales, durante esta investigación no se logró identificar cada una de estas contribuciones.

3.3 Caracterización de la composición elemental

El estudio de la composición elemental mediante fluorescencia de rayos X implicó la caracterización de la matriz que compone el material, así como de las inclusiones y de las regiones con cambios de tonalidad. Las intensidades de los rayos X detectados para cada una de las muestras se resumen en la Tabla 3.5. Estas están moduladas por la concentración elemental, la absorción de rayos X en el material, la cual es mayor para rayos X de menor energía, y la eficiencia de detección del equipo, la cual decrece rápidamente conforme decrece la energía de los rayos X. Las gráficas de las intensidades de los rayos X normalizadas por el número total de rayos X de las muestras se pueden consultar a detalle en la sección correspondiente de Anexo 2.

Los valores en la Tabla 3.5 señalan que las muestras en color negro y la mayoría de los tonos verdes presentan como elementos con mayor intensidad de rayos X al Fe, Ca y Si. Por el contrario, la muestra de jade Blanco tiene como elementos con mayor intensidad de rayos X Ca, Sr, Fe, mientras que los elementos con mayor intensidad de rayos X en la muestra de jade Lila son Si, Sr, Ca. La mayoría de las muestras presentan K, Ti y Mn; siendo los elementos traza V, Cr, Ni y Zn los más recurrentes.

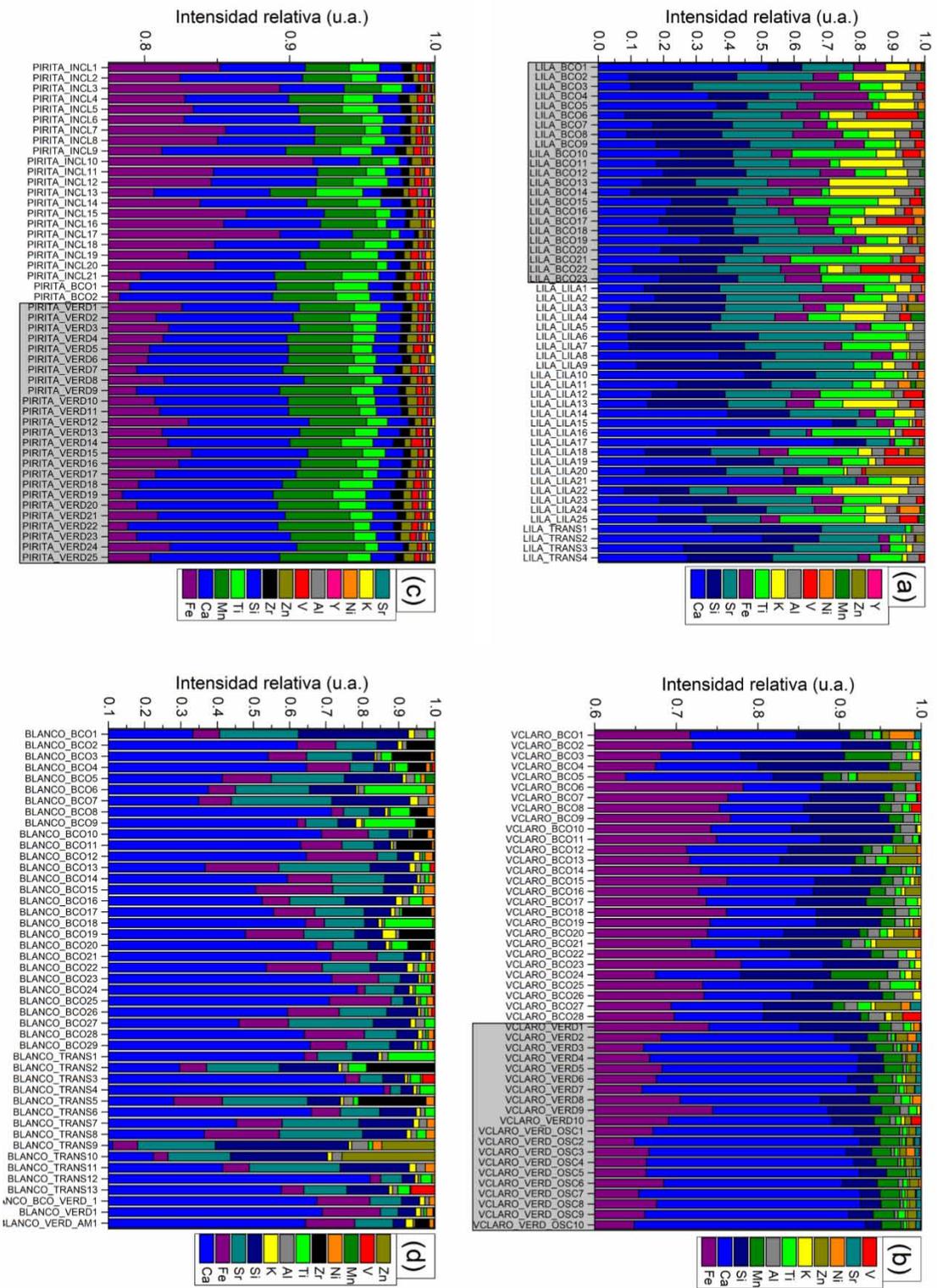
Debido a la heterogeneidad en la composición elemental de este mineral, se calculó la desviación estándar para cada uno de los elementos identificados. En la mayoría de los casos, los valores de la desviación estándar son mayores o similares a los de la intensidad promedio de cada elemento. Esto se debe a la distribución heterogénea de los elementos en la superficie de la muestra debido a los distintos minerales y a las sustituciones elementales en su estructura cristalina. Asimismo, pese a que los resultados de identificación mineral indican que la mayoría de las muestras están compuestas por jadeíta, onfacita y albita, la Tabla 3.4 evidencia la heterogeneidad en la composición elemental de las muestras.

En general, no se observaron distribuciones elementales que permitieran diferenciar entre la matriz, las inclusiones o los cambios de tonalidad. Las únicas muestras que exhibieron un comportamiento particular a este respecto fueron las muestras de jade Lila (Figura 3.8 a), Verde claro (Figura 3.8 b) y Verde pirita (Figura 3.8 c). La muestra de jade Lila muestra una distribución del tono blanco que, parcialmente, se distingue de las zonas transparentes o lilas. La diferenciación no es completa pues algunas de las zonas lilas muestran similitudes con las regiones blancas. La muestra de jade Verde claro es la única en la que es posible distinguir entre las regiones blancas y las regiones verdes, éstas últimas fueron identificadas como onfacita y presentan una contribución mayor de Ca. Por último, la diferenciación entre la matriz y las inclusiones en la muestra de jade Verde pirita también es parcial, con cambios sutiles en la distribución de los elementos Fe y Ca. El jade blanco fue el más heterogéneo en su composición elemental, como se observa en la Figura 3.8 d.

Tabla 3.5 Intensidades de rayos X de los elementos detectados en las muestras de jadeíta

Elemento	Al	Si	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	Sr	Y	Zr
Energía (keV)	1.487	1.74	3.313	3.691	4.509	4.95	5.412	5.895	6.399	7.478	8.048	8.639	9.252	14.165	14.958	15.775
Muestra	Intensidad de los rayos X (cuentas)															
Blanco	440	2711	455	24802	1273	129	66	98	4409	479	20	0	59	4054	0	1318
Dev. Est.	73	548	348	17048	1932	351	158	137	3508	472	104	0	213	1383	0	1639
Lila	472	3257	931	3779	1119	232	118	62	1273	103	117	65	50	3228	15	0
Dev. Est.	34	407	930	3661	1014	453	281	106	1563	193	244	165	264	1068	59	0
Verde luna	460	3053	24	3933	288	430	115	174	9620	520	11	121	65	23	0	0
Dev. Est.	42	161	23	1042	226	1850	322	195	2860	899	51	432	225	111	0	0
Verde menta	488	3075	292	4147	408	167	104	687	27691	109	78	139	223	0	0	42
Dev. Est.	36	199	457	1237	783	407	360	427	9932	267	187	275	349	0	0	205
Verde manzano	518	3510	900	6172	3494	696	43	647	47248	315	42	254	211	118	63	2159
Dev. Est.	42	177	874	604	7171	1136	139	177	2902	442	113	468	328	336	214	714
Verde jaguar	467	3391	170	14620	1050	186	96	902	65683	248	115	260	227	978	0	242
Dev. Est.	45	322	154	6955	671	195	137	389	25396	567	244	405	539	1249	0	821
Verde claro	480	3537	127	14743	369	82	113	1570	48437	252	90	732	269	295	0	0
Dev. Est.	40	136	76	12564	224	133	231	1115	25359	453	218	910	445	344	0	0
Verde selva	508	3662	107	9635	708	326	177	1170	55454	159	88	398	230	2289	49	655
Dev. Est.	45	266	76	3067	401	852	491	627	18794	202	177	469	408	4814	245	945
Verde clásico	541	4039	179	19317	2215	493	155	1202	102376	453	83	421	187	84	0	744
Dev. Est.	38	233	120	3668	1431	325	155	377	23534	478	167	721	388	204	0	716
Verde oscuro	523	3965	121	21094	2136	563	47	1183	95080	313	113	368	260	104	13	1884
Dev. Est.	40	187	137	3235	1356	259	91	265	17790	159	215	313	463	239	62	1237
Verde pirita	529	3915	423	20998	4525	1076	210	9836	223654	440	1010	1376	0	369	445	1411
Dev. Est.	43	425	125	3534	1118	178	127	1544	46007	295	1502	464	0	189	177	320
Negro	495	3286	672	33741	6910	1626	89	4141	284153	37	18	643	18	1906	55	37
Dev. Est.	33	278	159	3421	2029	335	95	313	24602	77	64	87	86	1021	113	179

Figura 3.8 Intensidades normalizadas de rayos X de las muestras de jade (a) Lila; (b) Verde claro; (c) Verde piritas; (d) Blanco. Las zonas resaltadas gris corresponden a zonas características en las muestras: (a) zonas blancas; (b) y (c) zonas verdes.



En un esfuerzo por relacionar los datos anteriores, se elaboró un diagrama ternario con las intensidades de rayos X de Si-Ca-Fe (Figura 3.9 a). Estos elementos se seleccionaron considerando que el equipo utilizado no cuenta con un módulo de vacío, por lo que tiene una baja eficiencia en la detección de aluminio y no es posible detectar el sodio. Asimismo, es necesario considerar que los elementos de menor energía como el sodio corresponden a profundidades de análisis de apenas algunos micrómetros y, debido a la heterogeneidad intrínseca de estos materiales, no se pueden usar como lecturas confiables mediante técnicas de rayos X.

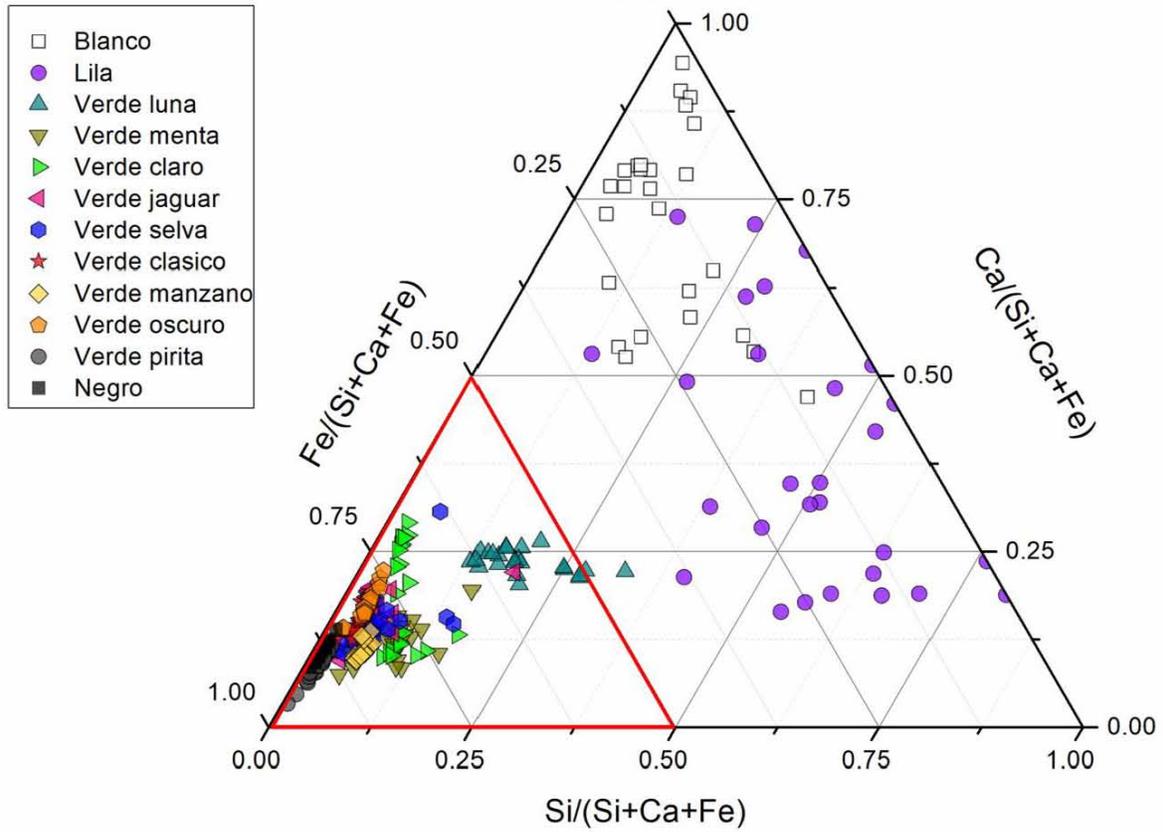
Por otro lado, Ca y Fe son dos de las sustituciones más comunes en jadeíta y ambas se encuentran en una región de mayor eficiencia de detección para esta técnica. Aunado a ello, estos elementos son los que presentan una menor desviación estándar y son los de mayor intensidad de rayos X en diez de las doce muestras.

El diagrama ternario señala que las composiciones de las muestras de jade Blanco y Lila no tienen tendencias definidas para sus proporciones de Si-Ca-Fe. En un principio, se consideró que este resultado podría estar relacionado con el hecho de que para estas muestras los elementos con mayor intensidad son Ca – Sr – Fe (Blanco, Figura 3.9 b) y Si – Sr – Ca (Lila, Figura 3.9 c). No obstante, al obtener los diagramas ternarios de estos elementos, tampoco se observó una tendencia al comparar los gráficos ternarios de estos elementos.

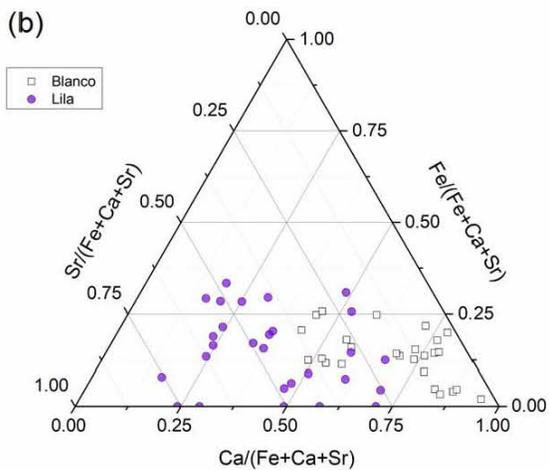
Por el contrario, las muestras en tonalidades verdes se agrupan en una región del diagrama, lo cual podría ser un indicativo de una composición o mineralogía similar. En este conjunto, la muestra de jade Verde luna, se distingue del resto formando un grupo separado y compacto. Las observaciones mediante las técnicas de imagen y de identificación mineral indican que el jade Verde luna es homogéneo en su superficie y se caracteriza por presentar menores cantidades de Fe, lo cual soporta esta distinción.

Por otro lado, observando a detalle el diagrama, es posible distinguir otras cuatro muestras que presentan una agrupación particular. Por un lado, las muestras de jade Verde pirita y Negro se agrupan en una región ligeramente separada del resto del conjunto, lo cual se debe a una mayor concentración de Fe en comparación con el resto de las muestras. La muestra de jade Verde menta también forma una agrupación casi independiente del grupo de muestras verdes; mientras que la muestra de jade Verde claro forma dos grupos, uno de ellos relacionados con el conjunto de muestras en tono verde y el otro más cercano a la muestra de jade Verde menta. Sin embargo, el uso exclusivo de la espectroscopía de fluorescencia de rayos X no explica estas agrupaciones.

(a)



(b)



(c)

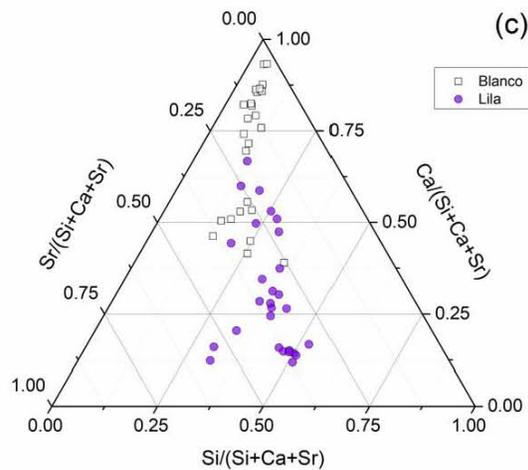


Figura 3.9 (a) Diagrama ternario (Si-Ca-Fe) remarcando la zona donde se localiza las muestras en tonos verdes se delimitó en rojo. (b) Diagrama ternario (Fe-Ca-Sr) para las muestras de jade Blanco y Lila; (c) Diagrama ternario (Si-Ca-Sr) para las muestras de jade Blanco y Lila.

3.4 Caracterización del color

El uso de técnicas de caracterización del color ha favorecido los estudios de patrimonio cultural de dos formas distintas. Desde el punto de vista de la conservación, permite registrar el comportamiento de la superficie de las muestras con el paso del tiempo. Desde una perspectiva analítica, permite correlacionar la selección de las muestras con las propiedades observables de las muestras.

Las mediciones del color se realizaron a un ángulo de 90° y se evaluaron tanto en la superficie pulida como en la superficie sin pulir. Al utilizar el equipo de Ocean Optics™ en las superficies pulidas se obtuvieron valores máximos de luminancia ($L^* = 100\%$), lo cual dificultó la medición de los valores de a^* (verde-rojo) y b^* (azul-amarillo), incrementando la incertidumbre de estas medidas (Figura 3.10). Para este equipo, la mayoría de los valores se localiza en la región (azul ($-a^*$) – verde ($-b^*$)).

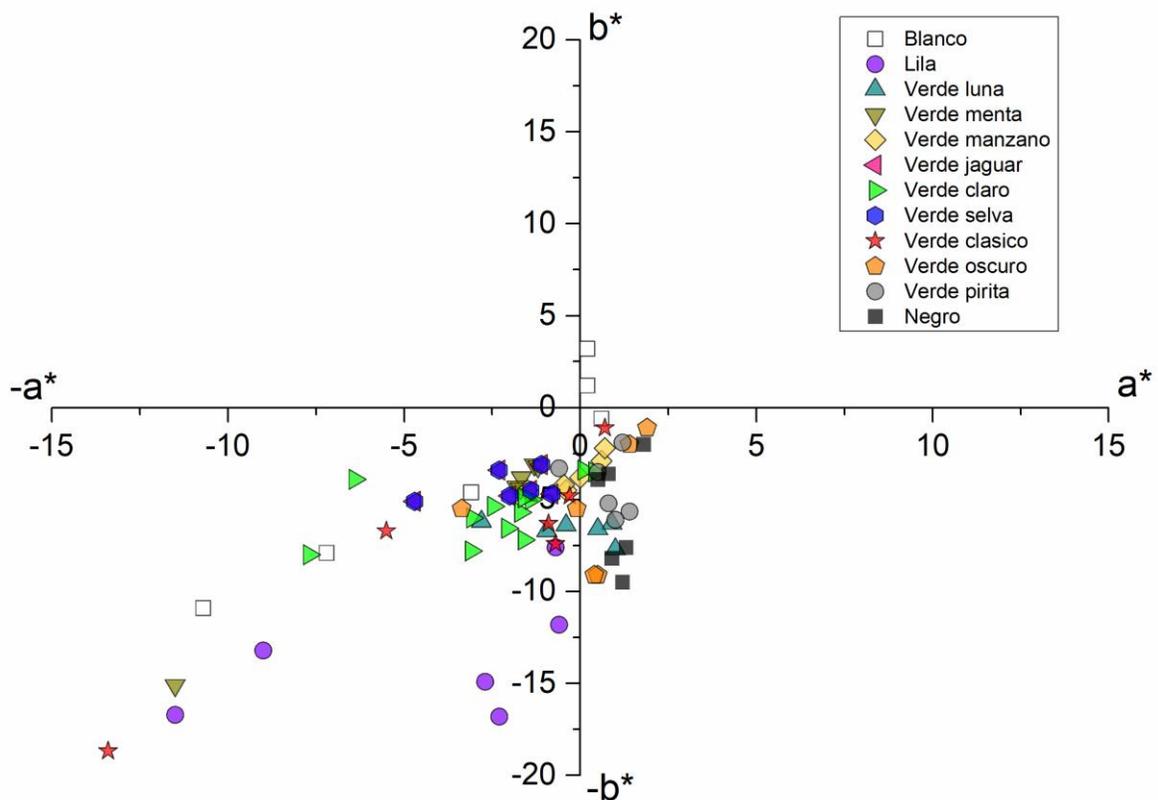


Figura 3.10 Valores de a^* (verde-rojo) y b^* (azul-amarillo) de las muestras de jade adquiridas con el espectrocolorímetro Ocean Optics™.

En el análisis utilizando el espectrocolorímetro Ruby sin contacto (Figura 3.11), las muestras verdes se situaron en la región azul-verde, mientras que la muestra Lila se situó hacia la región (rojo (a^*) – amarillo (b^*)). Este también fue el caso de la muestra Verde luna, la cual muestra una tonalidad verde azulada pálida. Las muestras de jade Blanco y Negro se colocaron en el centro del diagrama, lo cual indica la menor saturación de los colores. Las muestras con mayor dispersión son aquellas

que exhiben cambios de coloración perceptibles como la muestra Verde claro, la cual presenta tonos verdes y blancos.

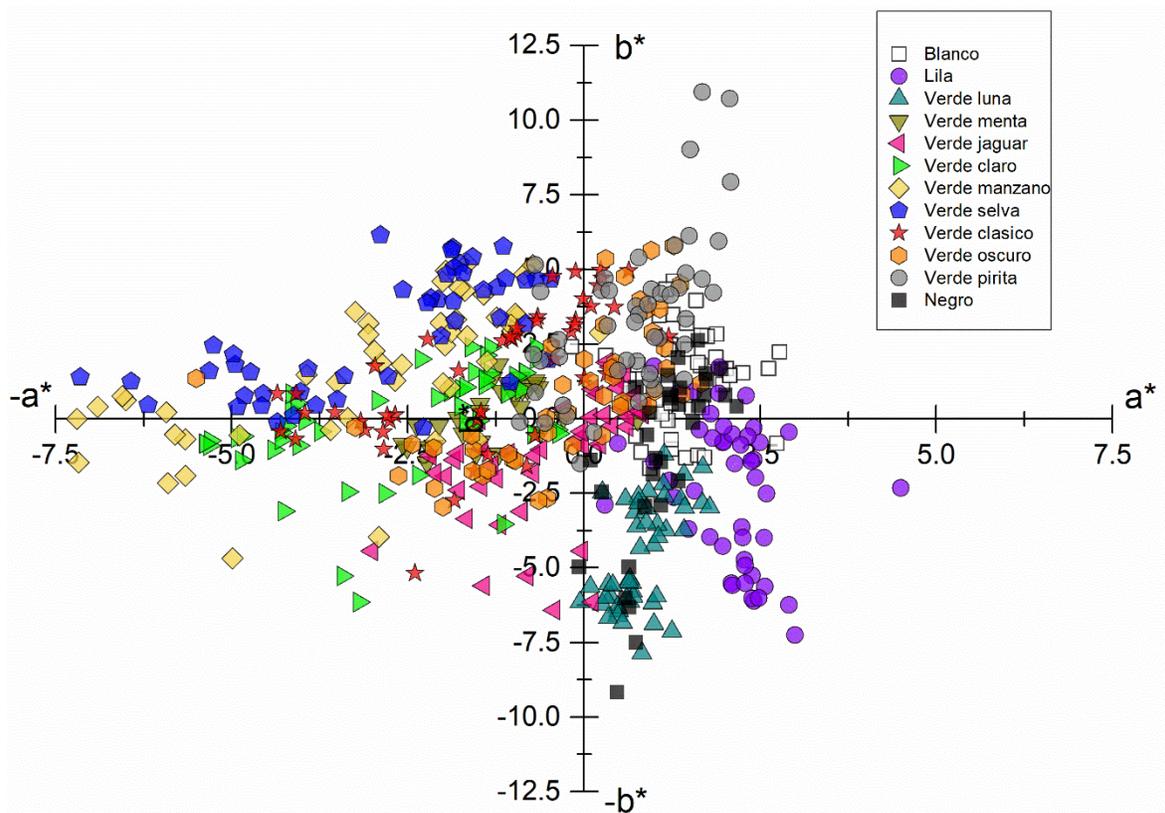


Figura 3.11 Valores de a^* y b^* de las muestras de jade adquiridas con el espectrocolorímetro Ruby™.

Se compararon los resultados con el diagrama CIE $L^*a^*b^*$ con valores máximos/mínimos para a^* (128, 0) y b^* (0, 128) y con valores de luminancia cercanos a los obtenidos con el espectrocolorímetro para cada tipo de superficie: $L^*=100$ (superficies pulidas, espectrocolorímetro Ocean Optics™), $L^*=50$ (superficies no pulidas, espectrocolorímetro Ocean Optics™), $L^*=60$ (superficies pulidas, espectrocolorímetro Ruby™) y $L^*=30$ (superficies no pulidas, espectrocolorímetro Ruby™). Independientemente del espectrocolorímetro empleado, las muestras se sitúan en una región de poca saturación (Figura 3.12), esta es una característica de la superficie de este tipo de materiales.

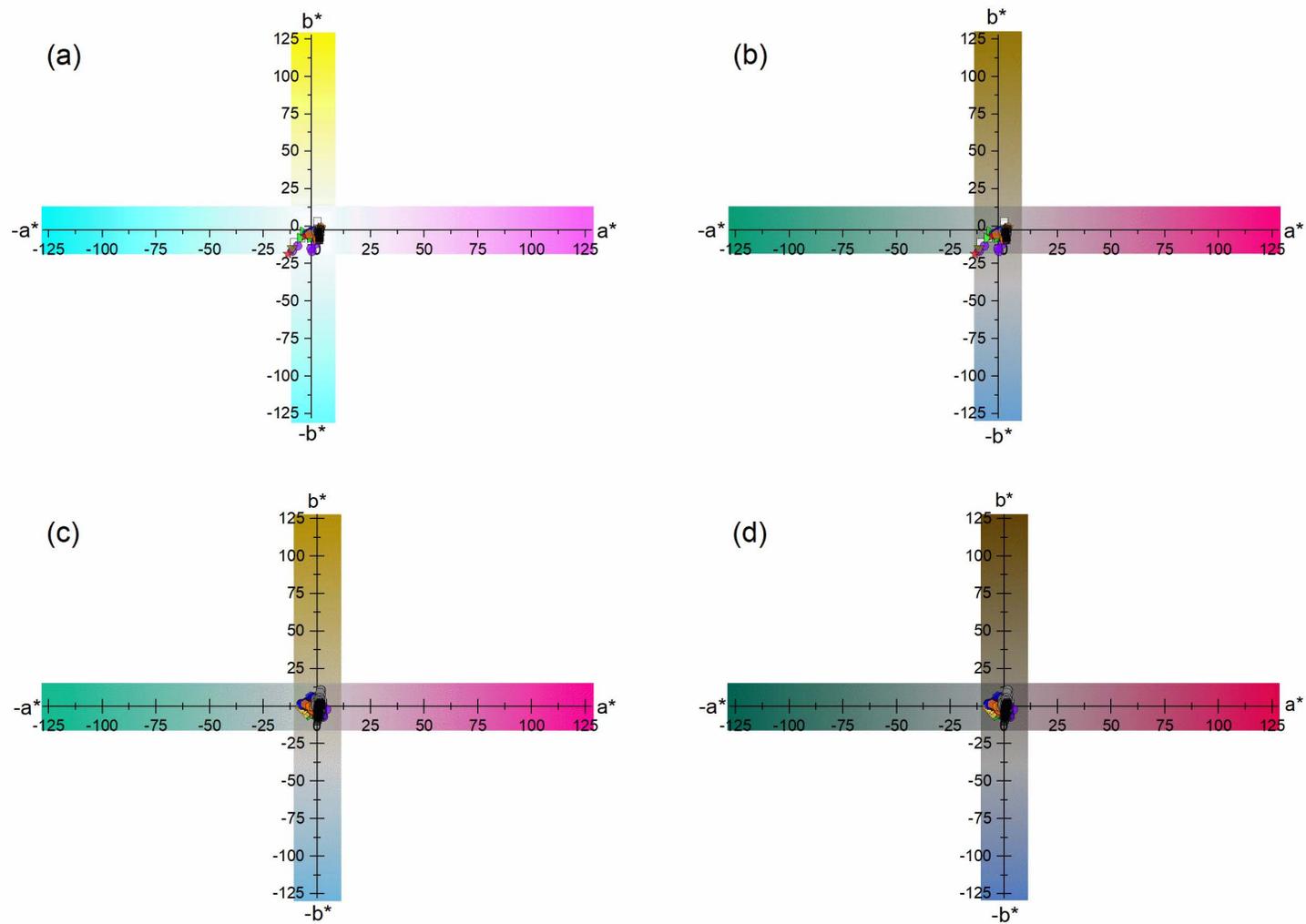


Figura 3.12 Valores de a^* y b^* de las muestras de jade adquiridas con el espectrocolorímetro de Ocean Optics™ (a y b) y Ruby (c y d) comparadas con los valores máximos/mínimos de a^* (128, 0) y b (0, 128), luminancia de (a) $L^*=100$, (b) $L^*=50$, (c) $L^*=60$ y (d) $L^*=30$.

3.5 Densidad relativa, peso específico o gravedad específica

Las dimensiones y densidades obtenidas para cada tipo de jade se resumen en la Tabla 3.6. Solo cuatro de las doce muestras (Negro, Verde luna, Verde manzano y Verde oscuro) presentaron una densidad relativa cercana al rango reportado para jadeíta pura (G: 3.2 - 3.5). El resto de las muestras exhibieron un valor en el rango entre 3.02 - 3.24, con la excepción de las muestras de Blanco y Verde piritita, que tenían una densidad relativa cercana a 2.9. Estos valores son resultados de que las muestras están compuestas por una mezcla de diferentes minerales, que generan una densidad relativa promedio en ese intervalo.

Tabla 3.6 Datos físicos promedio de las 12 muestras de jade

Muestra	Masa g	Longitud cm	Ancho cm	Grosor cm	Volumen cm ³	Densidad relativa
Blanco	3.387	1.98	1.49	0.40	1.166	2.905
Lila	3.630	1.99	1.50	0.40	1.202	3.020
Verde luna	4.001	1.98	1.50	0.41	1.213	3.297
Verde menta	3.990	2.01	1.51	0.42	1.265	3.154
Verde manzano	4.121	2.02	1.52	0.41	1.249	3.300
Verde jaguar	3.686	2.00	1.51	0.39	1.178	3.130
Verde claro	3.807	2.00	1.49	0.40	1.177	3.235
Verde selva	3.485	2.01	1.49	0.37	1.126	3.096
Verde clásico	3.899	2.01	1.51	0.40	1.215	3.208
Verde oscuro	4.036	2.01	1.50	0.40	1.216	3.319
Verde piritita	3.657	2.02	1.51	0.41	1.266	2.889
Negro	4.148	2.01	1.51	0.41	1.244	3.335

La densidad relativa está determinada por la composición química y la estructura cristalina, con minerales puros, los cuales exhiben un valor característico que puede usarse para su identificación. A pesar de ello, las mediciones experimentales de este valor suelen superponerse entre ellas; por ejemplo, la densidad relativa de los minerales onfacita (G: 3.2-3.4), diópsido (G: 3.3), hedenbergita (G: 3.5 - 3.58), taramita (G: 3.5), actinolita (G: 3.1-3.3), tremolita (G : 3.0-3.2) y zoisita (G: 3.35) se encuentran en un rango similar al de la jadeíta (G: 3.2-3.5). Por lo tanto, este valor puede llevar a errores cuando se emplea para la identificación de estos minerales.

Las mediciones de la densidad relativa son un recurso común en la arqueología para clasificar piedras verdes, ya que se consideran no invasivas. Sin embargo, dada la forma irregular de las muestras, generalmente requieren ser sumergidas en agua para medir su volumen, lo que no siempre está permitido y no es aplicable a piezas con pigmentos.

Comentarios finales del Capítulo 3

La implementación de una metodología basada únicamente en equipos portátiles permitió la identificación y caracterización cualitativa de las muestras analizadas. Por un lado, las técnicas de imagen permitieron integrar un catálogo de las piezas, sugirieron regiones de interés y documentaron las respuestas de éstas a la radiación ultravioleta de onda corta y de onda larga, así como a los rayos X. Asimismo, se estableció su alcance y el nivel de información que proporciona la luz ultravioleta cuando se emplea para una inspección visual

Por otro lado, la espectroscopía infrarroja fue adecuada para la clasificación de las fases minerales mayoritarias, complementada con espectroscopía Raman para la identificación de fases minerales minoritarias. El uso combinado de estas técnicas permitió realizar una comparación con los datos obtenidos por FORS para establecer condiciones de análisis y espectros de referencia, los espectros obtenidos presentaron discrepancias con los espectros FORS reportados para la jadeíta y la albita.

El estudio mediante espectroscopía de fluorescencia de rayos X no sólo facilitó la caracterización de la composición elemental, sino también sugirió una agrupación de las muestras con base en las intensidades de los elementos Si, Ca, Fe. Esta relación puede estar relacionada con la mineralogía de las muestras y, por tanto, ser un criterio para la clasificar las muestras y establecer una correspondencia con yacimientos de jadeíta. Se requieren más investigaciones detalladas en este rubro.

La mayoría de las piezas arqueológicas se caracterizan por presentar superficie muy pulidas. Ante esta situación, es necesario perfeccionar las técnicas de medición del color de manera que los resultados minimicen los efectos de la reflexión especular de la superficie. Se sugiere realizar estudios adicionales variando los ángulos de incidencia y detección de la luz.

Finalmente, las mediciones de la densidad relativa parecen correlacionarse con la identificación de las fases mayoritarias identificadas por espectroscopía infrarroja. Para comprobar esta relación se requiere un estudio con un tamaño de muestra más amplia de piezas, de manera que los resultados sean estadísticamente significativos y que tomen en consideración las contribuciones de otros minerales presentes en los materiales.

Capítulo 4. Caracterización mediante técnicas no destructivas y no invasivas con equipos de laboratorio

A continuación se resumen los resultados obtenidos al aplicar técnicas no destructivas y no invasivas con equipos de laboratorio. Por un lado, se realizó la identificación mineral empleando las técnicas de microanálisis de espectroscopía infrarroja y espectroscopía Raman. Por otro lado, se aplicaron técnicas de acelerador de partículas. Estas técnicas permiten comparar los resultados obtenidos mediante técnicas con equipos portátiles. Su uso depende de la posibilidad de trasladar de las piezas y presentan limitaciones dimensionales. Para aquellos casos en los que la caracterización *in situ* no es suficiente, son una alternativa antes de la aplicación de técnicas destructivas.

4.1 Identificación mineral

El microanálisis por espectroscopía infrarroja de reflexión se resume en la Tabla 4.1. Esta técnica permitió identificar jadeíta en once de los doce tipos de jade analizados (Figura 4.1 a). El espectro coincide con las bandas reportadas en 936 m (ν Si-O) y, 1093 s y 1160 m cm^{-1} (ν_{as} Si-O-Si) [145], difiriendo en algunas ocasiones en la posición de la banda de 952 cm^{-1} . El mineral albita también se identificó en once de las doce muestras (Figura 4.1 b) con bandas de intensidad variable en 1009, 1041, 1060, 1141 y 1196 cm^{-1} (ν_{as} Si-O-Si) [156]. Las muestras de jade Verde menta, Verde jaguar, Verde claro, Verde clásico, Verde oscuro, Verde pirita y Negro presentaron bandas características de la onfacita (Figura 4.1 c) en 960 s (ν Si-O) and 1067 s cm^{-1} (ν_{as} Si-O-Si) [145]. Por último, la muestra de jade Verde selva presentó espectros de apatito con bandas características de las vibraciones de tensión del enlace P-O (ν_3 PO₄: 1050 y 1150 cm^{-1}) (Figura 4.1 d) [159].

La identificación de jadeíta, albita y onfacita como fases mayoritarias en la mayoría de las muestras se corresponde con los datos obtenidos mediante el equipo portátil implementado en el apartado anterior. Por otro lado, el apatito identificado en la muestra de jade Verde selva se encuentra en cristales con dimensiones menores a 100 μm , lo cual justifica que no se haya identificado anteriormente.

Tabla 4.1 Vibraciones principales de los espectros infrarrojos de las muestras analizadas.

Mineral	Vibraciones principales (cm^{-1})		Muestras	
Jadeíta*	936 m	1093 vs 1160 m	Blanco, Lila, Verde luna, Verde menta, Verde manzano, Verde jaguar, Verde claro, Verde selva, Verde clásico, Verde oscuro, Negro	
Albita*		1009 s v 1041 vs 1060 v	1141 v 1196 m	Blanco, Lila, Verde luna, Verde menta, Verde jaguar, Verde claro, Verde selva, Verde clásico, Verde oscuro, Verde pirita, Negro
Onfacita*	960 s	1067 s v		Verde menta, Verde jaguar, Verde claro, Verde clásico, Verde oscuro, Verde pirita, Negro
Apatito*		1050 vs	1150 vs	Verde selva

* Las intensidades relativas son indicadas mediante las iniciales: (vs) muy intensa, (s) intensa, (m) media, (w) débil, (v) variable, (sh) hombro; de acuerdo con la nomenclatura empleada en esta espectroscopía [156].

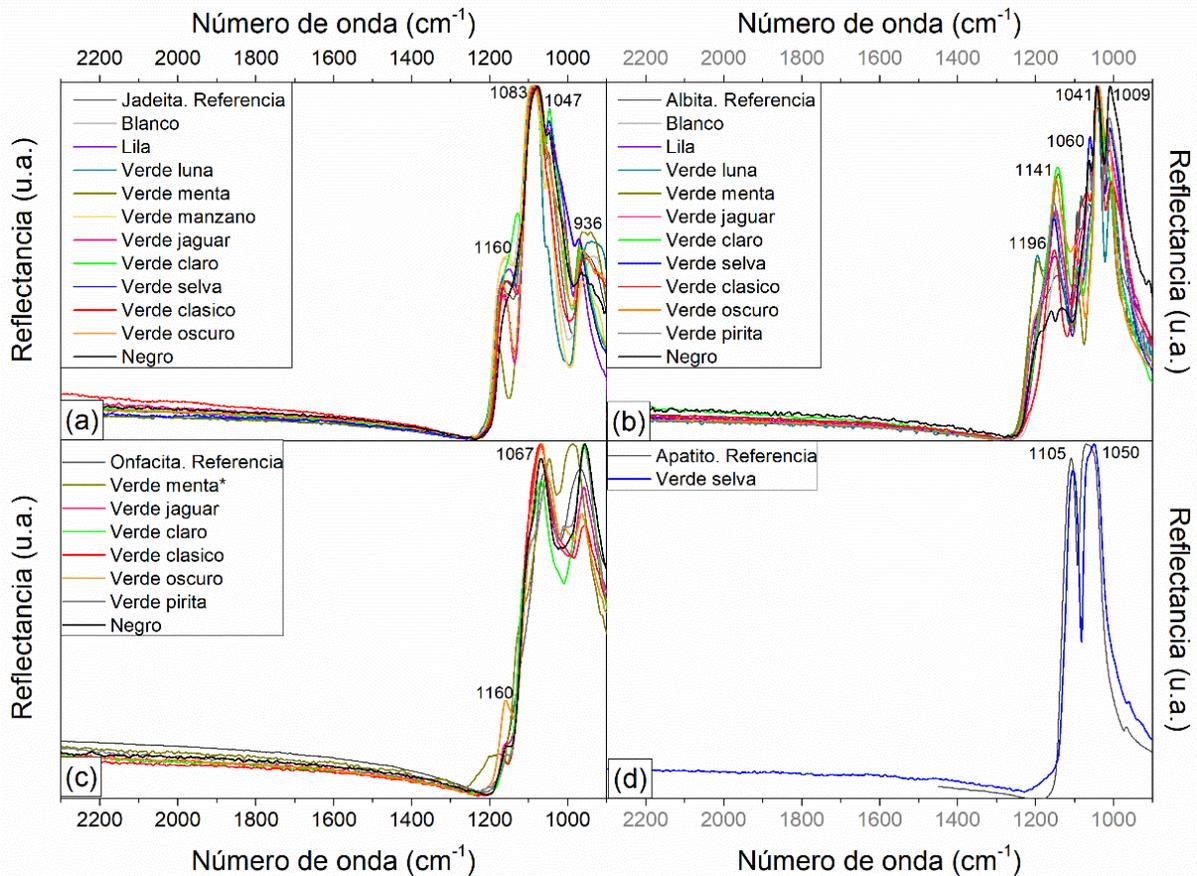


Figura 4.1 Espectros infrarrojos normalizados de: (a) jadeíta: Blanco, Lila, Verde luna, Verde menta, Verde manzano, Verde jaguar, Verde claro, Verde selva, Verde clásico, Verde oscuro y Negro; (b) albita: Blanco, Lila, Verde luna, Verde menta, Verde jaguar, Verde claro, Verde selva, Verde clásico, Verde oscuro, Verde pirita y Negro; (c) onfacita: Verde menta*, Verde jaguar, Verde claro, Verde clásico, Verde oscuro, Verde pirita y Negro; (d) apatito: Verde selva. Los espectros se compararon con espectros de referencias de jadeíta, albita y apatito [146, 148] y con lo reportado por Mei et al. para onfacita [145].

Mediante este método se observaron otras fases minerales como las que se muestran en la Figura 4.2. El rango de análisis de este equipo de 900 a 3500 cm^{-1} no permitió realizar una identificación única de estos minerales pues las bandas observadas coinciden con al menos dos minerales. La mayoría de las bandas infrarrojas características de los silicatos se sitúan entre 400-600 cm^{-1} . En este intervalo se localizan las interacciones con los aniones que caracterizan al mineral; mientras que en la región del espectro comprendida entre 900-1700 cm^{-1} se observan las vibraciones de los enlaces Si-O y, por tanto, pueden ser muy similares, especialmente entre minerales de la misma familia. Esto puede observarse en los espectros de la Figura 4.2 a y c.

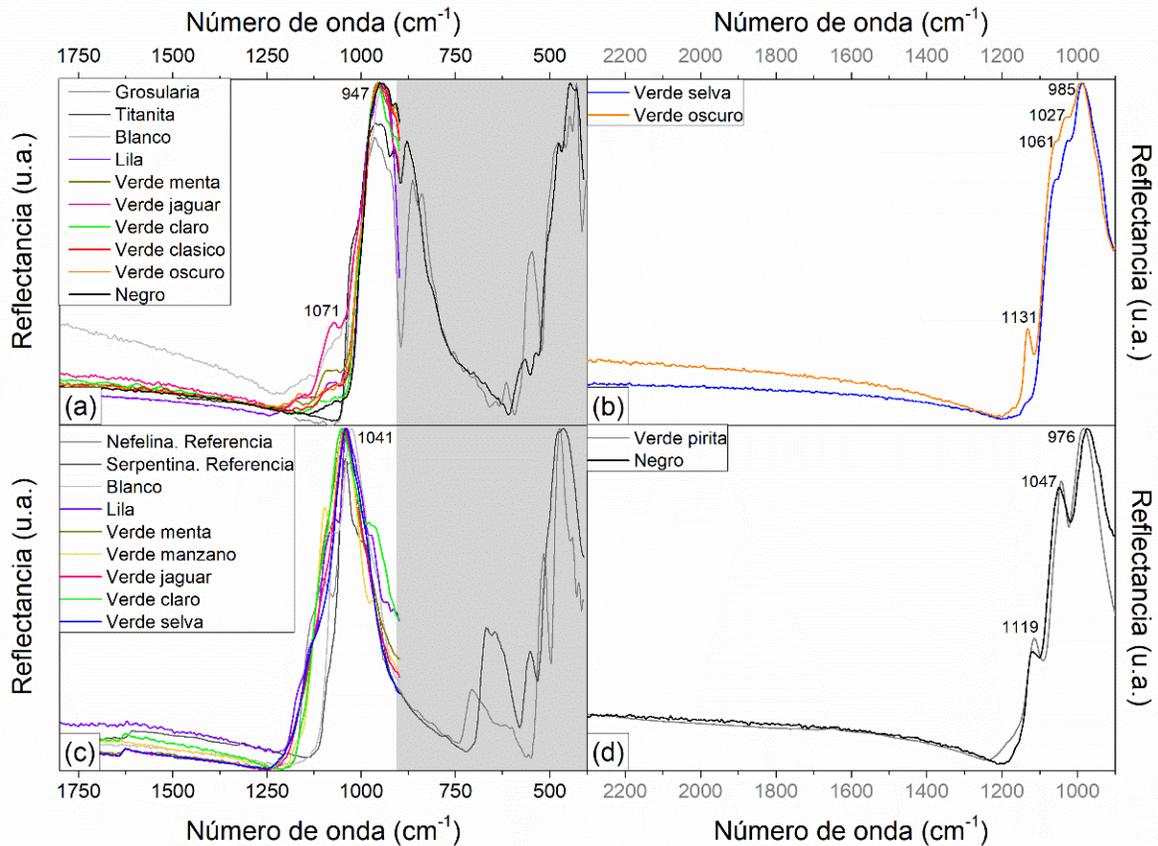


Figura 4.2 Espectros infrarrojos normalizados cuya banda más intensa se posiciona en: (a) 950 cm^{-1} : Blanco, Lila, Verde menta, Verde jaguar, Verde claro, Verde clásico, Verde oscuro y Negro, comparado con los espectros de referencia de grosularia y titanita; y en (c) 1041 cm^{-1} : Blanco, Lila, Verde menta, Verde manzano, Verde jaguar, Verde claro y Verde selva, comparado con los espectros de referencia de nefelina y serpentina. De igual forma, algunos espectros identificados en las muestras de (b) Verde selva y Verde oscuro, Verde pirita y Negro; así como (d) Verde pirita y Negro. Los espectros se compararon con espectros de referencias reportadas por Oostroumov (2007) y Coccato et al. (2014) [146, 148]. En gris se remarca el intervalo espectral donde las muestras se distinguen y que es parte de la región de análisis del equipo.

Una ventaja de este equipo es que está acoplado a un microscopio y permite hacer imágenes correlativas entre una región específica del espectro infrarrojo y la imagen de microscopio. La Figura 4.3 muestra las regiones donde fueron identificados algunos de los minerales expuestos previamente. En ella es posible observar que en varias regiones, las observaciones al microscopio no necesariamente permitían distinguir entre una región compuesta de un mineral o por otro, tal es el caso de regiones compuestas por jadeíta u onfacita, las cuales presentan apariencias muy similares (Figura 4.3 f, i, j, l).

La Figura 4.4 ejemplifica las imágenes correlativas obtenidas con este sistema. Si bien en algunos casos, estas imágenes permitieron establecer zonas de interés; en otros casos, debido a las similitudes de ciertos espectros infrarrojos, estas imágenes no siempre diferenciaron entre minerales. Por tanto, este análisis requirió de una exploración muy detallada de todas las zonas, muchas de las cuales no lograron identificarse completamente debido al intervalo espectral del equipo.

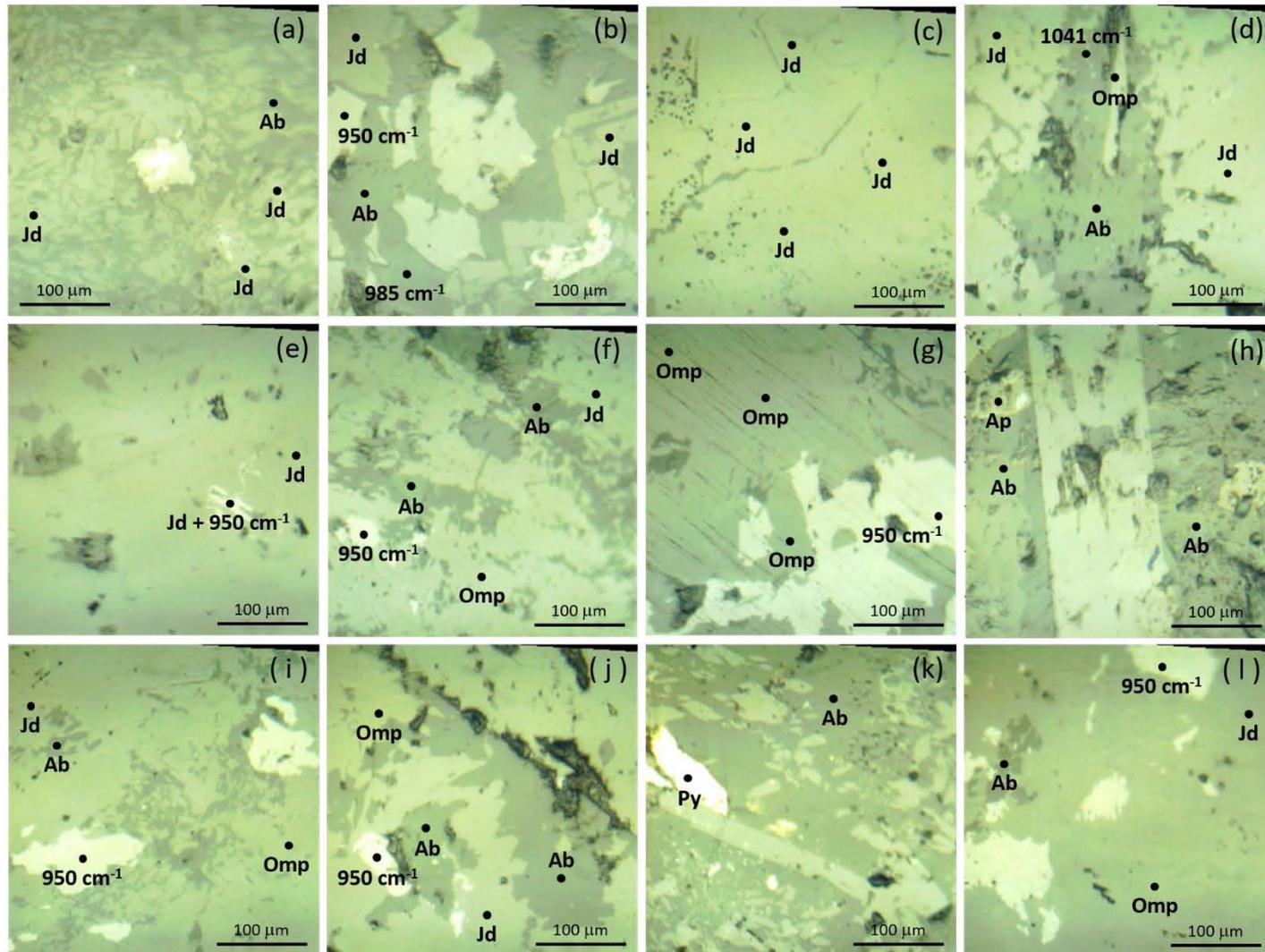


Figura 4.3 Imágenes de petrografía de las muestras: (a) Blanco, (b) Lila, (c) Verde luna, (d) Verde menta, (e) Verde manzano, (f) Verde jaguar, (g) Verde claro, (h) Verde selva, (i) Verde clásico, (j) Verde oscuro, (k) Verde pirita, (l) Negro. Abreviaciones minerales: Ab – albita, Ap – apatito, Jd – jadeíta, Omp – onfacita, Py–pirita.

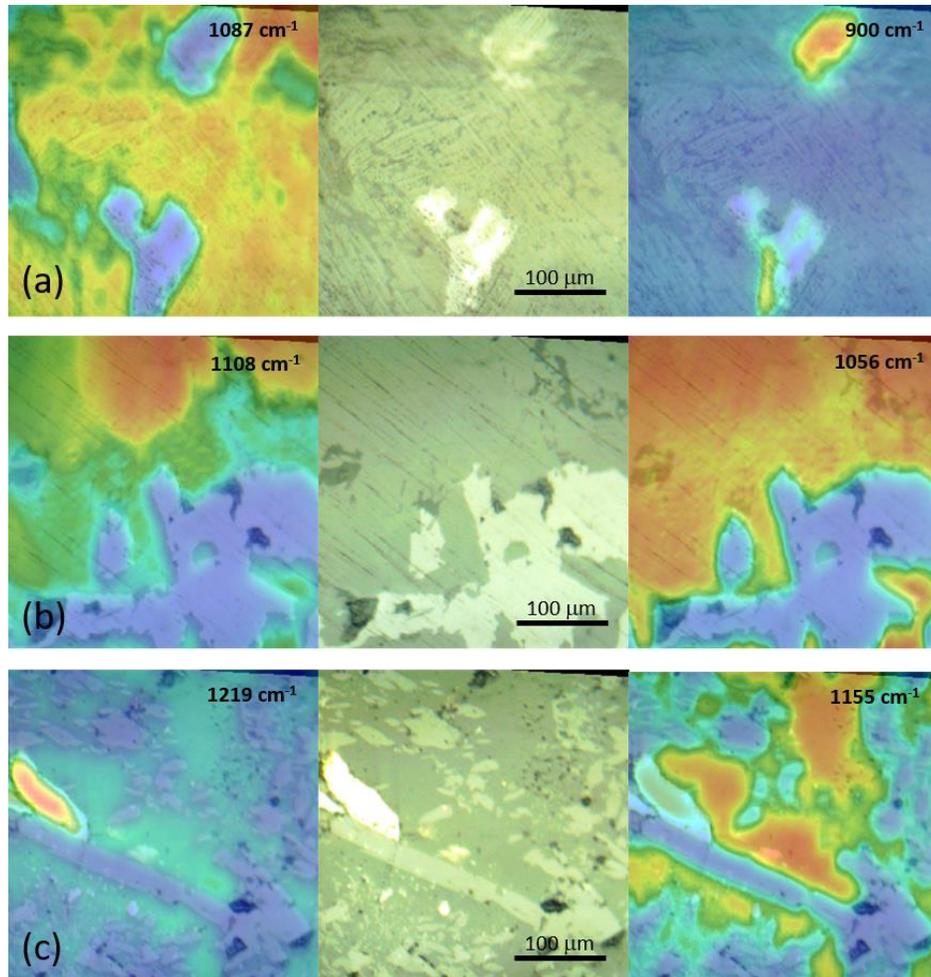


Figura 4.4. Imágenes de microscopio (centro), comparadas con imágenes correlativas con los espectros infrarrojos de las muestras de jade (a) Lila; (b) Verde claro y (c) Verde pirita. Los colores corresponden con la recurrencia del mineral, siendo el rojo la zona donde la banda es más intensa hasta llegar al azul donde la banda no se encuentra o presenta su menor intensidad. Las bandas infrarrojas a las que corresponde cada imagen se indican en la parte superior.

En esta sección se evaluaron ocho zonas de las tres muestras de jade Verde luna, lo cual representó un total de más de 30,000 espectros característicos de este mineral. Las superficies no recibieron ningún tratamiento previo, a excepción de una limpieza superficial con acetona. La Figura 4.5 expone los resultados obtenidos para cada una de estas zonas, si bien la cantidad de espectros dificulta la observación, es posible afirmar que, contrario a lo reportado por otros autores [147], en la mayoría de los casos no se observan efectos de orientación cristalina que impidan la identificación del mineral.

Este resultado es representativo para minerales puros. Por otro lado, las mezclas minerales presentarán variaciones en la posición de las bandas infrarrojas y en la intensidad de las mismas debido a los cambios en la estructura química y en la estructura cristalina. Tanto el espectrómetro portátil como el espectrómetro de laboratorio lograron distinguir mezclas de fases mayoritarias de minerales.

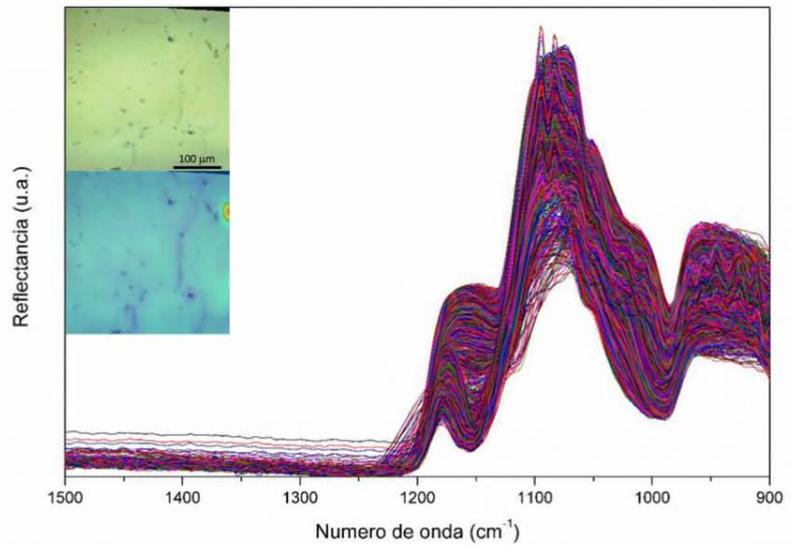
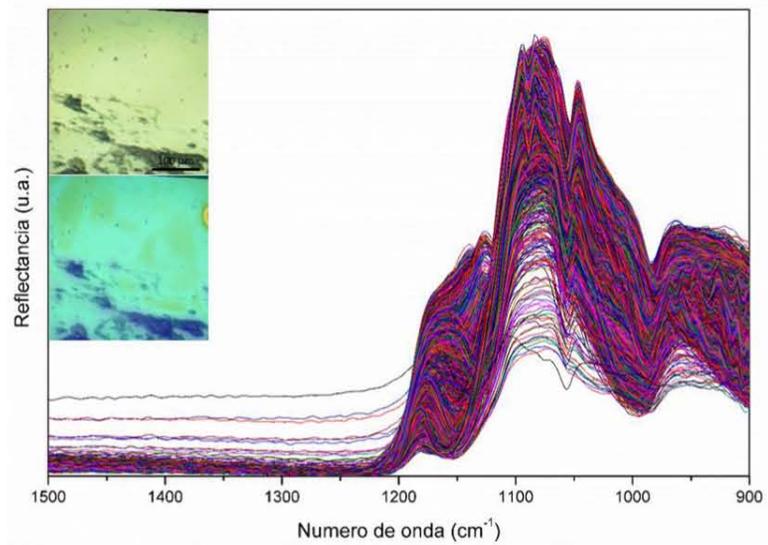
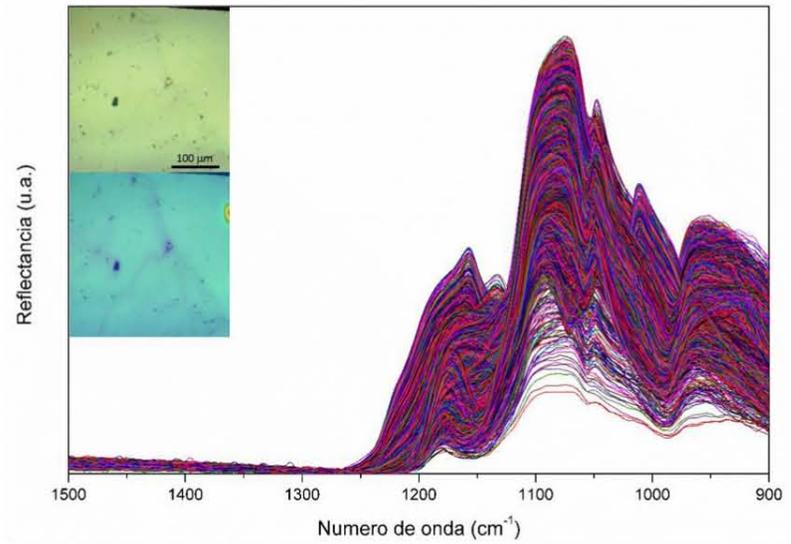
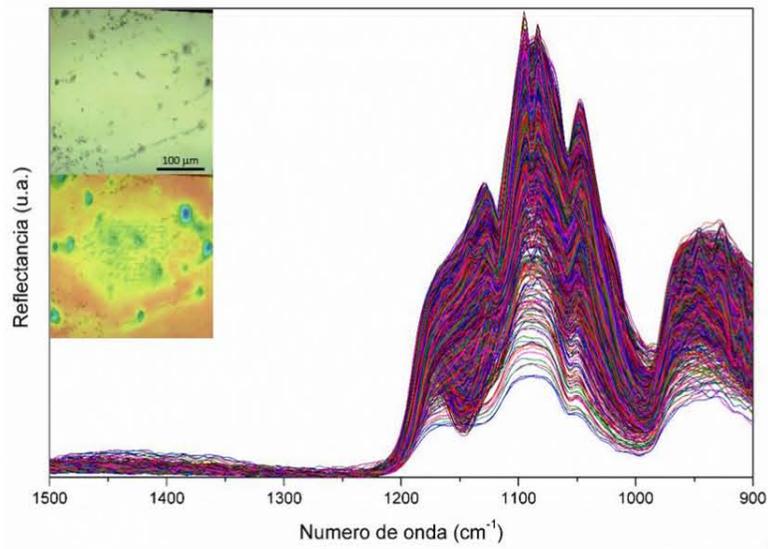


Figura 4.5 Espectros infrarrojos de las superficies pulidas de los tres ejemplares de la muestra de jade Verde luna.

Los resultados obtenidos por espectroscopía Raman se resumen en las tablas 4.2 y 4.3, junto con las figuras 4.6 y 4.7. El uso del láser de 780 nm permitió la identificación de jadeíta (Figura 4.6 a), albita (Figura 4.6 b), onfacita (Figura 4.6 c) y grosularia (Figura 4.6 d). En su mayoría, estas identificaciones se corresponden con los datos proporcionados por el equipo Delta Nu. En este caso, el microanálisis por espectroscopía Raman permitió identificar fases minerales adicionales, también identificadas con el equipo Delta Nu, aunque en ejemplares distintos: rutilo en la muestra de jade Lila (Figura 4.6 f) y analcima en el ejemplar de jade Verde menta (Figura 4.6 e).

Adicionalmente, se identificaron con certeza dos fases minerales minoritarias, no identificadas con el equipo portátil: epidota en la muestra de jade Verde jaguar (Figura 4.6 g) y pirita en la muestra de jade Verde pirita (Figura 4.6 h). Debido a la superposición de las bandas y a la similitud en los desplazamientos Raman, se identificó parcialmente moscovita en el jade Verde manzano (Figura 4.6 i). Al igual que el equipo portátil, este equipo también presentó dificultades en el análisis de las muestras de jade Negro.

Tabla 4.2 Vibraciones principales de los espectros Raman de las muestras analizadas con el láser 780 nm.

Mineral	Vibraciones principales (cm ⁻¹)	Muestras
Jadeíta*	138 w 216 w 306 w 430 m 521 m 695 vs 771 w 985 s 1035 vs 198 m 250 w 324 w 570 m 287 w 369 s	Blanco, Lila, Verde luna, Verde menta, Verde manzano, Verde jaguar, Verde claro, Verde selva y Verde clásico
Albita*	107 w 205 m 325 w 404 w 503 vs 758 m 810 m 973 w 1095 vs 156 m 248 w 479 vs 181 m 285 s	Blanco, Lila, Verde jaguar, Verde selva, Verde clásico, Verde oscuro y Verde pirita, Negro
Onfacita*	185 m 200 m 330 s 407 m 519 m 676 vs 770 w 891 w 1024 vs 215 m 368 vs 561 m	Verde jaguar, Verde claro, Verde selva, Verde clásico, Verde oscuro y Negro
Grosularia*	175 w 241 w 325 w 410 m 542 m 623 w 768 w 817 m 999 w 367 s 874 vs	Blanco
Analcima*	219 w 387 w 478 vs 659 w 1088 w 294 w	Verde menta y Verde manzano
Rutilo*	237 m 447 vs 612 vs	Lila
Epidota*	101 m 233 m 350 m 424 m 503 m 602 s 910 vs 1041 m 270 m 450 s 567 vs 687 w 981 m 1087 m	Verde jaguar
Pirita*	345 s 437 w 382 vs	Verde pirita
Moscovita*	91 s 262 s 698 vs 1120 w 185 m	Verde manzano

* Las intensidades relativas son indicadas mediante las iniciales: (vs) muy intensa, (s) intensa, (m) media, (w) débil, (v) variable; de acuerdo con la nomenclatura empleada en esta espectroscopía [80]

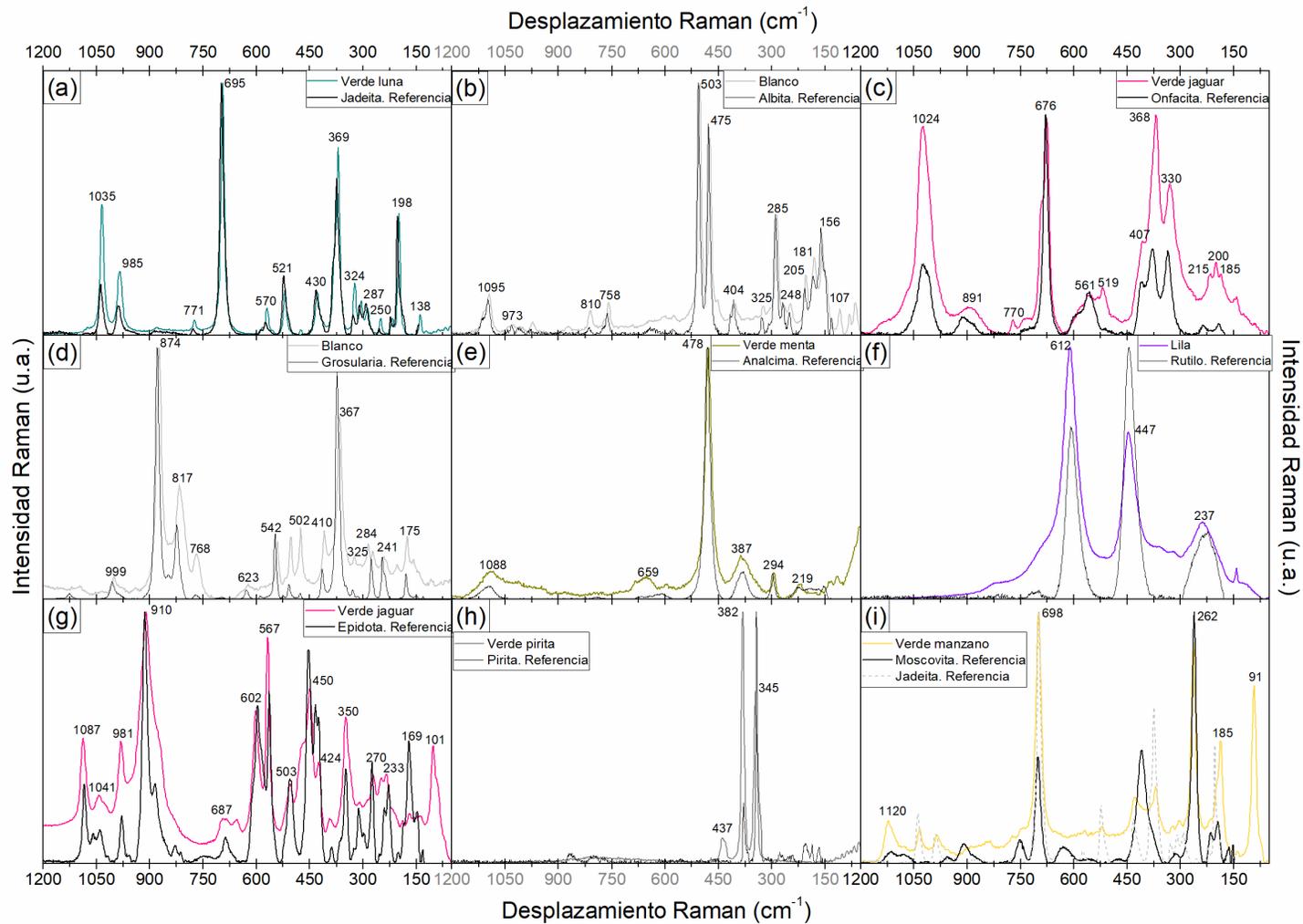


Figura 4.6 Espectros Raman normalizados con láser de 780 nm de (a) jadeíta; (b) albita; (c) onfacita; (d) grosularia; (e) analcima; (f) rutilo; (g) epidota; (h) pirita; y (i) moscovita. Los espectros se compararon con los reportados en la base de datos del proyecto RRUFF [149] y espectros reportados en la literatura de jadeíta [131, 150], onfacita [12], albita, grosularia y rutilo [150].

La identificación mineral empleando el láser de 532 nm fue mucho más reducida y específica, por tanto, utilizando esta longitud de onda sólo se identificó albíta en la muestra Verde pirita (Figura 4.7 a); jadeíta en las muestras de jade Lila, Verde clásico, Verde luna, Verde manzano, Verde menta, Verde claro y Verde oscuro (Figura 4.7 b), así como la mezcla de ambos minerales (jade Blanco, Verde jaguar y Verde selva, Figura 4.7 a). El uso de esta longitud de onda no permitió identificar otros minerales en la muestra de jade Verde pirita y no se obtuvo ningún espectro útil de la muestra de jade Negro.

Se logró una identificación equivalente entre ambos tipos de sistema y se observó que para ambas longitudes de onda, la ventaja más evidente de los equipos de laboratorio sobre los equipos portátiles es la resolución espacial, espectral y sensibilidad de los espectros Raman. Por otro lado, la accesibilidad de los sistemas portátiles permitió recabar una mayor cantidad de datos pues no requiere la movilidad de las piezas fuera de su zona de resguardo y no presentan limitantes dimensionales.

Tabla 4.3 Vibraciones principales de los espectros Raman con láser de 532 nm de las muestras analizadas.

Mineral	Vibraciones principales (cm ⁻¹)										Muestras
Jadeíta*	144 w	204w	310 w	429 m	524 m	696 vs	777 w	887 w	986 s	1036 vs	Lila, Verde clásico, Verde luna, Verde manzano, Verde menta, Verde claro, Verde oscuro
		254 w	373 s		574 m						
		287 w									
Albíta*	110 m	207 w	328 w	408 w	508 vs		763 m	816 m	973 w	1009 w	Verde pirita
		185 m	252 w		416 w	578				1030 w	
		291 s			478 vs					1095 vs	

* Las intensidades relativas son indicadas mediante las iniciales: (vs) muy intensa, (s) intensa, (m) media, (w) débil, (v) variable; de acuerdo con la nomenclatura empleada en esta espectroscopía [80]

4.1.1 Análisis semi-cuantitativo por espectroscopía Raman

Se empleó el método de análisis semi-cuantitativo de Smith para los datos obtenidos con el láser de 780 nm. El propósito fue utilizar estos datos para agrupar a las piezas siguiendo lo propuesto por Mei *et al.* y Gendron *et al.* [12, 145], y comparar los resultados con los obtenidos con el equipo portátil Delta Nu. Para este estudio no se incluyen los datos de las muestras de jade Blanco y Verde pirita. En la primera los espectros están mezclados con señales de otros minerales; mientras que en la segunda no se identificó ningún espectro que correspondiese a jadeíta y/u onfacita.

A diferencia del análisis realizado en el Capítulo 3, el análisis semi-cuantitativo con el equipo de Thermo Scientific™ clasifica a la mayoría de las muestras como onfacita (Tabla 4.4), a excepción de las muestras de jade Lila y Verde luna, las cuales se encuentran en el rango de la jadeíta. El número de regiones identificadas como jadeíta/onfacita fue menor que en el estudio con equipos portátiles debido a que la cantidad de zonas de análisis fue más reducida. Asimismo, al tratarse de un número menor de análisis, se subraya el carácter puntual de este estudio pues, en aquellas muestras donde se identificó más de una región como jadeíta/onfacita los valores se encontraban en un rango tan amplio (mol %Jd = 30 – 86) que incluían ambas clasificaciones, tal es el caso de la muestra de jade Verde claro (Véase Tabla 4.4).

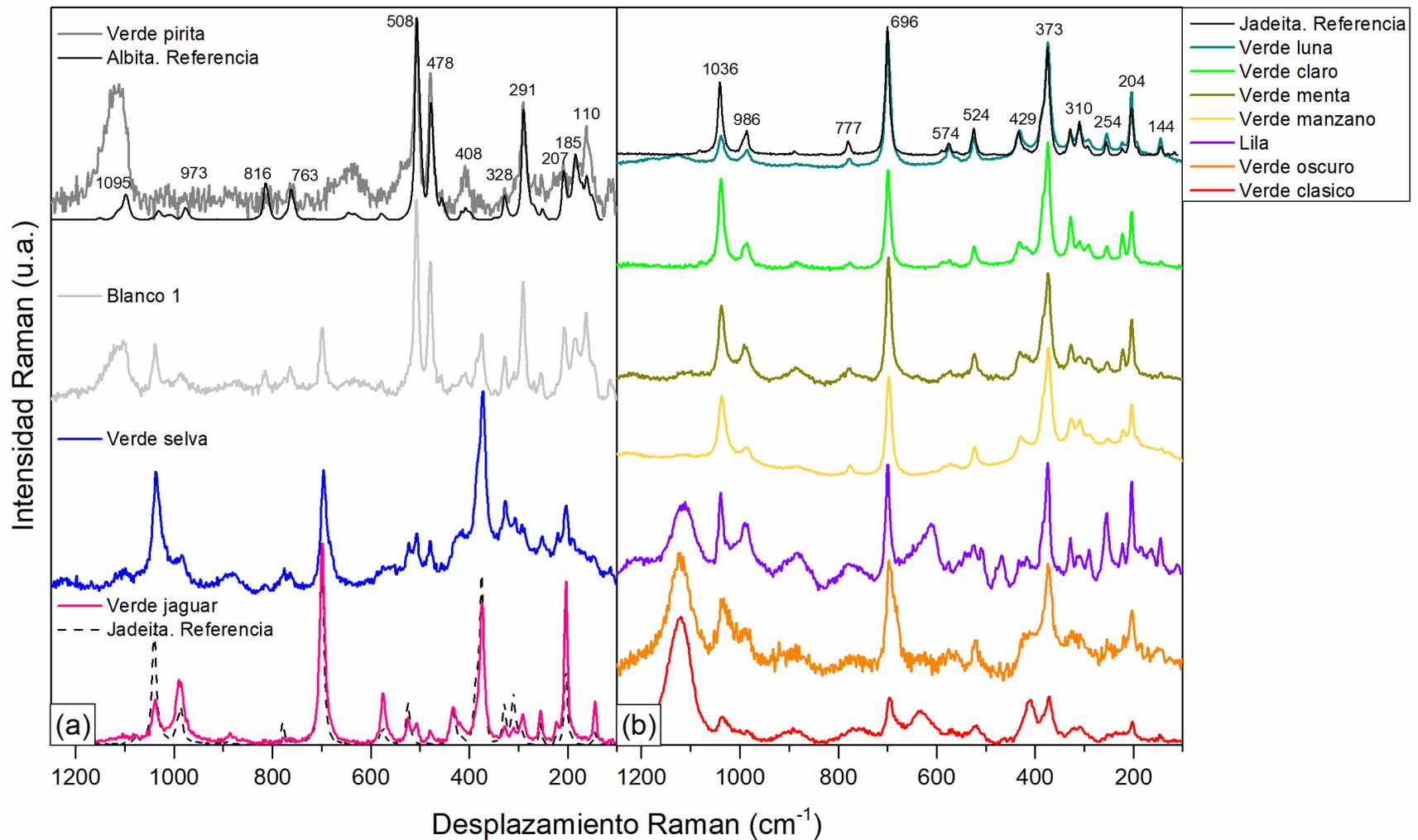


Figura 4.7 Espectros Raman normalizados con láser de 532 nm de (a) albita; y (b) jadeita. Los espectros se compararon con los reportados en la base de datos del proyecto RRUFF [149].

Tabla 4.4 Valores promedio de los desplazamientos Raman característicos de la jadeíta/onfacita

Muestra	Lila	Verde luna	Verde menta	Verde manzano	Verde jaguar	Verde claro	Verde selva	Verde clásico	Verde oscuro	Negro
<i>a, e</i>	202 s	197 s 0.41	199 s	198 s 0	197 s 1.34	201 s 3.62	197 s	196 s 1.00	196 s	197 s
<i>a, f</i>	224 w	216 w 1.38	217 w	217 w 0.58	215 w 1.73	218 w 3.16	215 w	214 w 1.41	213 w	-
<i>a, f</i>	254 w	249 w 1.03	249 w	249 w 1.41	- -	248 w 8.84	-	245 w -	245 w	-
<i>a, g</i>	291 w	285 w 1.00	286 w	286 w 0.82	- -	288 w 3.36	284 w	287 w 2.83	283 w	-
<i>a, f</i>	308 m	303 m 1.21	304 m	304 m 0.58	- -	306 m 2.88	302 m	301 m -	301 m	-
<i>a, h</i>	328 w	321 w 1.17	322 w	322 w 0.82	329 w 0.58	326 w 4.88	320 w	325 w 7.78	328 w	333 m
<i>a, b, i</i>	374 s	367 s 0.41	369 s	368 s 0.50	367 s 1.14	370 s 2.75	367 s	366 s 0.58	366 s	372 s
<i>a, i</i>	432 w	425 w 0.52	425 w	425 w 0.50	- -	428 w 3.91	423 w	420 w -	413 w	-
<i>a, j</i>	523 m	518 m 0.55	517 m	518 m 0.50	518 m 1.00	518 m 5.33	517 m	515 m 0	514 m	-
<i>a, k</i>	574 w	569 w 0.89	569 w	569 w 1.00	564 w 2.83	569 w 4.45	-	563 w 3.54	564 w	-
<i>a</i>	-	582 w 0.84	582 w	582 w 1.15	- -	585 w 3.21	581 w	- -	-	-
<i>a, b, c, l</i>	698 vs	693 vs 0.82	693 vs	693 vs 0.82	687 vs 1.82	690 vs 9.16	692 vs	684 vs 7.23	689 vs	675 s
<i>a, m</i>	777 w	772 w 1.21	772 w	772 w 0.58	771 w -	774 w 3.42	771 w	768 w -	768 w	-
<i>a, n</i>	989 m	983 m 0.98	983 m	984 m 2.94	- -	985 m 3.56	983 m	977 m -	982 m	-
<i>a, b, o</i>	1038 s	1033 s 1.38	1033 s	1033 s 0.96	1026 s 1.82	1032 s 6.26	1033 s	1025 s 7.00	1029 s	1018 s
<i>d mol. %Jd</i>	88.00	75.00	74.68	74.74	61.49	67.50	71.43	53.72	64.68	29.28
<i>Clasificación</i>	Jd	Jd	Omp	Omp	Omp	Omp	Omp	Omp	Omp	Omp
<i>mol. %Jd_{MIN}</i>		71.43		71.97	55.77	30.35		31.30		
<i>mol. %Jd_{MAX}</i>		78.20		76.58	65.77	86.30		37.33		

a: Las intensidades relativas son indicadas mediante las iniciales: (vs) muy intensa, (s) intensa, (m) media, (w) débil, (v) variable; de acuerdo con la nomenclatura empleada en esta espectroscopía;

b: Las tres bandas más intensas de la jadeíta se indican en negritas;

c: El valor subrayado corresponde al valor de T utilizado en la fórmula de Smith, asumiendo la presencia única de la solución sólida de Jd-Di-Hd;

d: El valor mol. %Jd, resultado de sustituir los valores de T (subrayados) en la fórmula de Smith, asumiendo la presencia única de la solución sólida de Jd-Di-Hd;

e: vibraciones de inclinación de los tetraedros de SiO₄ [80, 81];

f: Na en el plano (010), acompañada de vibraciones de inclinación de los tetraedros de SiO₄ alrededor del eje c. Al también está involucrado en este desplazamiento [80, 81];

g: vibraciones de los cationes Na y Al a lo largo del eje b, acompañadas por traslaciones de las cadenas paralelas al eje a [80, 81];

h: Vibraciones de cationes a lo largo del eje b, acompañada de inclinación del tetraedro SiO₄ [80, 81];

i: Torsión de las cadenas de tetraedros alrededor de su propio eje [80, 81];

j: Vibración del catión de Al, acompañada de inclinación del tetraedro SiO₄ [80, 81];

k: Vibraciones de inclinación del tetraedro SiO₄, acompañadas de la vibración del catión de Al en el eje b [80, 81];

l: Vibración de flexión del enlace Si-O-Si [80, 81];

m: Vibraciones de flexión del enlace O-Si-O [80, 81];

n: Vibración de tensión del enlace Si-O [80, 81];

o: Vibraciones de tensión simétrica y asimétrica del enlace Si-O [80, 81].

4.2 Caracterización de la composición elemental

La caracterización elemental se realizó utilizando técnicas de haz externo (espectroscopía de emisión de rayos X inducida por partículas e ionoluminiscencia). Las concentraciones promedio de las muestras obtenidas mediante el análisis PIXE, así como su respectiva desviación estándar se sintetizaron en la Tabla 4.5. Esta técnica permite el análisis cuantitativo y, por tanto, proporciona datos sobre las concentraciones de cada elemento. De igual manera, es posible realizar un cálculo para conocer el estimado de los óxidos presentes en la muestra.

El análisis por PIXE corroboró que la mayoría de las muestras presentan concentraciones de Na, Al y Si cercanas a las estimadas para la jadeíta. Por otro lado, todas las muestras presentan contribuciones de Fe, Ca, Ti, Mn, K, Ni, y Cu, lo cual es consistente con las sustituciones químicas esperadas en este tipo de piroxeno. Se registraron contribuciones variadas de Mg, V, Cr, Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Nb y Ba, elementos también registrados en este mineral.

Al igual que en el análisis por XRF, las desviaciones estándar fueron un indicador de la heterogeneidad en la distribución de los elementos a lo largo de la superficie de la muestra. Por otro lado, las variaciones en la concentración son un indicio de la variabilidad en la composición elemental entre cada tipo de jade. Por otra parte, a excepción de los elementos ligeros (Na, Al y Mg) y de los elementos Rb, Nb y Ba, la composición elemental obtenida por PIXE y por XRF son consistentes. La ventaja de una técnica sobre la otra está en el carácter cuantitativo y en la detección de elementos ligeros del PIXE que permite correcciones de absorción de rayos X por matriz contra la portabilidad y rapidez del equipo de XRF.

Utilizando la composición promedio de las muestras y el programa PX-NOM[®], se calculó el número de iones con base en la configuración de seis oxígenos propuesta por Morimoto [49], Tabla 4.6 y Figura 4.8. Las muestras de jade Verde luna, Verde menta, Verde manzano y Verde selva se encuentran dentro de la clasificación de piroxenos sódicos con una composición principalmente de jadeíta. La muestra de jade Lila clasifica como jadeíta pero no como un piroxeno sódico. Las muestra de jade Blanco, Verde jaguar, Verde claro, Verde clásico, Verde oscuro y Negro pueden considerarse piroxenos de Ca-Na y, a excepción de la muestra de jade Negro, corresponden con la clasificación de onfacita; mientras que el jade Negro clasifica como Aegirina. Por otro lado, la muestra de jade Verde pirita no se encuentra dentro de ninguna de estas clasificaciones.

Tabla 4.5 Promedio de las concentraciones elementales (wt%) obtenidas por PIXE. La incertidumbre promedio para elementos mayores es de 15% de la medición, mientras que para elementos menores y trazas es del 10% de la medida

Muestra	Na ₂ O %	MgO %	Al ₂ O ₃ %	SiO ₂ %	CaO %	Fe ₂ O ₃ %	TiO ₂ %	K ₂ O ppm	V ₂ O ₅ ppm	Cr ₂ O ₃ ppm	MnO ₂ ppm	NiO ppm	CuO ppm	ZnO ppm	Ga ₂ O ₃ ppm	Rb ₂ O ppm	SrO ppm	Y ₂ O ₃ ppm	ZrO ppm	Nb ₂ O ₅ ppm	BaO ppm	
Blanco	7.8	1.79	24.3	56.5	8.6	0.2	0.51	1436	-	25	12	105	13	3	12	4	273	-	114	12	12	316
Desv. Est.	2.4	2.41	3.1	5.3	5.5	0.3	0.80	872	-	46	32	152	11	6	8	7	120	-	59	21	21	540
Lila	12.7	-	25.7	60.4	0.8	0.3	0.015	137	-	15	68	3	6	2	15	5	2	6	11	5	5	-
Desv. Est.	1.6	-	0.3	1.2	0.2	0.1	0.014	130	-	35	41	6	9	4	6	8	4	13	16	12	12	-
Verde luna	11.1	0.64	24.7	59.3	2.8	-	1.01	3411	-	-	9	3	3	-	9	2	192	82	273	3	3	288
Desv. Est.	2.3	1.06	1.8	4.3	3.2	-	1.02	5224	-	-	26	6	4	-	4	5	128	247	212	10	10	442
Verde menta	11.0	0.33	24.9	62.0	0.9	0.7	0.010	1449	-	-	85	11	8	16	11	-	7	-	-	3	3	162
Desv. Est.	1.2	0.66	1.7	3.3	0.3	0.4	0.012	1387	-	-	61	9	3	9	8	-	11	-	-	5	5	324
Verde manzano	11.9	0.80	23.8	58.9	1.5	1.6	1.43	507	-	10	211	29	8	2	23	6	9	6	116	28	28	188
Desv. Est.	0.8	0.77	0.7	2.5	0.1	0.1	2.96	585	-	26	73	8	6	3	3	7	9	10	46	40	40	324
Verde jaguar	10.3	2.54	19.8	59.3	4.4	3.3	0.18	480	16	58	363	64	19	32	14	2	83	-	20	3	3	89
Desv. Est.	1.0	1.28	1.4	4.2	2.0	1.7	0.09	156	39	48	195	34	7	17	6	5	53	-	22	8	8	219
Verde claro	10.2	4.14	18.5	57.1	6.6	3.1	0.07	270	-	53	956	51	11	133	20	2	53	-	26	4	4	76
Desv. Est.	3.4	2.53	5.0	1.9	4.6	1.7	0.05	156	-	48	195	34	7	17	6	5	53	-	22	8	8	219
Verde selva	9.6	1.85	23.5	59.1	2.9	2.7	0.11	558	15	9	445	45	12	51	16	-	236	2	189	3	3	100
Desv. Est.	2.8	1.02	2.8	3.3	0.5	1.1	0.05	589	38	22	178	22	3	31	9	-	224	4	160	8	8	245
Verde clásico	9.8	2.16	20.9	59.4	3.9	3.4	0.27	473	48	30	324	104	14	44	26	-	17	7	98	-	-	-
Desv. Est.	1.5	1.37	1.8	1.9	1.3	1.0	0.15	383	66	43	145	58	3	23	8	-	11	11	78	-	-	-
Verde oscuro	10.4	2.86	20.6	58.2	4.3	3.4	0.23	371	60	7	373	73	23	39	15	-	21	2	106	-	-	147
Desv. Est.	1.1	0.63	1.1	1.7	0.9	0.7	0.20	482	57	19	146	22	7	16	7	-	12	5	100	-	-	271
Verde pirita	6.5	1.97	18.0	60.4	4.4	7.4	0.60	1051	140	74	2927	182	75	189	20	22	31	52	224	-	-	-
Desv. Est.	3.7	1.31	0.8	3.6	1.2	0.3	0.41	235	142	105	613	86	69	51	4	11	24	27	51	-	-	-
Negro	10.2	3.38	15.6	47.7	7.2	14.3	1.01	1692	338	-	1565	236	51	146	24	28	233	6	53	7	7	214
Desv. Est.	6.7	2.31	0.8	3.6	0.6	0.7	0.27	1165	233	-	219	31	10	11	6	25	32	12	36	15	15	428

Tabla 4.6 Número de iones con base en la configuración de seis oxígenos de acuerdo con Morimoto [49] y calculada utilizando el programa PX-NOM. Las abreviación Q corresponde al grupo compuesto por enstatita-fellosilita -wollastonita (En, Fs, Wo), Aeg – aegirina, Jd – jadeíta

	Blanco	Lila	Verde luna	Verde menta	Verde manzano	Verde jaguar	Verde claro	Verde selva	Verde clásico	Verde oscuro	Verde pirita	Negro
Si	1.999	2.074	2.062	2.159	2.042	2.078	1.987	2.076	2.093	2.033	2.217	1.707
Ti	0.014	0	0.026	0	0.037	0.005	0.002	0.003	0.007	0.006	0.017	0.027
Al (T)	0.001	0	0	0	0	0	0.013	0	0	0	0	0.293
Al (M1)	1.011	1.04	1.011	1.021	973	0.819	0.748	0.975	0.868	0.848	0.776	0.364
Fe ³⁺ (T)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Fe ³⁺ (M1)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.45
Fe ²⁺	0.007	0.008	0.001	0.019	0.046	0.097	0.091	0.08	0.101	0.099	0.228	
Mn	0	0	0	0	0.001	0.002	0.004	0.002	0.002	0.002	0.015	0.008
Mg	0.094		0.033	0.017	0.041	0.133	0.215	0.097	0.113	0.149	0.108	0.18
Ca	0.326	0.031	0.103	0.034	0.057	0.163	0.248	0.109	0.146	0.16	0.172	0.274
K	0.008	0.001	0.018	0.008	0.003	0.003	0.001	0.003	0.003	0.002	0.006	0.009
Na	0.539	0.846	0.746	0.742	0.801	0.7	0.69	0.654	0.666	0.701	0.46	0.709
Zn	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.001	0.001
Ni	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.001	0.001
Cr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Total	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Piroxeno	Ca-Na	Na	Na	Na	Na	Ca-Na	Ca-Na	Na	Ca-Na	Ca-Na	Otro	Ca-Na
J	1.077	1.692	1.491	1.483	1.601	1.401	1.38	1.307	1.333	1.403	0.92	1.419
Q	0.428	0.039	0.137	0.07	0.143	0.393	0.554	0.286	0.361	0.408	0.508	0.454
Jadeíta	71.55	97.77	91.59	95.5	91.78	78.09	71.37	82.04	78.71	77.48	-	33.87
Aegirina	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-	41.88
Ca-Mg-Fe	28.45	2.23	8.41	4.5	8.22	21.91	28.63	17.96	21.29	22.52	-	24.25
Q-Jd-Aeg	Otro	Jd	Jd	Jd	Jd	Otro	Otro	Jd	Otro	Otro	Otro	Otro

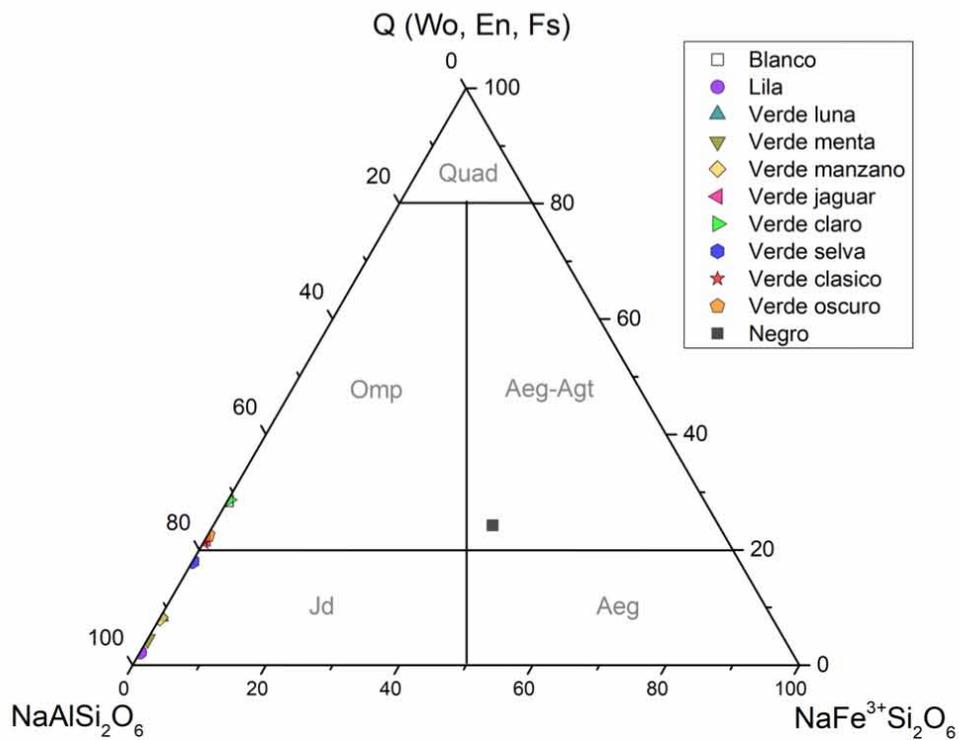
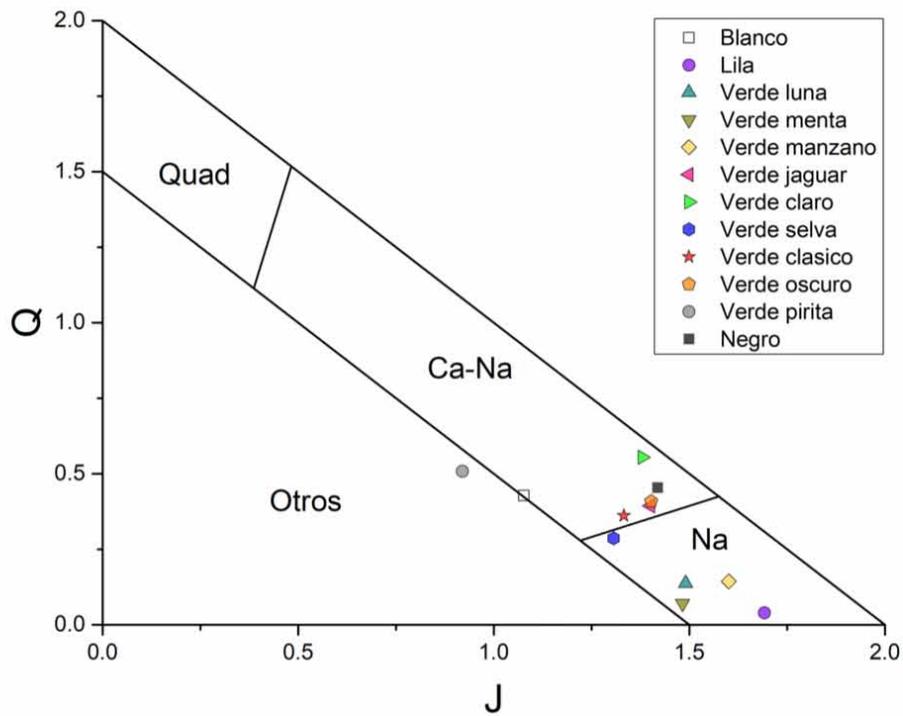


Figura 4.8 Diagramas Q-J y Q-Jd-Aeg calculados utilizando el programa PX-NOM y los valores promedio de las concentraciones obtenidas por PIXE. Las abreviación Q corresponde al grupo compuesto por enstatita-fellosilita -wollastonita (En, Fs, Wo), Aeg – aegirina, Jd – jadeíta.

En lo referente al análisis por ionoluminiscencia, todas las muestras, a excepción del jade Negro, presentaron una emisión característica. Las muestras Verde luna, Verde menta, Verde manzano, Verde jaguar, Verde claro, Verde selva, Verde clásico y Verde oscuro presentaron tres emisiones características de la jadeíta (345, 549 y 694 nm, Figura 4.9 a). La primera banda, 345 nm, corresponde al ultravioleta y de acuerdo con trabajos previos corresponde a impurezas de Ce^{3+} presentes en el material; mientras que emisión verde en 549 nm, es asociada con impurezas de Mn^{2+} , aunque es más común encontrarla reportada alrededor de 560 nm. Estos estudios, asocian la banda de 694 nm con emisión roja, también recorrida, a impurezas de Al^{3+} , Ti^{4+} y Ca^{2+} , o bien, a la presencia de magnesio. Las variaciones observadas en estas muestras pueden ser resultado de los procesos de cristalización en la roca.

Las muestras de jade Verde menta, Verde manzano y Verde claro no presentan variaciones en su espectro de emisión al irradiar diferentes zonas de la muestra. Por otro lado, las muestras Verde luna, Verde jaguar, Verde selva, Verde clásico y Verde oscuro exhibieron variaciones en las intensidades de las bandas 345, 549 y 694 nm (Figura 4.9 a y b).

La muestra de jade Blanco presentó emisiones en el ultravioleta (345 nm) y una emisión en 485 nm, este espectro también se identificó en las muestras de jade Lila, y Verde luna, esta última está mezclada con el espectro de jadeíta descrito con anterioridad (Figura 4.9 c). Las muestras de jade Blanco y Lila tienen emisiones características en el ultravioleta (340 nm) y en 587 nm, emisión asociada con la presencia de Mn^{2+} (Figura 4.9 d). La muestra de jade Blanco exhibe también emisiones 494 y 527 nm.

La muestra Verde pirita es la única con un espectro diferente del resto de las muestras verde con emisiones máximas en 718 nm y en 765 nm (Figura 4.9 e). Por su parte, la muestra de jade Verde jaguar presentó un espectro con varias contribuciones 276, 537, 590, 634, 706 y 765 nm, ninguna de las cuales pudo ser asignada con certeza.

Los análisis de ionoluminiscencia se compararon con los resultados de la caracterización por PIXE; sin embargo, no fue posible establecer una correspondencia única con las bandas observadas en ionoluminiscencia y la composición elemental de las muestras. Estos resultados fueron comparados con escasos y dispares artículos donde se reporta la luminiscencia de la jadeíta hacen innegable la necesidad de una investigación más a fondo en este tema. Una dificultad intrínseca es que la detección por PIXE o XRF no tiene límites de detección suficientemente altos para detectar algunas de las impurezas responsables de las emisiones luminiscentes observadas.

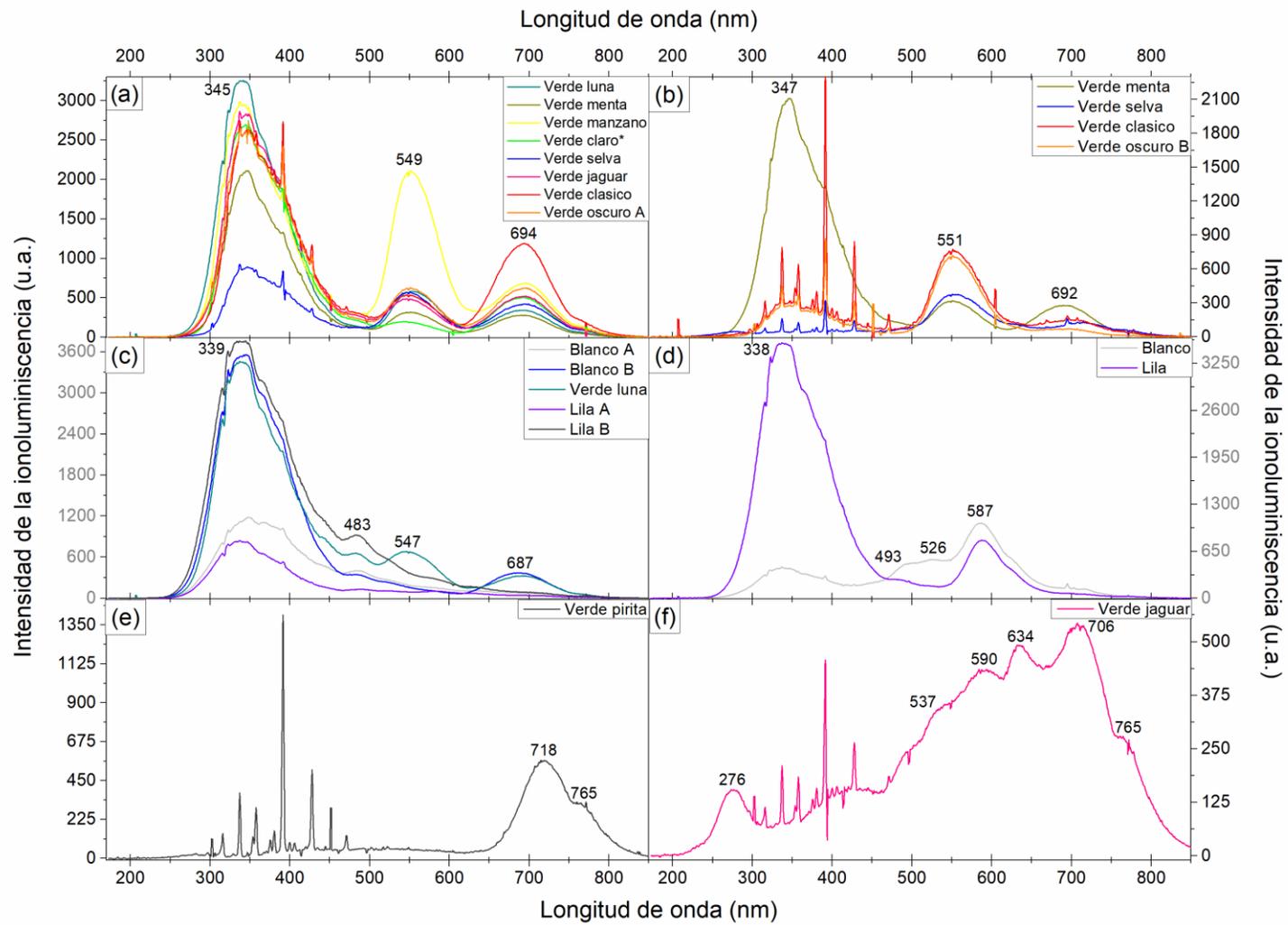


Figura 4.9 Espectros ionoluminiscencia de los distintos tonos de jade. En ellos se pueden apreciar las distintas emisiones correspondientes ya sea a minerales o elementos específicos.

Comentarios finales del Capítulo 4

Los métodos analíticos de laboratorio proporcionaron información de la composición mineral y elemental con mayor precisión que los equipos portátiles. A pesar de ello, la identificación mineral por espectroscopía infrarroja se vio limitada por el intervalo de análisis del equipo, lo cual imposibilitó la identificación certera de varios minerales debido a las semejanzas en su espectro infrarrojo en la región de $900 - 3700 \text{ cm}^{-1}$. Aunado a ello, se hizo evidente la complejidad para procesar la cantidad de datos obtenida con el equipo y establecer una correlación entre las imágenes de microscopio, las imágenes infrarrojas y los espectros obtenidos.

Por otro lado, se logró una identificación mineral satisfactoria por micro-espectroscopía Raman. Pese a que la cantidad de análisis fue reducida, se identificaron la mayoría de los espectros Raman. Ambas longitudes de onda presentaron resultados similares. Al efectuarse una mayor cantidad de análisis con el espectrómetro con láser de 780 nm, se identificó un número mayor de fases minerales. Sin embargo, se atribuyen estas diferencias a la cantidad de regiones analizadas y a la resolución espacial, y no a la eficiencia de una u otra longitud de onda de láser.

Los análisis PIXE dieron información cuantitativa sobre los elementos presentes en las muestras, permitiendo su comparación con los datos reportados para los minerales de interés. Debido a las bajas concentraciones de sodio y a la menor eficiencia del sistema para su detección no se incluyó este elemento. Las concentraciones obtenidas de estos minerales son muy similares a las reportadas en otros trabajos. Las concentraciones obtenidas permitieron realizar una asignación parcial de las muestras dentro de los diagramas de piroxenos propuestos por Morimoto [49]. La composición elemental obtenida por este método no logró relacionarse con la ionoluminiscencia, en parte debido a la escasez y disparidad de los artículos donde se reporta este fenómeno, por tanto, se considera pertinente proponer investigaciones futuras en este tema.

Los resultados de este apartado sugieren que PIXE es una de las técnicas de laboratorio de mayor utilidad en el estudio de minerales de interés arqueológico pues provee datos cuantitativos a través de un método no destructivo y no invasivo. De igual manera, la identificación mineral por micro-espectroscopía Raman fue satisfactoria y no se descarta su implementación en el estudio de minerales de interés arqueológico. Por otro lado, la investigación evidenció que se requiere un trabajo adicional para hacer más eficiente la adquisición y procesamiento de los datos de micro-espectroscopía infrarroja de reflexión, así como el análisis de sus resultados.

Capítulo 5. Caracterización por técnicas invasivas de laboratorio

El capítulo a continuación resume los resultados de la caracterización de láminas delgadas de cada tono de jade a través de petrografía y SEM-EDS. Los datos adquiridos durante el desarrollo de este capítulo se utilizaron como medio de verificación de las técnicas implementadas en los capítulos anteriores. El uso de métodos invasivos debe ser la última fase de cualquier investigación sobre los materiales que componen el patrimonio cultural e implementarse en la menor cantidad de objetos posible. Si la clasificación mediante técnicas no invasivas y no destructivas fue adecuada, el uso de estos métodos permite la identificación completa de una colección asegurando la integridad de la mayoría de las piezas.

5.1 Petrografía y espectrometría por dispersión de energías de rayos X acoplada a un microscopio electrónico de barrido

Los estudios de petrografía se efectuaron en láminas delgadas con un grosor de 60 μm . Dado que para este estudio, usualmente, se emplean láminas delgadas con 30 μm de grosor, las respuestas cromáticas de estas muestras no es precisa si se compara con la tabla de birrefringencia de Michel-Lévy. Las descripciones petrográficas se agruparon de acuerdo a la similitud visual a escala milimétrica, la cual corresponde también al contenido mineral.

Las concentraciones determinadas para cada lámina delgada se detallan en la Tabla 5.1. Los resultados petrográficos no se ligan a procesos metamórficos puntuales ni a cuestiones geológicas debido a la descontextualización de las muestras. La petrografía delimitó doce minerales con base en las propiedades ópticas y morfológicas (Figura 5.1): albita (Alb), actinolita (Act), analcima (Anl), clorita (Chl), calcopirita (Cpy), jadeíta (Jd), lawsonita (Lws), onfacita (Omp), fengita (Ph), pirita (Py), titanita (Ttn) y zirconio (Zrn). Algunos cristales, apenas visibles con los objetivos de mayor aumento, no fueron de fácil caracterización e incluso muchos no pudieron ser delimitados por esta técnica.

De acuerdo con los cambios texturales en las muestras fue posible inferir variaciones en el contenido mineral, es por ello que la petrografía fue complementada con SEM-EDS (Figura 5.2). Esta técnica fortaleció algunas de las identificaciones de minerales hechas por petrografía (Ab, Anl, Jd, Kml, Omp, Ttn, Zrn) e identificó otros 17 minerales: apatito (Ap), bytownita (Byt), clinocloro (Clc), celsiana (Cls), grosularia (Grs), kumdykolita (Kml), labradorita (Lab), lingunita (Lin), monacita (Mon), nefelina (Nph), nyboita (Nyb), pumpellyita (Pmp), rutilo (Rt), taramita (Tmt) and zoisita (Zo).

Se utilizó el programa PX-NOM para estimar el número de iones con base en la configuración de seis oxígenos propuesta por Morimoto [49] usando el valor promedio de las concentraciones obtenidas mediante EDS en las zonas identificadas como jadeíta/onfacita (Tabla 5.2). Las regiones identificadas por SEM-EDS como jadeíta en las muestras de jade Blanco, Lila, Verde luna, Verde menta, Verde manzano, Verde jaguar, Verde claro, Verde selva, Verde clásico, Verde oscuro y Negro corresponden a esta misma clasificación en la nomenclatura de Morimoto; mientras que aquellas regiones identificadas como onfacita en las muestras de jade Verde jaguar, Verde claro, Verde clásico y Verde pirita corresponden a piroxenos de Ca-Na del tipo onfacita (Figura 5.3). Algunas regiones de la muestra de jade Verde pirita fueron identificadas como Aegirina-Augita.

Tabla 5.1 Porcentaje mineral medido por petrografía y, en casos específicos, por SEM-EDS

Muestra	Ab	Act	Anl	Ap	Byt	Chl	Clc	Cls	Cpy	Grs	Jd	Kml	Lab	Lin	Lws	Mon	Nph	Nyb	Omp	Pmp	Py	Ph	Rt	Ttn	Tmt	Zrn	Zo
Blanco	73				3		0.5			12	9									0.5				1.5		0.5	
Lila	3			1						5	79				3		2					6	1	0.5		0.5	
Verde luna			2								98																
Verde menta	13	R					0.5			81	1		1.5											3			
Verde manzano	12										84	2				1							1			0.5	
Verde jaguar	ID		7		2	5					69								15					1.5		0.5	
Verde claro	R										75								14.4					1.1		0.6	9
Verde selva	8				5						80									1.5				1	4	0.5	
Verde clásico	10	R									63								17.3					2	7.1		
Verde oscuro	8	P									71	3						5.5						7	5	0.5	
Verde pirita	8								1										3		6			1	81	0.5	
Negro	6	P									10								7					8	68	1	

Abreviaciones minerales: Ab–albita, Act–actinolita, Anl–analcima, Ap–apatito, Byt–bytownita, Chl–clorita, Clc–Clinocloro, Cls–celsian, Cpy–calcopirita, Grs–grossular, Jd–jadeita, Kml–Kumdykolita, Lab–labradorita, Lin–lingunita, Lws–lawsonita, Mon–monazita, Nyb–nyboita, Omp–onfacita, Pmp–pumpellyta, Py–pirita, Ph–fengita, Rt–rutilo, Ttn–Titanita, Tmt–Taramita, Zrn–zirconio, Zo–zoisita. ID = minerales identificados por infrarrojos y espectroscopías Raman. R = minerales identificados por espectroscopía Raman. P = minerales identificados por petrografía, pero no fue posible un análisis cuantitativo. Los elementos minerales cuyo porcentaje están resaltados en rojo fueron identificados únicamente por SEM-EDS.

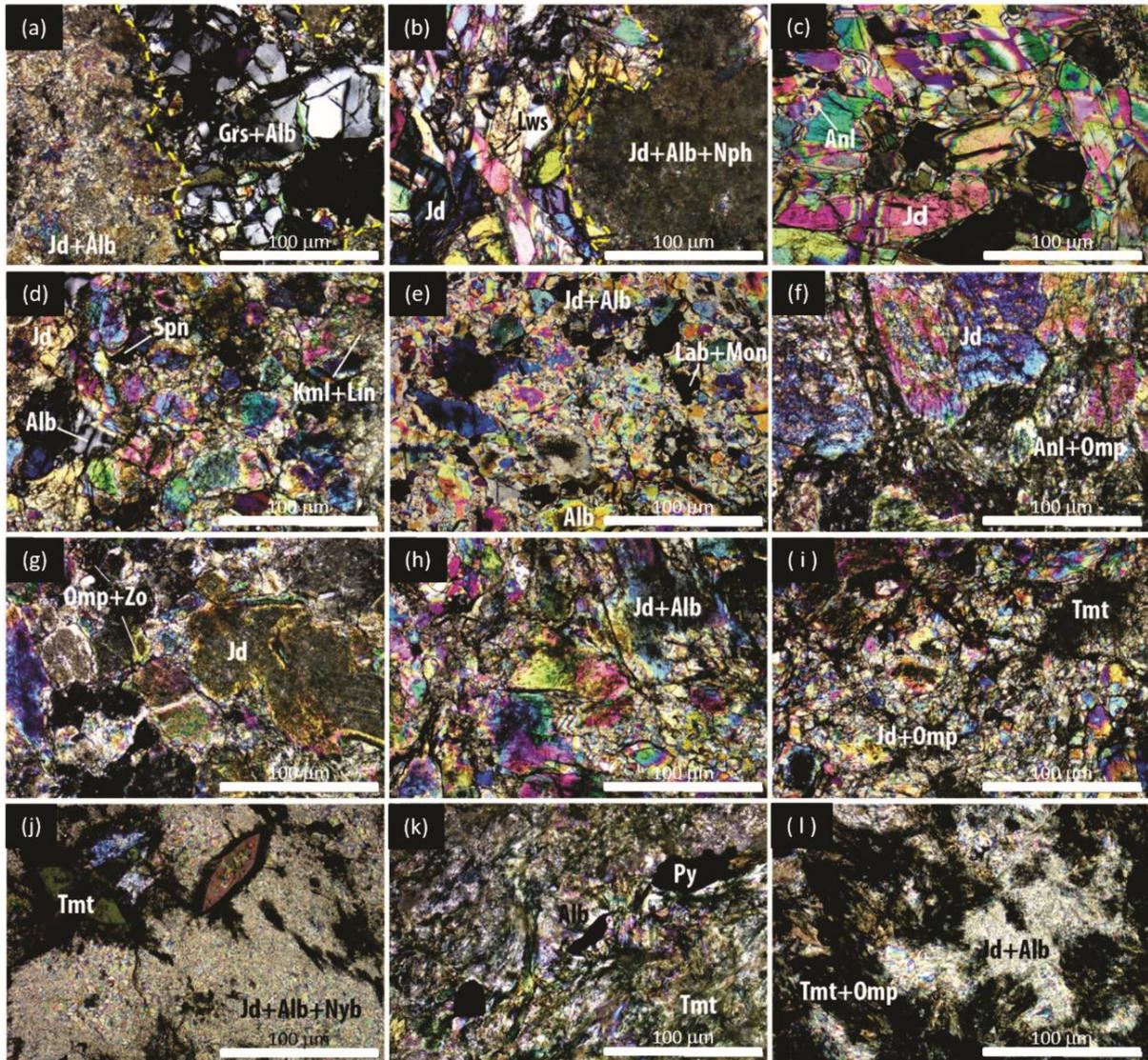


Figura 5.1 Imágenes de petrografía de las muestras: (a) Blanco, (b) Lila, (c) Verde luna, (d) Verde menta, (e) Verde manzano, (f) Verde jaguar, (g) Verde claro, (h) Verde selva, (i) Verde clásico, (j) Verde oscuro, (k) Verde pirita, (l) Negro. Abreviaciones minerales: Alb – albita, Anl – analcima, Grs – grosularia, Jd – jadeíta, Kml – kumdykolita, Lab – labradorita, Lin – lingunita, Lws – lawsonita, Mon – monacita, Nyb – nyboita, Omp – onfacita, Py– pirita, Tmt – taramita, Zo – zoisita.

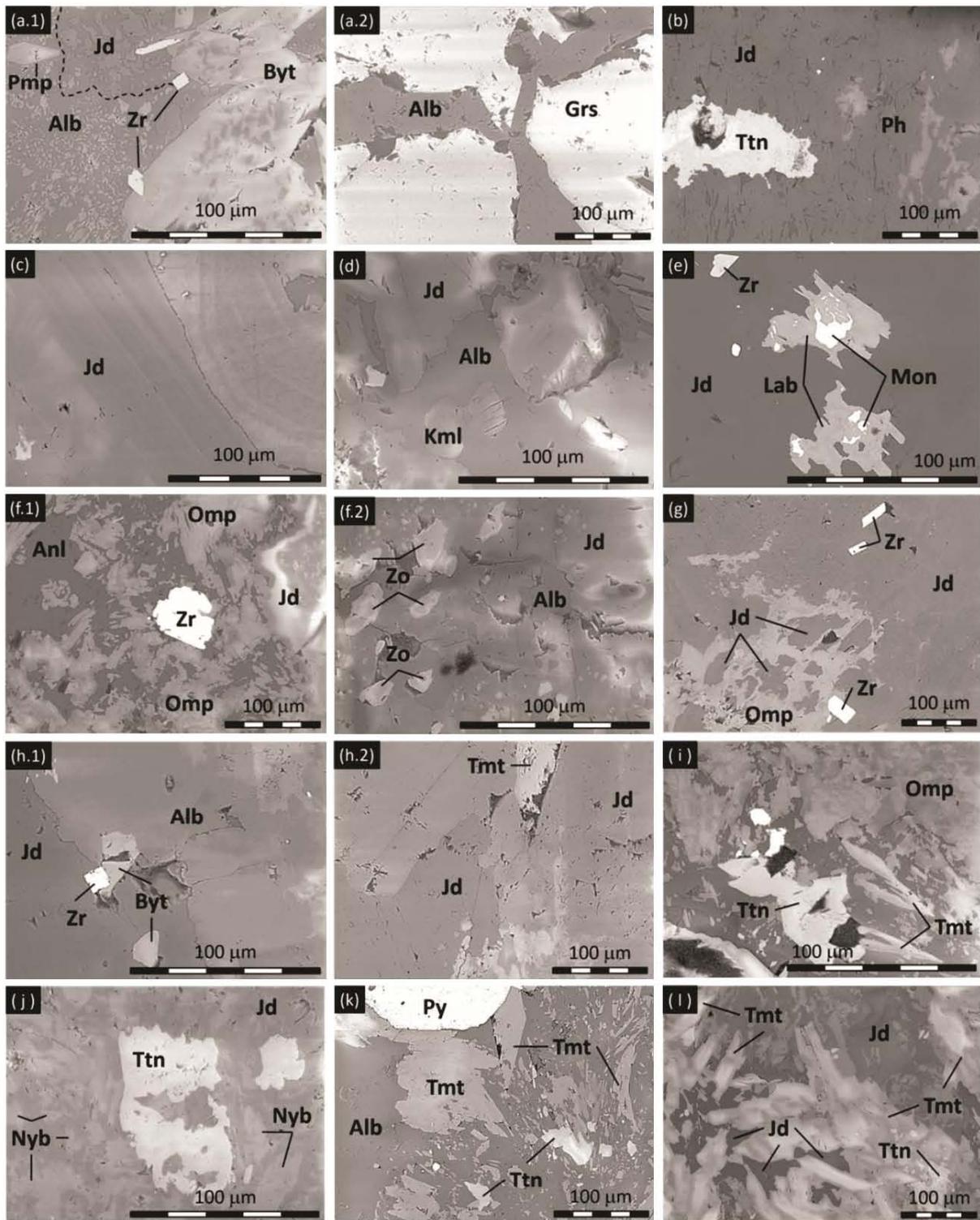


Figura 5.2 Imágenes de SEM-EDS de las muestras: (a.1, a.2) Blanco, (b) Lila, (c) Verde luna, (d) Verde menta, (e) Verde manzano, (f.1, f.2) Verde jaguar, (g) Verde claro, (h.1, h.2) Verde selva, (i) Verde clásico, (j) Verde oscuro, (k) Verde pirita, (l) Negro. Abreviaciones minerales: Alb – albita, Anl – analcima, Byt – bytownita, Grs – grosularia, Jd – jadeita, Kml – kumdykolita, Lab – labradorita, Mon – monacita, Nyb – nyboita, Omp – onfacita, Pmp – pumpellyita, Py – pirita, Ttn – titanita, Tmt – taramita, Zrn – zirconio, Zo – zoisita.

Tabla 5.2 Número de iones con base en la configuración de seis oxígenos de acuerdo con Morimoto [49] y calculada utilizando el programa PX-NOM utilizando los datos obtenidos por SEM-EDS. Las abreviación Q corresponde al grupo compuesto por enstatita-fellosilita -wollastonita (En, Fs, Wo), Aeg – aegirina, Jd – jadeíta.

	Blanco	Lila	Verde luna	Verde menta	Verde manzano	Verde jaguar		Verde claro		Verde selva	Verde clásico		Verde oscuro		Verde piritita		Negro
SEM-EDS	Jd	Jd	Jd	Jd	Jd	Jd	Omp	Jd	Omp	Jd	Jd	Omp	Jd	Omp			Jd
Si	2.08	2.06	1.947	1.932	1.952	1.964	1.945	2.015	1.946	2.01	1.965	1.907	1.922	2.037	1.565		2.045
Ti	0	0.016	0	0	0.004	0.006	0.005	0	0	0.001	0.008	0.012	0.002	0	0		0.006
Al (T)	0	0	0.053	0.068	0.048	0.036	0.055	0	0.054	0	0.035	0.093	0.078	0	0.435		0
Al (M1)	0.921	0.965	0.914	0.884	0.869	0.819	0.408	0.945	0.495	0.888	0.815	0.422	0.756	0.223	0.141		0.819
Fe3+ (T)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		0
Fe3+ (M1)	0	0	0.003	0.021	0.039	0.056	0.175	0	0.138	0.041	0.069	0.123	0.071	0.058	0.65		0
Fe2+	0	0.007	0	0	0	0	0	0.023	0.01	0	0	0	0	0.249	0		0.108
Mn	0	0	0	0	0	0	0	0	0.004	0.003	0	0.028	0.001	0	0.036		0.001
Mg	0.024	0.013	0.33	0.051	0.06	0.072	0.359	0.026	0.318	0.049	0.089	0.363	0.109	0.507	0.441		0.076
Ca	0.055	0.019	0.026	0.053	0.048	0.098	0.492	0.029	0.455	0.056	0.097	0.423	0.116	0.572	0.31		0.078
K	0	0.009	0	0	0.001	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.014		0
Na	0.92	0.911	1.024	0.991	0.979	0.95	0.565	0.961	0.58	0.952	0.923	0.631	0.946	0.355	0.448		0.866
Zn	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		0
Ni	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		0
Cr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		0
Total	4	4	4	4	4	4	4.003	4	4	4	4.001	4.003	4.002	4	4.041		4
Piroxeno	Na	Na	Na	Na	Na	Na	Ca-Na	Na	Ca-Na	Na	Na	Ca-Na	Na	Ca-Na	Ca-Na	Ca-Na	Na
J	1.84	1.821	2.048	1.982	1.957	1.9	1.129	1.923	1.16	1.904	1.846	1.262	1.891	0.709	0.896		1.732
Q	0.079	0.038	0.059	0.104	0.108	0.17	0.851	0.078	0.783	0.105	0.186	0.787	0.225	1.328	0.751		0.262
Jadeíta	95.89	97.95	96.89	92.78	90.67	85.88	39.91	96.09	46.66	90.58	83.73	47.67	81.67	27.59	9.7		86.86
Aegirina	0	0	0.32	2.22	4.09	5.9	17.11	0	13.05	4.2	7.1	13.94	7.71	7.23	44.69		0
Ca-Mg-Fe	4.11	2.05	2.79	5	5.24	8.22	42.97	3.91	40.29	5.23	9.17	38.39	10.61	65.18	45.61		13.14
Q-Jd-Aeg	Jd	Jd	Jd	Jd	Jd	Jd	Otro	Jd	Otro	Jd	Jd	Otro	Jd	Omp	Aeg-Aug		Jd

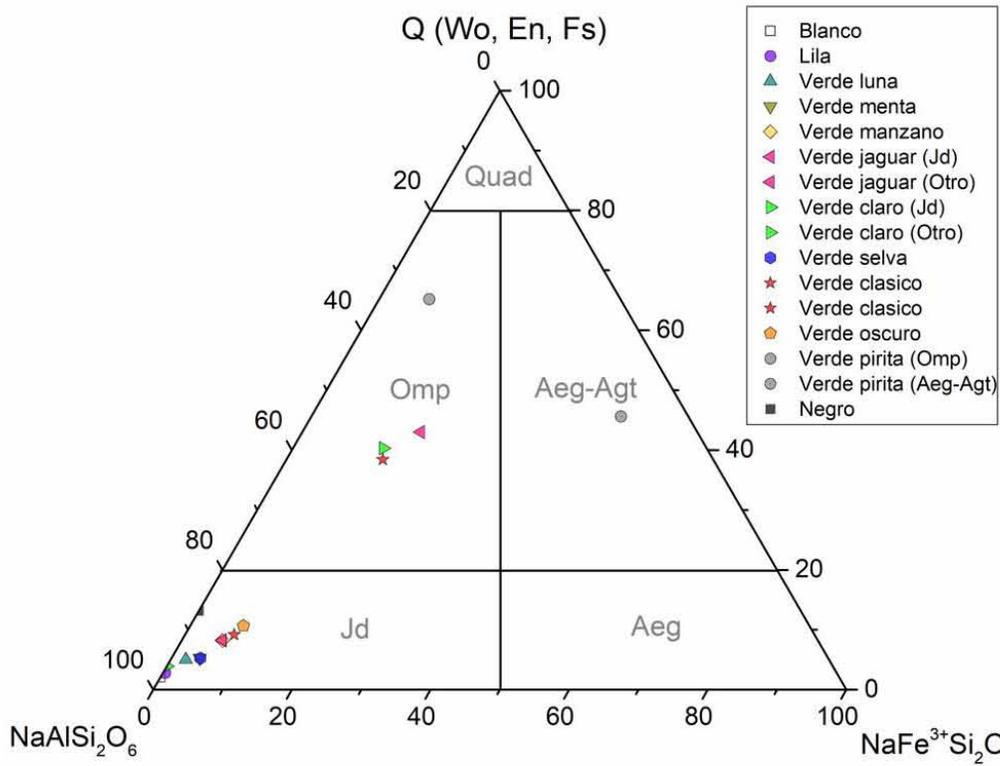
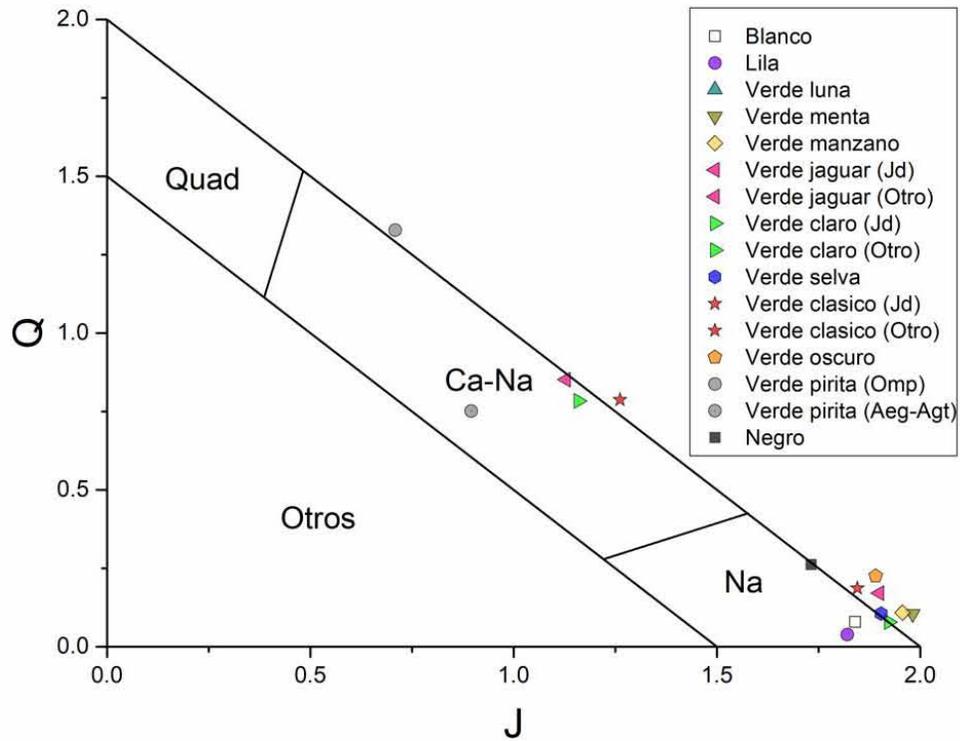


Figura 5.3 Diagramas Q-J y Q-Jd-Aeg calculados utilizando el programa PX-NOM y los valores obtenidos por SEM-EDS. Las abreviación Q corresponde al grupo compuesto por enstatita-fellosilita -wollastonita (En, Fs, Wo), Aeg – aegirina, Jd – jadeita.

El uso combinado de ambas técnicas sugirió la agrupación de las muestras de jade en función de su similitud mineralógica. Esta propuesta se detalla en la Tabla 5.3, junto con algunas propiedades texturales de las muestras. A continuación se describen con mayor detalle algunas de las características propias de cada uno de estos grupos.

Tabla 5.3 Identificación por petrografía y SEM-EDS. Grupo 1 (GP1): Blanco y Lila; Grupo 2 (GP2): Verde luna; Grupo 3 (GP3): Verde menta; Grupo 4 (GP4): Verde manzano; Grupo 5 (GP5): Verde jaguar y Verde claro; Grupo 6 (GP6): Verde selva y Verde clásico; Grupo 7 (GP7): Verde oscuro; Grupo 8 (GP8): Verde pirita y Negro.

Grupo	Muestra	Foliación	Textura	Tamaño de cristal	Mineralogía
GR01	Blanco	-	Granoblástica intercalada con venas superpuestas	Fino	Ab, Grs, Jd, Byt, Ttn, Clc, Pmp, Zrn
	Lila	-	Granoblástica intercalada con venas superpuestas	Fino	Jd, Ph, Grs, Ab, Lws, Nph, Ap, Rt, Ttn, Zrn
GR02	Verde luna	-	Granoblástica decusada	Medio	Jd, Anl
GR03	Verde menta	-	Granoblástica ameboide	Fino	Jd, Ab, Ttn, Lin, Kml, Cls
GR04	Verde manzano	✓	Granoblástica poligonal	Fino	Jd, Ab, Lab, Mon, Rt, Zrn
GR05	Verde jaguar	✓	Granoblástica decusada	Medio	Jd, Omp, Anl, Chl, Byt, Ttn, Zrn, Ab
	Verde claro	✓	Granoblástica decusada	Fino	Jd, Omp, Zo, Ttn, Zrn
GR06	Verde selva	-	Granoblástica ameboide	Fino	Jd, Ab, Byt, Tmt, Pmp, Ttn, Zrn
	Verde clásico	-	Granoblástica ameboide	Fino	Jd, Omp, Ab, Tmt, Ttn
GR07	Verde oscuro	-	Porfiroclástica	Muy fino	Ab, Jd, Ttn, Nyb, Tmt, Kml, Zrn, Act
GR08	Verde pirita	✓	Granoblástica decusada	Muy fino-fino	Tmt, Ab, Py, Omp, Cpy, Ttn, Zrn
	Negro	✓	Granoblástica decusada	Muy fino-fino	Ab, Tmt, Jd, Ttn, Omp, Zrn, Act

Tamaño de cristal: <0.1 mm – grano muy fino; 0.1-1 mm – grano fino; 1-5 mm – grano medio. Abreviaciones minerales: Ab–albita, Act–actinolita, Anl–analcima, Ap–apatito, Byt–bytownita, Chl–clorita, Clc–Clinocloro, Cls–celsian, Cpy–calcopirita, Grs–grossular, Jd–jadeíta, Kml–Kumdykolita, Lab–labradorita, Lin–lingunita, Lws–lawsonita, Mon–monazita, Nyb–nyboita, Omp–onfacita, Pmp–pumpellyta, Py–pirita, Ph–fengita, Rt–rutilo, Ttn–Titanita, Tmt–taramita, Zrn–zirconio, Zo–zoisita.

GP1. Blanco y Lila

El grupo GP1 se caracteriza por rocas no foliadas y de granulometría fina (tamaño de cristal entre 0.1 – 1 mm). La geometría de ambas familias minerales es xenoblástica y generan texturas granoblásticas ameboideas. Cada una cuenta con dos arreglos minerales bien diferenciados que promueven un cambio textural y, por tanto, cambios en los patrones de cristalización de la roca en conjunto. De los dos arreglos minerales, el primero, genéticamente anterior, engloba cristales alterados de jadeíta con geometrías subidioblásticas que conforman la textura granoblástica intercalada. El segundo es una superposición mineral que corta de manera irregular el entramado preexistente de jadeíta y que resulta en pseudovetas ramificadas con dos asociaciones minerales en su interior: grosularia + albita (Blanco) y jadeíta + albita + titanita (Lila).

GP2. Verde luna

La muestra de jade Verde luna es translúcida a un grosor de 60 µm, presenta cristales de grano medio (1 – 5 mm), no está foliada y tiene textura granoblástica decusada. El análisis por petrografía indica que la mineralogía se compone de un alto contenido de jadeíta, y pequeñas contribuciones analcima (2%). Los cristales de jadeíta presentan formas idioblásticas y geometrías alargadas que pueden llegar a medir hasta

3 mm de largo. El analcima presenta geometrías que tienden a ser cuadradas y están zoneadas internamente.

GP3. Verde menta

El jade Verde menta es una roca de grano fino (0.1 – 1 mm) compuesta de principalmente por jadeíta, albita, titanita y polimorfos de alta presión como lo son la lingunita y kumdykolita. Generalmente los cristales de jadeíta y albita presentan formas subidioblásticas a xenoblásticas, y debido a que son componentes esenciales de la roca, la textura que generan es granoblástica ameboidea. Otro mineral importante es la titanita, la cual mantiene una geometría subidioblástica, con peculiares características de bordes incompletos que indican una resorción en el sistema.

Los arreglos minerales de alta presión se encuentran en zonas puntuales dentro de la roca. La kumdykolita, polimorfo de alta presión de la albita, se ubica exclusivamente en centros minerales de albita y tiene morfologías subidioblásticas. La lingunita, polimorfo de alta presión de plagioclasas, se asocia a bordes minerales entre los cristales de jadeíta y albita, y es encontrado también en secciones subidioblásticas. El color de estas fronteras se encuentra oscurecido y esto se debe a bordes de alteración que propician la nucleación de nuevas fases minerales. Existe una pequeña contribución de celsiana, un feldespatos poco común, asociado con el contacto del elemento bario con rocas metamórficas.

GP4. Verde manzano

Este ejemplar tiene una textura granoblástica poligonal y grano fino, compuesta por jadeíta, albita, labradorita, rutilo, monacita, zircón y un silicato no identificado de Al, K, Mg, Na, Fe. La albita se presenta en la roca como cristales aislados de mayor tamaño, de carácter relictos y geometrías xenoblásticas debido a procesos metamórficos de alteración; y en celosía poligonal, la jadeíta es de geometría subidioblástica y menor tamaño de grano, suele estar en asociación con minerales como la labradorita + monacita, rutilo y zirconio.

GP5. Verde jaguar y Verde claro

Ambas muestras son rocas foliadas de textura granoblástica decusada con variaciones en el tamaño de grano y el contenido mineral. La mineralogía predominante en ambas consiste en jadeíta, onfacita, titanita y zircón, con prácticamente el mismo contenido porcentual de cada uno de ellos. Entre ambas muestras existen dos diferencias considerables, una de ellas es la presencia de albita, analcima y kumdykolita presente en el jade Verde jaguar; y clinozoisita en el jade Verde claro. Por otra parte, los cristales de la pieza Verde claro son de grano fino, 0.1 mm – 5 mm, mientras que en la muestra Verde jaguar son mayores y oscilan de entre 1 mm a 5 mm.

GP6. Verde selva y Verde clásico

Los elementos del grupo GP6 entran en una textura granoblástica ameboidea debido a las fronteras minerales de geometría irregular o xenoblástica. El tamaño de grano promedio es fino (0.1 – 1 mm), a excepción de algunos cristales de jadeíta que alcanzan hasta los 1.7 mm en sección. Originalmente se tienen intercrecimientos de jadeíta + albita ± onfacita que han sido sobreimpuestos por una asociación de aluminio-magnesiotalcama ± magnesiotalcama, bytownita, titanita y albita secundaria. La diferencia entre ambos jades está en el modo de ocurrencia de esta agrupación mineral, mientras que en el jade

Verde clásico se presenta dentro de vetas bien diferenciadas y de geometría irregular, en el jade Verde selva está dispersa entre los cristales primarios de jadeíta + albíta.

GP7. Verde oscuro

La muestra de jade Verde oscuro es una roca de textura porfiroclástica de grano muy fino y que está compuesta por tres asociaciones minerales sobreimpuestas: 1) inclusiones de jadeíta dentro de albíta, ambas asociadas a titanita; 2) arreglos minerales de alta presión como lo son nyboíta + kumdykolita + jadeíta asociados a titanita + zircón, y 3) cristales de aluminotaramita con inclusiones de jadeíta de geometría subidiomórfica.

GP8. Verde pírta y negro

El grupo GP8 se caracteriza por rocas de grano muy fino y de textura granoblástica decusada. El mineral predominante en ambos es la aluminotaramita mezclada con albíta, onfacita, pírta + calcopírta, titanita y zircón. La muestra Verde pírta carece de jadeíta mientras que la muestra de jade Negro presenta jadeíta y una mayor proporción de titanita.

Comentarios finales del Capítulo 5

La utilización una metodología con técnicas analíticas invasivas representó la última fase de caracterización de las muestras de jade. Durante esta fase se logró la identificación de un mayor número de minerales; así como también obtuvo información mineralógica. El empleo combinado de petrografía y SEM-EDS facilitó también la agrupación de las muestras en función de estas propiedades.

Debido a la cantidad y las características de las muestras, así como a la escasez de materiales de referencia de yacimientos conocidos de jadeíta y de trabajos sobre su caracterización reportados con protocolos similares, fue imposible establecer la procedencia de las muestras. Haciendo una comparación con el caso de estudios de objetos arqueológicos, la situación sería muy semejante pues la cantidad de muestra sería mínima, probablemente no representativa de todo el material de la pieza, y se tendría un conocimiento insuficiente sobre la procedencia de las materias primas. Sin información comparable de los yacimientos de jadeíta, es evidente que la implementación de esta metodología invasiva en objetos arqueológicos no asegura información respecto a la procedencia de las piezas. Por tanto, a menos que se requiera una caracterización exhaustiva de las fases minerales presentes o sea factible la comparación con referencias de yacimientos reportados, se sugiere el uso de métodos no invasivos y no destructivos.

Capítulo 6. Discusión

La presente investigación evaluó y documentó el desempeño de tres grupos de métodos para determinar si cumplen con los requisitos establecidos por Lahanier para el estudio de patrimonio cultural (rapidez, universalidad, versatilidad, sensibilidad, carácter no destructivo y multi-elemental) [6]. Los métodos se evaluaron considerando como objeto de estudio a los minerales de interés arqueológico, concretamente jadeíta y sus minerales asociados.

La investigación se sirvió mayormente de métodos cualitativos complementarios considerando que éstos son sistemas de selección que evitan que todas las muestras sean sometidas forzosamente a estudios cuantitativos. La decisión de implementar este tipo de métodos se tomó considerando la necesidad de asegurar la representatividad de los resultados pues, a la fecha, los estudios de lítica han considerado como prioridad determinar la procedencia de las materias primas implementando una gran variedad de métodos complementarios o no. Desafortunadamente, para la mayoría de estos estudios no se realiza una selección que asegure la representatividad de los resultados.

Como un auxiliar en la selección de técnicas analíticas para el estudio de jadeíta y sus minerales asociados, la presente investigación discute algunas de las observaciones realizadas para cada uno de tres métodos sugeridos:

- **Técnicas analíticas no destructivas, no invasivas con equipos portátiles**

Los sistemas portátiles proporcionaron un análisis rápido, universal, versátil y multi-elemental, con la ventaja adicional de ser no destructivos y de permitir el acceso a los sitios de resguardo de las piezas. Asimismo, demostraron su eficiencia para la evaluación de un amplio número de muestras y de zonas de análisis. La implementación conjunta y complementaria de estos equipos permitió la catalogación, registro e inspección de las piezas. De igual manera, facilitó la identificación de las fases minerales principales y de algunas fases minoritarias. La caracterización elemental si bien fue cualitativa, presenta características que necesitan ser examinadas a detalle en aras de una aplicación para la diferenciación de muestras y, por tanto, para una posible la correlación con yacimientos.

Al analizar los parámetros de calidad de cada sistema se determinó que los tres sistemas implementados para la identificación mineral mediante equipos portátiles son sensibles, específicos y selectivos para las fases mayoritarias presentes en la muestra. En lo concerniente a las fases minoritarias se observó que la técnica de FTIR tiene mayor probabilidad de dar resultados de falso negativo. Se requiere implementar la deconvolución de espectros para mejorar la identificación de las mezclas de minerales. Los espectrómetros Raman en ambas longitudes de onda identificaron con éxito estos minerales, por lo que su límite de detección es mayor que el sistema de FTIR.

Los resultados obtenidos por FORS indican que puede ser un sistema más sensible que FTIR aunque no tan sensible y/o específico como un espectrómetro Raman. Se requieren estudios más detallados para la identificación por este medio, por tanto, se propone aplicar esta técnica para ampliar las bases de datos que de ella se tienen. En todos los casos se observó que la región de falsos positivos se encuentra en minerales polimorfos pues las diferencias en los espectros muchas veces están por debajo de la resolución de estos sistemas.

En lo que concierne a la caracterización elemental, la probabilidad de falsos positivos/negativos en la región de detección del XRF está relacionada con efectos de difracción de los rayos X en la red cristalina y con la saturación del detector por un elemento que resulte en picos de escape, apilamiento o suma. El análisis XRF es sensible y específico, identificando la presencia de un elemento en mínimas cantidades que varía de un 10 wt% para elementos ligeros hasta una decena de $\mu\text{g/g}$ para elementos traza.

Por el contrario, la evaluación de la densidad relativa de forma independiente es un método con una alta probabilidad de falsos positivos/negativos, por tanto su sensibilidad y especificidad son bajas en comparación con las técnicas espectroscópicas. Si bien el uso de otros sistemas de medición de este valor puede mejorar los límites de detección, al tratarse de mezclas de minerales, el uso como sistema de clasificación mineral sigue siendo poco recomendable.

- **Técnicas analíticas no destructivas, no invasivas con equipos de laboratorio**

Estos métodos demostraron ser no destructivos, sensibles, universales, versátiles y multi-elementales. Una de sus mayores ventajas fue la resolución de los espectros y la resolución espacial, lo cual representó una mayor coincidencia con los espectros de referencia y, por tanto, una mayor confiabilidad de los resultados. La especificidad y rango de análisis de algunos de estos equipos, así como la falta de investigaciones similares en jadeíta fueron una de las limitantes de este tipo de caracterización. A través del uso de estas técnicas se logró la identificación de las fases minerales principales y de algunas fases minoritarias, y la caracterización cuantitativa de la composición elemental de las muestras. En todos los casos se debe considerar la necesidad de traslado y resguardo de las piezas, así como las dimensiones de los objetos dependiendo del equipo.

Al evaluar las técnicas de laboratorio se observó que el análisis por FTIR tiene una probabilidad de dar un resultado falso positivo aún mayor que el sistema portátil debido al intervalo de detección del equipo. Para ambas técnicas analíticas con equipos de laboratorio, FTIR y espectroscopía Raman, la sensibilidad y la selectividad son altas, aunque el espectrómetro Raman presenta mejores límites de detección. Al igual que los sistemas portátiles, la región de error de ambos equipos se encuentra en los minerales polimorfos.

La probabilidad de falsos positivos/negativos en PIXE es baja, presentando en menores ocasiones los efectos mencionados para XRF. Este sistema es sensible y específico que abarca un amplio intervalo de elementos. Adicionalmente, es un análisis cuantitativo cuyo rango, linealidad y veracidad han sido reportados con anterioridad [133, 160]. Por otro lado, el estudio por ionoluminiscencia requiere una exploración más a detalle para este material para determinar las zonas de falsos positivos/negativos, así como su sensibilidad y especificidad.

- **Técnicas invasivas**

Los estudios mediante una metodología convencional para la caracterización de minerales aportaron un análisis sensible, versátil y multi-elemental. El uso de esta metodología resultó en una identificación mineral completa y resultados cuantitativos de la composición elemental de los distintos minerales presentes en las muestras. En comparación con los dos apartados anteriores, aunque el estudio de minerales fue más sensible, no presentó la rapidez, versatilidad y universalidad de aplicación de los métodos anteriores. Asimismo, a razón de la cantidad y características de las

muestras y a la escasez de reportes analíticos detallados de los yacimientos de jadeíta, no es posible establecer una correlación con ningún yacimiento conocido.

Las técnicas invasivas fueron implementadas como métodos de comparación sensibles, específicos y selectivos. A pesar de ello, no están exentos de falsos positivos/negativos aún en su aplicación conjunta, de ahí la selección de las muestras y su representatividad son cruciales. Debido a su carácter microscópico tienen mejores límites de detección.

6.1 Comparación de los métodos

La Figura 6.1 compara los espectros de FTIR, Raman y FORS. Tal como se aprecia en la gráfica, cada una de estas técnicas aporta información independiente pero complementaria en un amplio intervalo del espectro electromagnético. Por una parte, a pesar de que los análisis por FTIR y espectroscopía Raman proporcionan datos en un intervalo similar, cada uno de ellos evidencia modos de vibración diferentes. Por otro lado, el amplio rango de los resultados obtenidos por FORS, remarca la importancia de estudios exhaustivos de minerales de interés arqueológico mediante esta técnica. Si bien estos métodos no identificaron los minerales minoritarios, su desempeño fue satisfactorio para la identificación de las componentes minerales principales, cumpliendo con los objetivos de ser técnicas no invasivas, no destructivas con equipos portátiles que proporcionan resultados de manera rápida, versátil, universal y multi-elemental.

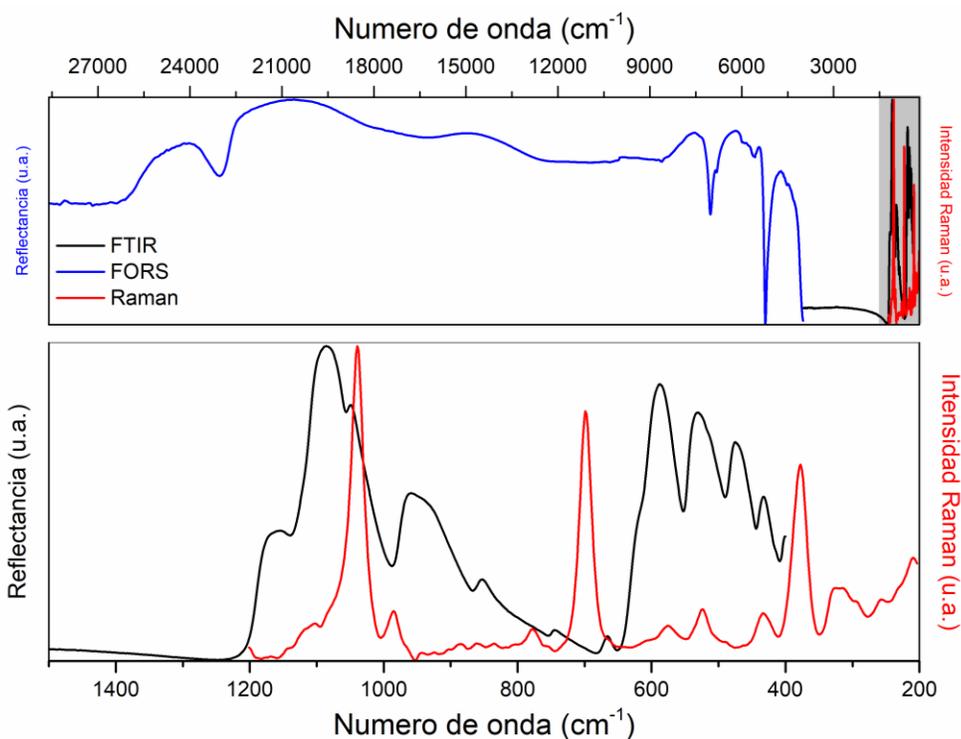


Figura 6.1 Comparación de lo regiones de análisis de las técnicas de FTIR (negro), espectroscopía Raman (rojo) y FORS (azul) de jadeíta tomados de la muestra de jade Verde luna, con un acercamiento a la región de análisis de FTIR y Raman.

La Figura 6.2 compara la resolución de los equipos de FTIR. Para esta técnica analítica, la implementación de equipos portátiles o de equipos de laboratorio no presentó cambios ni en el ancho ni en la posición de las bandas. Si bien el uso del equipo portátil sólo permitió la clasificación de los minerales principales, resultó ser una técnica no destructiva, no invasiva, *in situ*, rápida, versátil, universal y multi-elemental. Por su parte, el equipo de laboratorio permitió la identificación de minerales accesorio y su disposición en la superficie del material. De manera general, este sistema ofreció una caracterización más lenta y menos versátil, además de que requirió de la movilidad de la muestra y de que ésta presente dimensiones específicas.

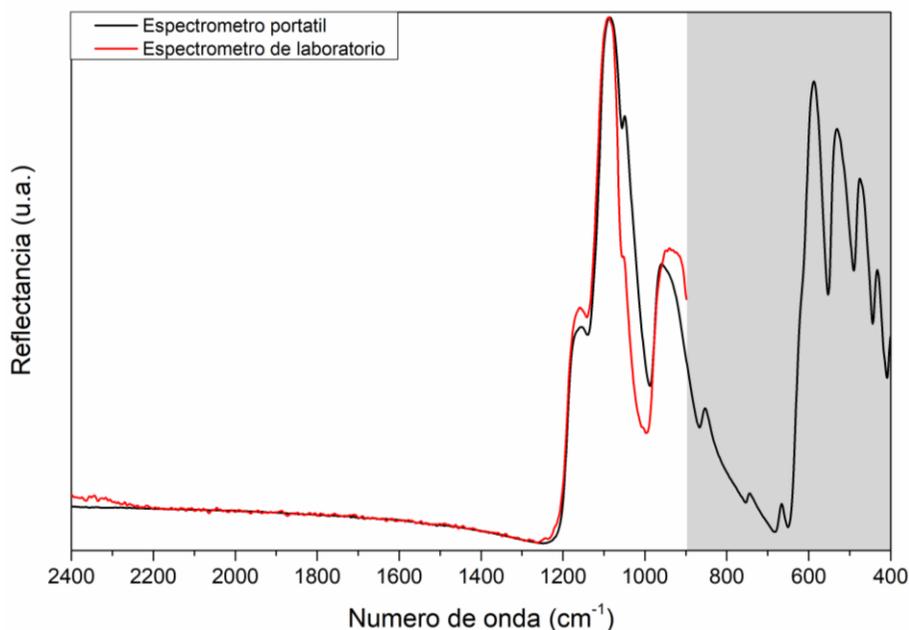


Figura 6.2 Comparación entre los espectros infrarrojos de la muestra de jade Verde luna, obtenidos con el espectrómetro portátil Alpha Bruker™ y el espectrómetro de laboratorio Agilent™ Cary 600 en modo de reflexión. En gris se remarca el intervalo de 400 – 900 cm^{-1} donde sólo el espectrómetro Alpha Bruker™ proporciona información.

Por otro lado, la Figura 6.3 compara la resolución de los espectrómetros Raman para las longitudes de onda utilizadas. La Figura 6.3 (a) compara los sistemas portátiles y de laboratorio con láser de 785 y 780 nm, respectivamente; mientras que la Figura 6.3 (b) compara el comportamiento del láser de 532 nm en ambos equipos. Los resultados indican que los equipos portátiles presentan un ensanchamiento de las bandas y proveen información en un rango menor. Aunque estos efectos son menos evidentes en el equipo portátil con láser de 532 nm. De igual manera, los equipos portátiles presentan un fondo más elevado que puede ser una limitante en la identificación de bandas de baja intensidad.

Pese a estas diferencias, al comparar los resultados obtenidos con ambos tipos de sistemas, se observó que la identificación mineral fue similar y las diferencias dependieron de las zonas analizadas más que de la resolución de los equipos. En ambos casos se logró identificar las fases mayoritarias y algunas fases minoritarias de diez de doce muestras, y los análisis fueron no destructivos, no invasivos, rápidos, sensibles, versátiles y multi-elementales.

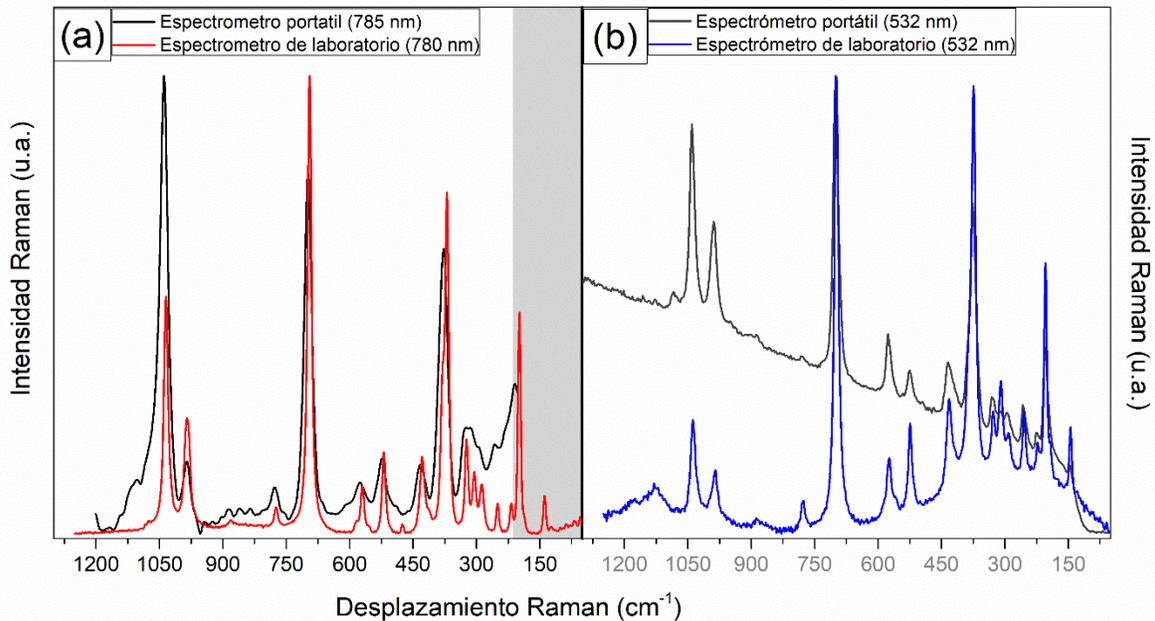


Figura 6.3 Comparación entre los espectros Raman de la muestra de jade Verde luna, obtenidos con el espectrómetro portátil Delta Nu™ y el espectrómetro de laboratorio Thermo Scientific™ para los láseres de (a) 780/785 nm y (b) 532 nm. En gris se remarca el intervalo de 50 – 200 cm^{-1} donde sólo el espectrómetro Thermo Scientific™ proporciona información.

Como se mencionó previamente, el equipo portátil de FTIR presenta una menor probabilidad de falsos positivos y/o negativos debido a la región de análisis frente a los equipos de laboratorio. Si bien la sensibilidad es mayor y los límites de detección son menores en el equipo de laboratorio. Los parámetros de los equipos de espectroscopía Raman presentan parámetros de calidad muy similares siendo más exacto el análisis utilizando sistemas de laboratorio.

Para ambas técnicas se encontró que los falsos positivos están relacionados con minerales polimorfos mientras que los falsos negativos están directamente relacionados con los límites de detección de cada sistema. Los límites de corte se consideran adecuados como un sistema de selección previo a la aplicación de estudios cuantitativos. La necesidad de reducir los falsos positivos/negativos depende del objetivo de la investigación. Si el estudio está enfocado en determinar el tipo de materiales utilizados para manufacturar un objeto de lítica, la región de no fiabilidad de ambas espectroscopías es adecuada. Sin embargo, si se buscase realizar un estudio de la procedencia, se requeriría un método con una región de no fiabilidad mucho menor.

La Tabla 6.1 resume los resultados de las identificaciones minerales realizadas en cada una de las fases de esta investigación y los pesos específicos obtenidos para cada muestra. Asimismo, incluye los resultados de una investigación previa desarrollada por Mitrani *et al.* en cinco de las doce muestras analizadas en este proyecto [134]. La tabla exhibe los resultados por fase, las técnicas se comparan desde la que proporcionó menor información hasta la que brindó información más a detalle y los minerales se enlistan comenzando por el mineral cuyo contenido es mayoritario.

Los estudios mediante FORS aún requieren una exploración más detallada de las variaciones entre cada uno de los materiales analizados. En primera instancia, esta técnica fue la que proporcionó

menor información identificando algunas de las fases mayoritarias como son jadeíta en la mayoría de las muestra verdes. El espectro de referencia de la taramita no se encuentra reportado dentro de esta base de datos de Clark [158]. No obstante, al comparar con otros minerales de la familia de anfíboles sódicos a la que pertenece (específicamente con la richterita), se observa una coincidencia en las bandas de este mineral en las muestras de jade Verde piritita y Negro.

La comparación entre los resultados por espectroscopía infrarroja y petrografía exhibe que la espectroscopía infrarroja *in situ* sólo identificó las fases minerales principales, en este rubro se presentaron diferencias con la petrografía en muestras de grano muy fino. Por su parte, el microanálisis con un equipo de laboratorio promete proporcionar datos similares a los observados por petrografía, requiere una mayor inversión de tiempo y una mejora en el rango de análisis de los espectros infrarrojos.

La espectroscopía Raman en su modalidad portátil y con equipos de laboratorio presentó inconsistencias entre las asignaciones por espectroscopía Raman y la identificación por petrografía en las muestras de jade Verde menta (analcima), Verde manzano (analcima), Verde jaguar (epidota) y Verde clásico (actinolita). Si bien la espectroscopía Raman identificó minerales cuya concentración se determinó de 0.5% según petrografía, otros minerales con concentraciones superiores al 10% no se identificaron ni por FTIR ni por espectroscopía Raman. Esto implica que el límite de detección de la espectroscopía Raman no solo depende de la región analizada, sino también de la viabilidad de que el mineral exhiba un efecto Raman y la intensidad de este efecto.

Las caracterizaciones por FTIR y espectroscopía Raman de las muestras de jade Verde piritita y Negro fueron deficientes, tanto utilizando los equipos portátiles como al utilizar los equipos de laboratorio. Al ser minerales de grano muy fino (< 0.1 mm), el análisis global por espectroscopía infrarroja solo identificó albita para el jade Verde piritita y onfacita para el jade Negro. De igual manera, el microanálisis por espectroscopía Raman solo identificó albita en ambos ejemplares, piritita en la muestra Verde piritita y onfacita en el jade Negro. Esta caracterización mineral se corresponde parcialmente con la obtenida por petrografía, pero se destaca que no se obtuvieron espectros característicos de taramita, a pesar de que se identificó como el componente principal por SEM-EDS.

Aunque ambas espectroscopías son sensibles a la estructura cristalina, tienen dificultades para identificar minerales polimorfos. Tal es el caso de los polimorfos de alta presión de la albita, kumdykolita y lingunita [69, 161]. Mientras que la petrografía identificó ambos, las técnicas de FTIR y espectroscopía Raman únicamente identificaron albita, esto puede deberse a que los espectros de estos minerales presentan diferencias imperceptibles para equipos de baja resolución o si existe una combinación de minerales.

Tabla 6.1 Comparación de los pesos específicos e identificación mineral realizada en cada una de las fases de este investigación, así como los resultados reportados por Mitrani et al. Los minerales se enlistan comenzando por el mineral cuyo contenido es mayoritario

Muestra	Densidad relativa	Identificación mineral por:						
		Técnicas no destructivas, no invasivas con equipos portátiles			Técnicas no destructivas, no invasivas con equipos de laboratorio		Técnicas invasivas	Mitrani et al., 2017
		FORS	FTIR	Espectroscopía Raman	FTIR	Espectroscopía Raman	Petrografía y SEM-EDS	PIXE, μ PIXE, μ OL, FTIR y XRD en sólidos
Blanco	2.905	Jd	Ab, Jd	Ab, Jd, Grs, Pmp, Ttn	Ab, Jd	Ab, Jd, Grs	Ab, Grs, Jd, Byt, Ttn, Clc, Pmp, Zrn	Ab, Ca-Ab, Jd, Ttn, Grs, Afs, Pl
Lila	3.020	Jd	Ab, Jd	Jd, Ab, Grs	Jd, Ab	Jd, Ab, Rt	Jd, Ph, Grs, Ab, Lws, Nph, Ap, Rt, Ttn, Zrn	Ab, Jd, Ttn, Grs, Afs, Pl
Verde luna	3.297	Jd	Jd	Jd	Jd, Ab	Jd	Jd, Anl	Jd, (Ca,Fe)-Jd
Verde menta	3.154	Jd	Jd, Ab	Jd, Omp, Ab, Ttn, Anl	Jd, Ab, Omp	Jd, Anl	Jd, Ab, Ttn, Lin, Kml, Cls	-
Verde manzano	3.300	Jd	Jd	Jd, Tnt, Rt	Jd	Jd, Anl, Ms	Jd, Ab, Lab, Mon, Rt, Zrn	-
Verde jaguar	3.130	Jd	Jd, Ab	Jd, Omp, Ab, Ttn, Anl	Jd, Ab, Omp	Jd, Ab, Omp, Ep	Jd, Omp, Anl, Chl, Byt, Ttn, Zrn, Ab	-
Verde claro	3.235	Jd	Jd, Omp, Ab	Jd, Omp, Ab	Jd, Ab, Omp	Jd, Omp	Jd, Omp, Zo, Ttn, Zrn	Jd, (Ca,Fe)-Jd, Omp, Ab
Verde selva	3.096	Jd	Jd, Ab	Jd, Ab	Jd, Ab, Ap	Jd, Ab, Omp	Jd, Ab, Byt, Tmt, Pmp, Ttn, Zrn	Ab, Jd, (Ca, Fe)-Jd
Verde clásico	3.208	Jd	Jd, Ab	Jd, Omp, Ab, Act, Ttn	Jd, Ab, Omp	Jd, Ab, Omp	Jd, Omp, Ab, Tmt, Ttn	-
Verde oscuro	3.319	Jd	Jd	Jd, Omp, Ab, Ttn	Jd, Ab, Omp	Ab, Omp	Ab, Jd, Ttn, Nyb, Tmt, Kml, Zrn, Act	-
Verde pirita	2.889	Amp	Ab	Ab	Ab, Omp	Ab, Py	Tmt, Ab, Py, Omp, Cpy, Ttn, Zrn	-
Negro	3.335	Amp	Omp	¿Omp?	Jd, Ab, Omp	Ab, Omp	Ab, Tmt, Jd, Ttn, Omp, Zrn, Act	-

Abreviaciones minerales: Ab–albita, Act–actinolita, Anl–analcima, Ap–apatito, Byt–bytownita, Chl–clorita, Clc–Clinocloro, Cls–celsian, Cpy–calcopirita, Ep – epidota, Grs–grossular, Jd–jadeita, Kml–Kumdykolita, Lab–labradorita, Lin–lingunita, Lws–lawsonita, Ms– muscovita, Mon–monazita, Nyb–nyboita, Omp–onfacita, Pmp–pumpellyta, Py–pirita, Ph–fengita, Rt–rutilo, Ttn–Titanita, Tmt–taramita, Zrn–zirconio, Zo–zoisita.

Finalmente, al comparar esta investigación con el trabajo previo de Mitrani *et al.* [134], se observan concordancias con las fases minerales identificadas (Tabla 6.1). En este estudio, la metodología implementada fue el uso conjunto de análisis de haz de iones (PIXE, micro-PIXE e IOL), FTIR y XRD en sólidos [134]. Uno de los mayores desafíos entre el trabajo anterior y la presente investigación es la selección de las zonas de análisis, ya que tanto la espectroscopía Raman como el uso combinado de micro-PIXE e ionoluminiscencia dependen de la región analizada. Si bien las dos metodologías ofrecen distintas ventajas para el estudio de la jadeíta, la ventaja más importante de la presente metodología sobre la propuesta de Mitrani *et al.* es la posibilidad de realizar análisis *in situ*, haciéndolo más adecuado para propósitos arqueológicos.

Por otra parte, no se obtuvo una relación directa entre la densidad relativa y la identificación mineral ni por técnicas espectroscópicas, ni por petrografía y SEM-EDS. Al comparar los datos cualitativos de FTIR, las muestras identificadas como jadeíta por FTIR presentan una densidad relativa más cercana al valor esperado para este mineral (Figura 6.4). El mismo comportamiento se observó para los jades Blanco, Negro, Verde luna, Verde manzano, Verde clásico y Verde pirita, identificado como onfacita y albita, respectivamente. Las muestras identificadas como mezcla de jadeíta y albita exhiben una densidad relativa entre 3.02 y 3.24. Se observó una tendencia similar al comparar los minerales principales identificados por petrografía con los valores de la densidad relativa (Figura 6.5).

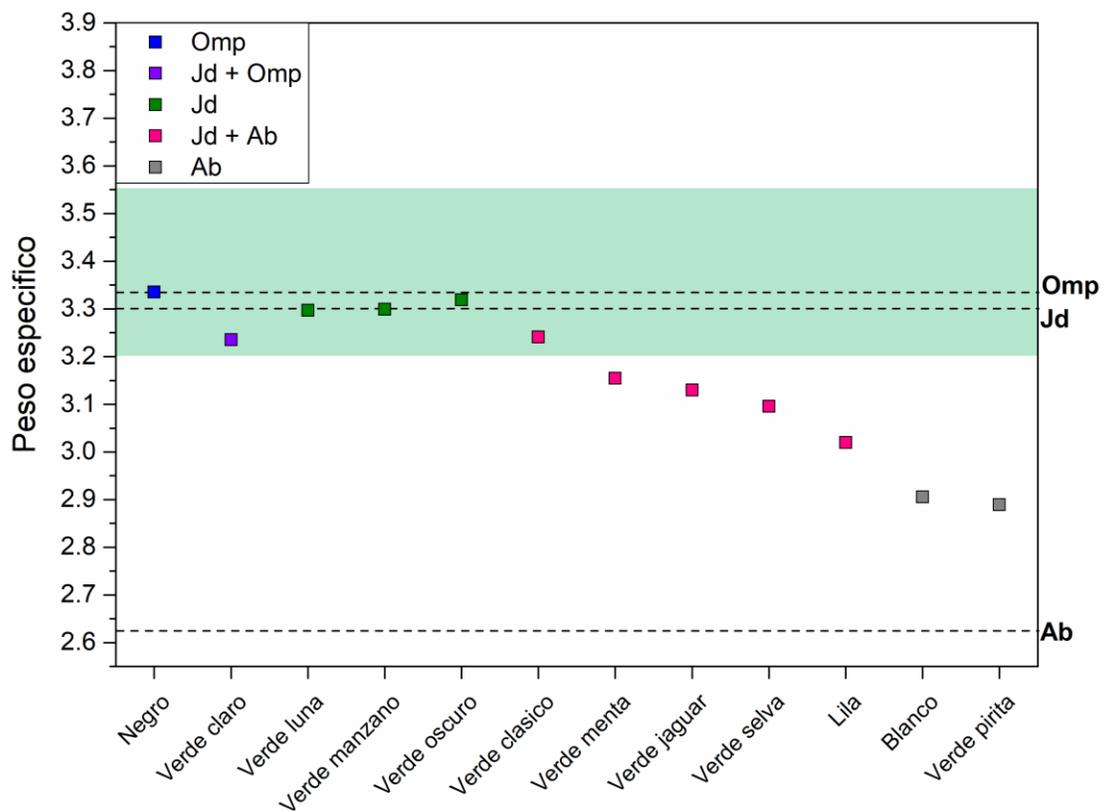


Figura 6.4 Mediciones de densidad relativa comparadas con las identificación mineral cualitativa por FTIR. Las líneas punteadas indican los valores de densidad relativa teóricos reportados para albita (Ab), jadeíta (Jd), y onfacita (Omp). El área resaltada en verde corresponde con el rango de mediciones de densidad relativa de jadeíta.

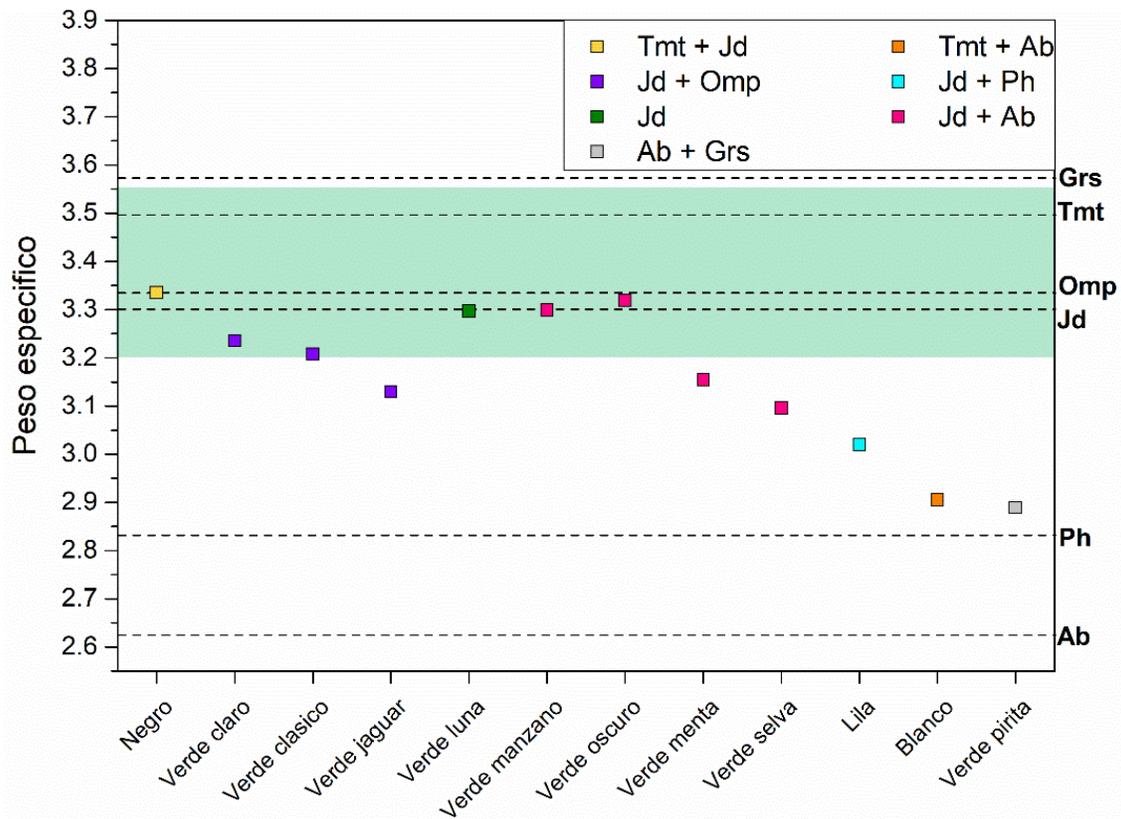


Figura 6.5 Mediciones de densidad relativa comparadas con las fases principales identificadas por petrografía. Las líneas punteadas indican los valores de densidad relativa teóricos reportados para albíta (Ab), jadeíta (Jd), onfacita (Omp), taramita (Tmt), grosularia (Grs) y fengita (Ph). El área resaltada en verde corresponde con el rango de mediciones de densidad relativa de jadeíta.

Un estudio previo a un conjunto de piezas arqueológicas talladas en jade por Gendron *et al.*, sugirió una relación entre la densidad relativa y el mol %Jd obtenido por espectroscopía Raman [12]. Esta relación se exploró en esta investigación (Figura 6.6), sin encontrar una conexión clara. Por el contrario, para la muestra de jade Blanco se obtuvo uno de los valores más alto de mol %Jd (85.58% con el equipo Delta Nu™) mientras que su densidad relativa presentó el valor menor (G: 2.905). Por otro lado, para la muestra de jade Verde oscuro el cálculo del mol. %Jd fue el más bajo (71.11% con el equipo Delta Nu™ y 64.68% con el equipo de Thermo Scientific™), mientras que el valor de densidad relativa fue el más elevado (G: 3.319). En general, al comparar ambos valores, se observa que las muestras utilizadas para nuestro estudio se encuentran por debajo del rango de las mediciones de densidad relativa reportadas para la jadeíta (área resaltada en verde, Figura 6.6) y del rango de la densidad relativa teórico de la solución sólida de diópsido–jadeíta (mol.% Jd = 0, G: 3,25 y mol.% Jd = 100 G_{max}: 3,55 respectivamente).

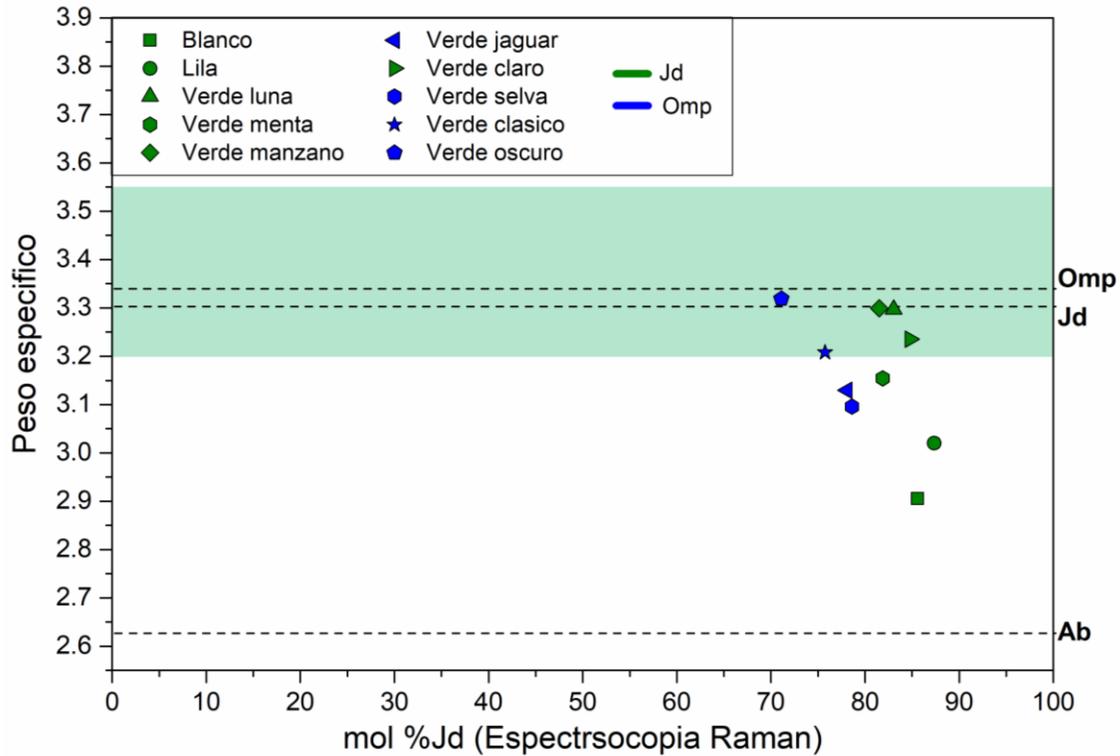


Figura 6.6 Mediciones de densidad comparadas con mol.% Jd obtenidas mediante espectroscopía Raman. Las líneas de puntos indican los valores teóricos reportados de densidad relativa de albita (Ab), jadeíta (Jd) y onfacita (Omp). El área resaltada en verde corresponde con el rango de densidad relativa medida de jadeíta.

Las medidas de densidad relativa se relacionaron con las observaciones obtenidas mediante radiografía digital. La Figura 3.1 demuestra que los ejemplares de jade Negro, Verde luna, Verde manzano y Verde oscuro son las que presentan las respuestas más homogéneas a los rayos X. Asimismo, estas muestras son las que presentan los valores de densidad relativa más cercanos al rango informado para jadeíta (Verde luna, Verde manzano y Verde oscuro) y onfacita (identificada por FTIR en el jade Negro).

Los contrastes observados en las radiografías del resto de las muestras indican la presencia de materiales con diferentes densidades. La muestra de jade Blanco ejemplifica las complicaciones en el análisis de mezclas minerales. Como se mencionó previamente, la densidad relativa de esta muestra es inferior a lo esperado para porcentaje obtenido por espectroscopía Raman. Sin embargo, el alto porcentaje de albita determinado por petrografía (74%) explica el valor de la densidad relativa (G: 2.905). Esto enfatiza el hecho de que la densidad relativa se ve afectada por la mezcla de minerales y su uso para la clasificación de minerales debe tomarse como una medida preliminar y su uso con reserva, ya que requiere de un método más sensible para la clasificación del mineral.

Las Figuras 6.7 y 6.8 comparan los rangos de las tres técnicas de análisis de la composición elemental. Estos gráficos hacen evidente que, al tener regiones de eficiencia distintas, el uso conjunto de estas técnicas proporciona información confiable en un amplio rango de energías. Cada uno de los sistemas presentó ventajas sobre los otros. Por un lado, el análisis por XRF fue rápido, universal, versátil, sensible, multi-elemental, no destructivos, no invasivo e *in situ*.

Por su parte, la técnica de PIXE fue universal, versátil, sensible, multi-elemental, no destructivo, no invasivo y no tiene limitaciones dimensionales. Este análisis proporcionó la caracterización cuantitativa de un mayor número de elementos, permitiendo la comparación con la nomenclatura para piroxenos propuesta por Morimoto [49]. Por tanto, estos datos son comparables con los obtenidos por otros grupos de investigación.

El análisis por SEM-EDS fue universal, versátil, sensible, multi-elemental, no destructivo, no invasivo pero con limitaciones dimensionales. La comparación de estos datos con la nomenclatura para piroxenos de Morimoto es más confiable que la realizada por PIXE pues este último es un análisis sobre un área donde existe una mezcla de minerales mientras con el uso de SEM-EDS se tiene mayor certeza de que se estudia un mineral específico si se considera que las profundidades analizadas son de algunos μm .

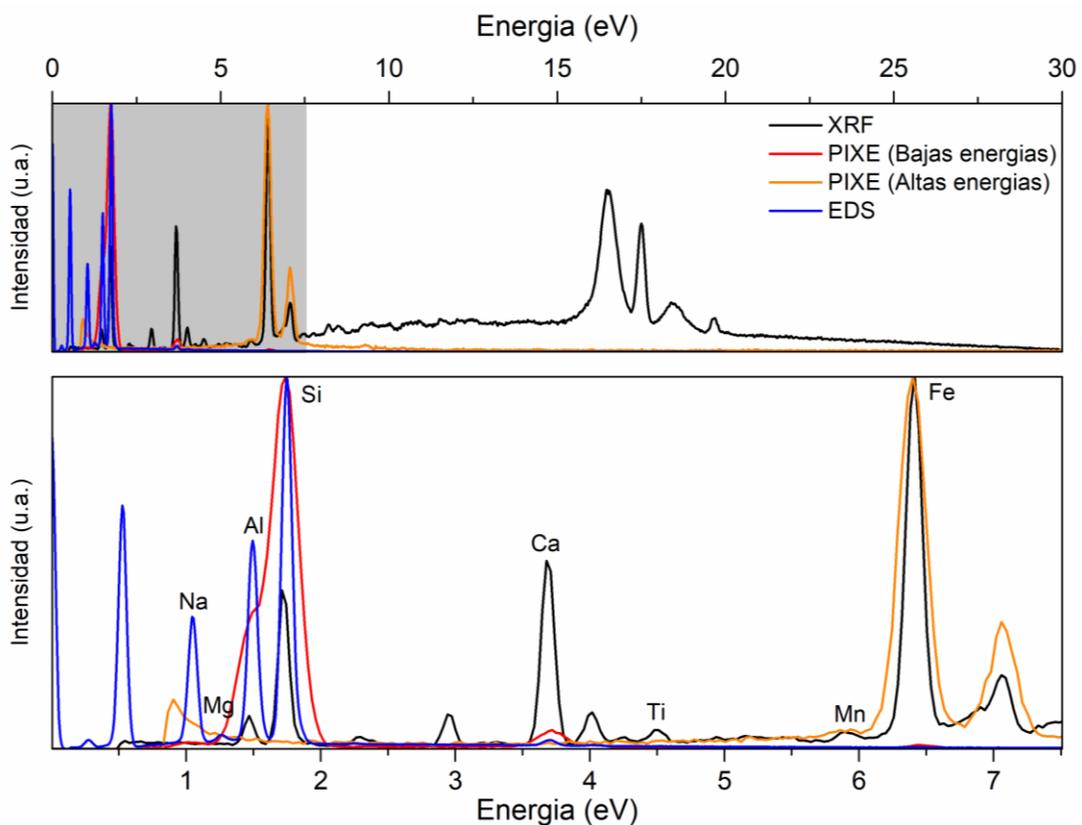


Figura 6.7 Comparación de los análisis elementales por XRF, PIXE y EDS. Los espectros fueron normalizados al elemento más intenso.

La región de falsos negativos es más probable en XRF debido a los efectos de difracción. La región de no fiabilidad para cada método depende de la región eficiencia del equipo y de la concentración del elemento, la cual puede estar por debajo de los límites de detección del equipo. En todos los casos, los falsos negativos en elementos mayoritarios son nulos mientras el elemento se encuentre en el intervalo de análisis. Una solución a este problema es el procesamiento cuidadoso de las muestras y la inspección de varias regiones de análisis disminuye la probabilidad de falsos positivos. A pesar de que los tres sistemas demostraron ser sensibles, específicos, selectivos y con límites de detección bajos, la región de correctos positivos es mucho más amplia en el análisis PIXE. Esta

técnica asegura un rango más amplio de elementos identificados, es no destructiva, no invasiva y permite la cuantificación

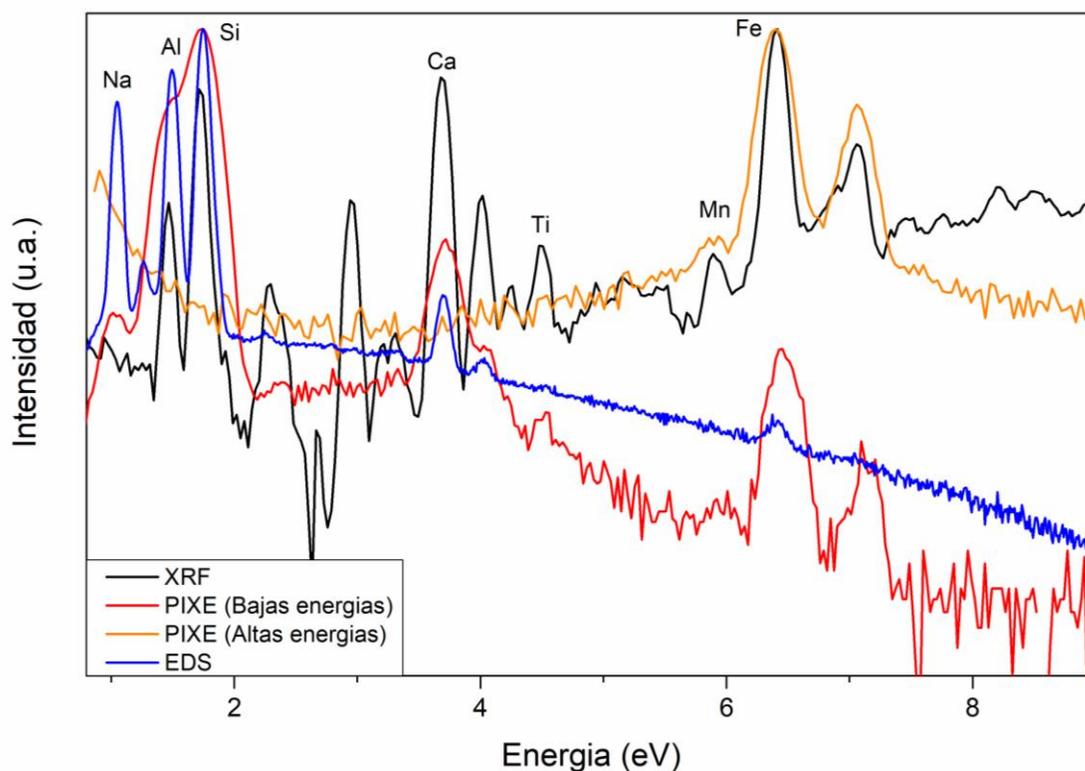


Figura 6.8 Comparación de los análisis elementales por XRF, PIXE y EDS en escala logarítmica.

Por otro lado, la rapidez y accesibilidad del estudio por XRF permitió la caracterización de un mayor número de puntos sobre una superficie. Al comparar el diagrama ternario de Si-Ca-Fe con los grupos mineralógicos propuestos por petrografía y SEM-EDS, se observaron tendencias similares (Figura 6.8), algunas de las cuales ya se mencionaron en el apartado de caracterización elemental por XRF como es el caso de la muestra de jade Verde luna, Verde menta, Verde claro, Verde pirita y Negro.

Un análisis detallado del diagrama ternario mostrado en la Figura 6.9 indica que los grupos GP1 – GP4, GP7 y GP8 definidos por petrografía también se agrupan de manera independiente en el diagrama ternario de Si-Ca-Fe (Figura 6.10 a). Sin embargo, si se adiciona la información de los grupos GP5 y GP6, es difícil diferenciar entre los distintos tonos de verde, con excepción del jade Verde luna (Figura 6.10 b).

Es importante recalcar que el uso exclusivo de las composiciones elementales obtenido por XRF no permite *a priori* y *per se* una clasificación certera de los minerales. Si bien XRF se ha utilizado con este fin y para estudios de procedencia [162], la presente investigación indica que no es viable emplear únicamente XRF para este tipo de estudios a menos que se combine con métodos de identificación mineralógica [108] y se realicen comparaciones con materiales con una misma composición mineralógica. La razón se debe principalmente a la estructura cristalina de la jadeíta, ya que puede presentar sustituciones elementales variadas y complejas dentro de una sola roca.

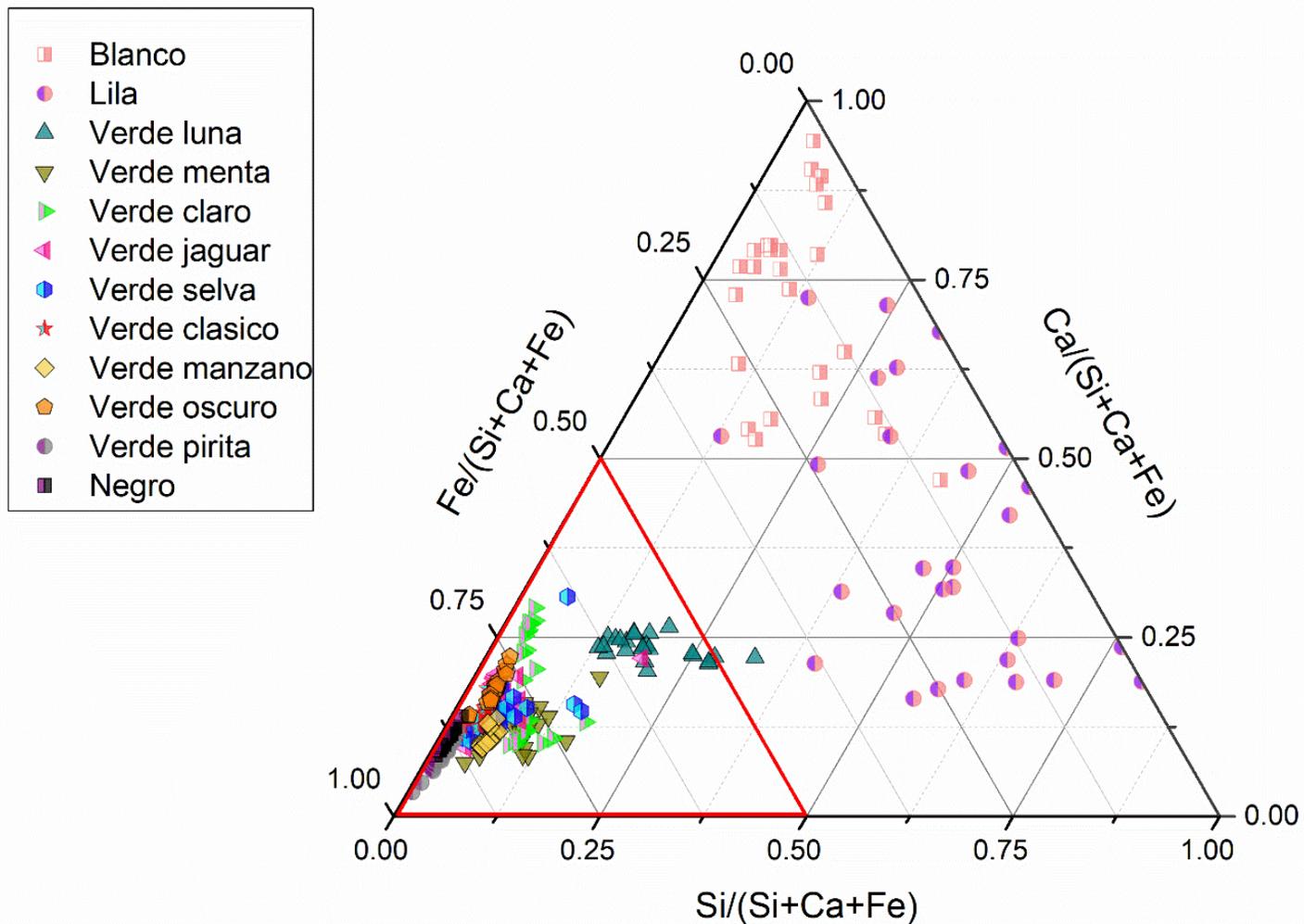


Figura 6.9 Análisis ternario Si – Ca – Fe, comparando grupos de XRF y petrografía. Los colores destacan los grupos XRF (lado izquierdo) y los grupos delimitados por petrografía (lado derecho). Los grupos que solo tienen un miembro se indicaron en un solo tono para resaltarlos.

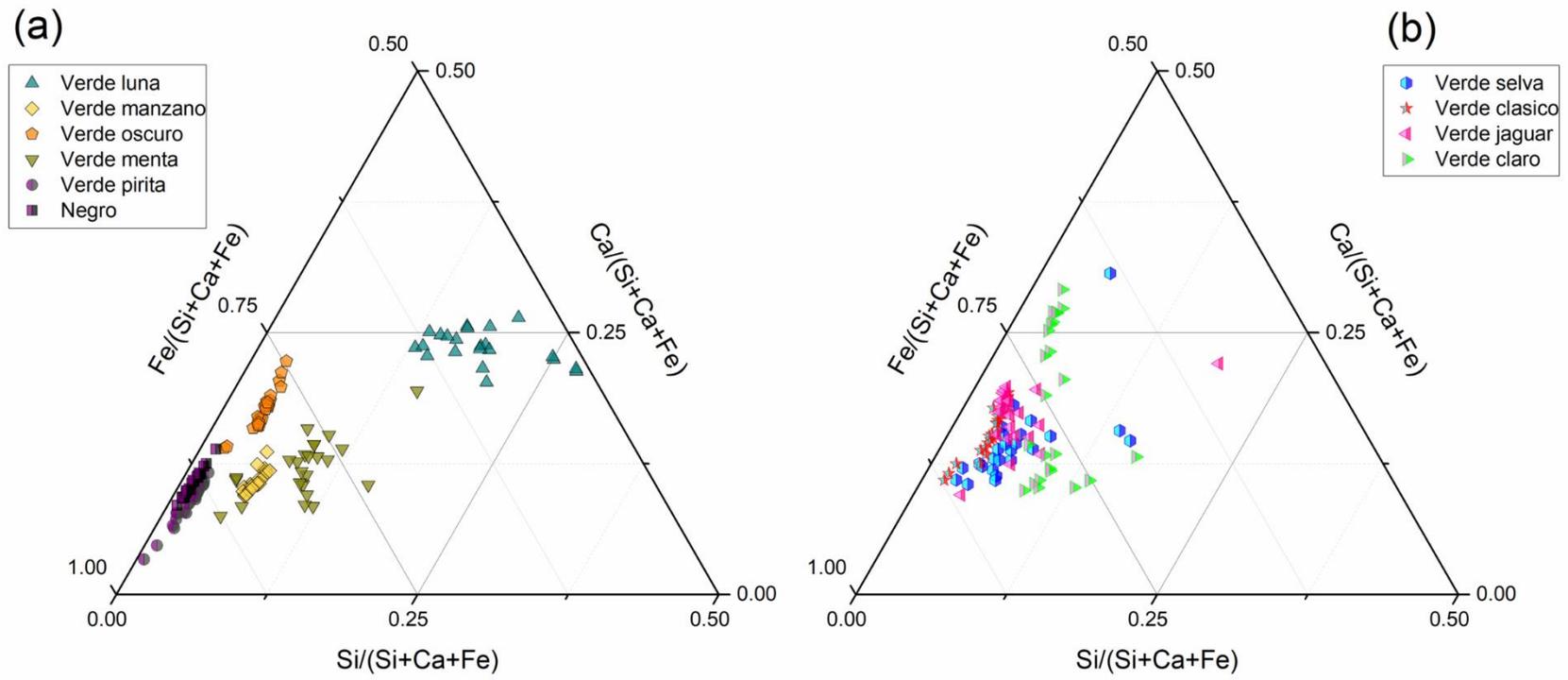


Figura 6.10 Análisis ternario Si – Ca – Fe, comparando grupos de XRF y petrografía. (a) Detalle con la distribución de las muestras de jade Verde luna, Verde menta, Verde manzano, Verde oscuro, Verde pirita y Negro. (b) Detalle con la distribución de muestras de jade Verde claro, Verde jaguar, Verde selva y Verde clásico. Los colores destacan los grupos XRF (lado izquierdo) y los grupos delimitados por petrografía (lado derecho). Los grupos que solo tienen un miembro se indicaron en un solo tono para resaltarlos.

6.2 Materiales de referencia

La guía ISO 30 establece que “*se denominará material de referencia a un material o sustancia de la cual una o varias propiedad(es) está (están) suficientemente bien definida(s) para permitir su uso en la calibración de un instrumento, la evaluación de un método de medida o la atribución de valores a los materiales*”. Tomando en consideración esta definición es posible afirmar que los materiales utilizados en el desarrollo de esta investigación sirvieron para evaluar distintas técnicas analíticas y, a través de la metodología propuesta se logró identificar los minerales presentes en las muestras, así como su composición elemental.

Una muestra de la ficha técnica de los materiales se encuentra en los Anexo 3. Debido a que la mayoría de las técnicas implementadas son cualitativas, los materiales no son equivalentes a materiales de referencia certificados o a materiales estándar de referencia para medir composición y realizar análisis cuantitativos. Sin embargo, se prevé su uso futuro para la calibración de algunos de estos sistemas y su aprovechamiento para la evaluación de propiedades presentes en piezas arqueológicas, con el fin de lograr la identificación y caracterización de estos objetos sin la necesidad de aplicar técnicas destructivas o invasivas a los mismos.

Asimismo, la caracterización de estos materiales permitirá realizar estudios sobre cambios físicos y/o químicos inducidos por diversos procesos como los tratamientos térmicos y otros tipos de modificación intencional presente en los objetos arqueológicos. Este tipo de investigaciones empleando sistemas controlados para la comprensión de los materiales de patrimonio cultural facilitará no sólo la identificación y entendimiento de procesos culturales sino que también permitirá proponer estrategias de conservación y restauración de esos bienes culturales.

6.3 Evaluación de acuerdo con los grupos identificados por petrografía

Para completar la caracterización de los materiales, a continuación se describen algunas de las observaciones realizadas para cada uno de los grupos identificados por petrografía:

GP1. Blanco y Lila

La petrografía indica que las muestras de jade Blanco y Lila tienen dos arreglos minerales bien diferenciados que promueven un cambio de textura. Es probable las observaciones realizadas durante la prospección con fluorescencia ultravioleta se viera afectadas por este crecimiento pues las ramificaciones (o vetas) alcanzan dimensiones de hasta 1.7 mm en su parte más ancha y se van adelgazando hasta los 0.17 mm de espesor. De igual manera, la petrografía identificó dos asociaciones minerales grosularia + albita en la muestra de jade Blanco y jadeíta + albita + titanita en la muestra de jade Lila. Cada uno de estos minerales se identificó de manera independiente por espectroscopía Raman, probablemente gracias a las dimensiones de los cristales presentes.

La composición elemental de ambos jades destacan por tener altas intensidades de rayos X de Sr, Ca, Si y Fe, a diferencia de las verdes cuyas mayores intensidades de rayos X corresponden a Si, Ca y Fe. La clasificación de Morimoto para estas muestras es de piroxeno sódico del tipo jadeíta para la muestra Lila por PIXE y SEM-EDS; regiones específicas de la muestra blanco se identificaron dentro de esta clasificación por SEM-EDS aunque el análisis global por PIXE no clasifica a la muestra dentro de este grupo.

GP2. Verde luna

Los datos de identificación mineral de todas las técnicas empleadas indican que esta muestra está compuesta principalmente por jadeíta. Debido a ello, se afirma que las imágenes obtenidas mediante fluorescencia ultravioleta de onda larga y de onda corta y por radiografía digital son la respuesta de la jadeíta pura a ambas radiaciones. Si bien mediante microscopía óptica se observaron algunas regiones de interés, el uso de microscopía electrónica permitió determinar que correspondían a residuos del proceso de manufactura de la pieza.

Por otro lado, el estudio semi-cuantitativo por espectroscopía Raman determinó que el valor del mol. %Jd se encuentra entre 75 – 85%, estos valores se encuentran muy por debajo de lo estimado por petrografía en la muestra. Este resultado puede estar relacionado con la sensibilidad del espectrómetro Raman, deriva en una deficiencia en la calibración del mismo, o bien, del método de cálculo en sí mismo. El mineral analcima únicamente se identificó mediante petrografía; mientras que el análisis por micro-espectroscopía infrarroja identificó albita. En ambos casos se requiere hacer un examen por técnicas como difracción en polvos y equipos más sensibles para estimar el contenido real de estos minerales.

Finalmente, como ya se había mencionado, el grupo GP2 es único tono de verde que forma un conjunto compacto bien diferenciado del resto de las muestras verdes. Esto puede estar relacionado con el tono, más claro que el resto y, por tanto, con un menor contenido de Fe. La clasificación de Morimoto para estas muestras, tanto por PIXE como por SEM-EDS, es de piroxeno sódico del tipo jadeíta.

GP3. Verde menta

La muestra de jade Verde menta se caracterizó por la presencia de arreglos minerales de alta presión (kumdykolita y lingunita). Sin embargo, al ser polimorfos de la albita, no fue posible corroborar este resultado y se requieren estudios por difracción de rayos X. Por otro lado, la espectroscopía Raman indicó la presencia de analcima, resultado que no fue corroborado ni por petrografía ni por SEM-EDS, lo cual podría ser un indicador de su bajo contenido. La composición elemental de la muestra de jade Verde menta, se diferencia parcialmente del resto de las muestras verdes. El análisis por PIXE y SEM-EDS clasifican a esta muestra como un piroxeno sódico del tipo jadeíta.

GP4. Verde manzano

La microscopía óptica sugirió monacita, un mineral cuyo contenido principal es un fosfato que contiene metales de tierras raras (Ce, La, Nd, Sm), en el jade Verde manzano. Esto se verificó mediante petrografía y el SEM-EDS. Pese a su recurrencia en la superficie de la muestra, no fue posible detectar este mineral con ninguna otra técnica espectroscópica pues el tamaño promedio de los cristales se encuentra entre 10 a 50 μm de diámetro.

Por otro lado, si bien la petrografía determinó albita en cristales aislados con un porcentaje de 12%, no se identificó este mineral ni por espectroscopía infrarroja ni por espectroscopía Raman. Por el contrario, la espectroscopía Raman identificó rutilo cuya presencia es de 0.5% según el análisis petrográfico. Esto sugiere que la espectroscopía Raman puede llegar a detectar minerales en estos materiales con una contribución menor al 1%, aunque esta identificación estará en función de la región de análisis, de la factibilidad para que el mineral presente efecto Raman, y de la intensidad del mismo en función del resto

de las componentes. Por el contrario, la identificación de jadeíta se llevó a cabo por SEM-EDS ya que el análisis petrográfico no logró su identificación, pese a que ésta se encuentra en un porcentaje de 84%.

Con respecto a la composición elemental de la muestra de jade Verde manzano, la contribución de Ca es menor que en la mayoría de las muestras verdes y es una de las que presenta una mayor variedad de elementos presentes. El grupo que forma es compacto pero no se aleja visiblemente del resto de las muestras en tonalidades verdes. Las técnicas de PIXE y SEM-EDS clasifican esta muestra como piroxeno sódico del tipo jadeíta.

GP5. Verde jaguar y Verde claro

El análisis por petrografía no indicó la presencia de albita en ninguna de las muestras; no obstante, se obtuvieron espectros de este mineral tanto por espectroscopía infrarroja (jade Verde jaguar) como por espectroscopía Raman (jades Verde jaguar y Verde claro). Esto está justificado ya que la kumdykolita es una forma ortorrómbica de la albita, y a pesar de que ambas espectroscopías son sensibles a la estructura, la diferencia en los espectros puede ser imperceptible si no se tiene una buena resolución o si existe una combinación de minerales.

La composición elemental de estas muestras presenta una estrecha relación entre ellas y con el grupo de los tonos verdes. La muestra Verde claro es la única cuya composición elemental se divide en dos conjuntos. Éstos, al ser comparados a detalle, están relacionados con las variaciones tonales que ésta presenta a simple vista, las regiones blancas se identificaron como jadeíta mientras que las regiones verdes, con mayor contenido de Ca, se identificaron como onfacita. Los resultados se corresponden con la composición elemental para este mineral. El análisis por PIXE clasifica ambas muestras como un piroxeno de Ca-Na en la región de la onfacita. Esto se debe a que ambas muestras son una mezcla de jadeíta y onfacita, tal como lo indica el análisis por SEM-EDS.

GP6. Verde selva y Verde clásico

En ambos casos, la espectroscopía infrarroja y espectroscopía Raman identificaron los cristales de jadeíta y albita. Para la muestra de Verde clásico, la espectroscopía Raman identificó esfena, onfacita y una posible mezcla de onfacita y actinolita. Debido a la resolución de los espectros Raman, en algunos casos es difícil determinar con certeza ciertas mezclas, y ésta no se corroboró con el análisis petrográfico. La composición elemental de este grupo forma un conjunto compacto si se analiza de manera individual, pero se superpone con la composición elemental del resto de las componentes verde. La muestra de jade Verde selva se clasifica como piroxeno sódico del tipo jadeíta por PIXE y SEM-EDS; mientras que la muestra de jade Verde clásico es clasificada como un piroxeno de Ca-Na por PIXE debido a la presencia de zonas donde prevalece la onfacita, tal como indica el estudio por SEM-EDS.

GP7. Verde oscuro

El análisis por espectroscopía infrarroja sólo permitió la identificación de jadeíta. Mientras que el análisis por espectroscopía Raman agregó información respecto a la albita y titanita. El análisis semi-cuantitativo por espectroscopía Raman indicó que esta muestra se encuentra en el rango de la onfacita, sin embargo, este mineral no se identificó ni por petrografía ni por SEM-EDS. En relación con sus contrapartes verdes, la muestra Verde oscuro tiene una composición elemental muy similar a la de la muestra de jade Verde clásico, a excepción de sus proporciones de Zr, las cuales son más elevadas. El análisis por PIXE clasifica la

muestra de jade Verde oscuro como un piroxeno de Ca-Na; mientras que el análisis SEM-EDS establece que esta muestra es un piroxeno sódico del tipo jadeíta. A diferencia de las muestras anteriores, en este caso no se identificaron zonas de onfacita en el análisis SEM-EDS ni tampoco se reporta por petrografía. El alto contenido de Ca puede deberse al mineral taramita.

GP8. Verde pirita y Negro

La caracterización de este grupo por espectroscopía infrarroja y espectroscopía Raman fue deficiente. Una de las razones para ello es que al tratarse de minerales de grano muy fino, el análisis global por espectroscopía infrarroja sólo arrojó resultados de aquellos minerales cuyo espectro infrarrojo fuese más intenso. En el caso de la muestra Verde pirita, FTIR identificó únicamente albita, mientras que en la muestra de jade Negro se identificó un espectro IR reportado para onfacita.

Por otro lado, el análisis puntual por espectroscopía Raman no logró incrementar la información obtenida por FTIR. Se obtuvieron pocos espectros exitosos para la muestra de Verde pirita, en la cual sólo se logró identificar albita, mientras que en la muestra de jade Negro no se obtuvieron espectros que permitieran la identificación de la muestra.

Si bien, estos datos se corresponden parcialmente con la identificación petrográfica, resalta que en ninguno de los casos se obtuviesen espectros característicos de taramita, identificada en ambas como componente principal según el análisis por SEM-EDS. Para ambas muestras se sugiere un estudio complementario de difracción de rayos X en polvo, el cual sería una herramienta idónea para hacer la identificación mineral.

Finalmente, la composición elemental de estas muestras forma un conjunto independiente de las muestras en tono verde. Esto debido a la notable intensidad de rayos X de Fe y la baja intensidad de la señal de rayos X del Si presente en ambas muestras. Estas muestras presentan mayores intensidades de rayos X de Ti y Mn, y en particular, la muestra Verde pirita tiene intensidades de rayos X elevadas de Y, atribuido al mineral pirita. Algunas regiones de la muestra de jade Verde pirita fueron clasificadas como onfacita por PIXE y SEM-EDS, mientras que algunas más analizadas por SEM-EDS se encuentran en el rango de la Aegirina-Augita. Por su parte, la muestra de jade Negro es clasificada como onfacita en el análisis global por PIXE pero presenta regiones que son clasificadas como piroxeno sódico del tipo jadeíta por SEM-EDS.

Procedencia

Los especímenes de jade utilizados en este trabajo fueron adquiridos en el Museo Mesoamericano de Jade, como jadeíta procedente del Chiapas, México y del Valle de Motagua, Guatemala. Por razones comerciales, el Museo no proporciona información más precisa sobre la procedencia de las materias primas (por ejemplo, coordenadas GPS).

La mineralogía de las piezas se caracteriza por su contenido de jadeíta, albita, onfacita, taramita, titanita y zirconio, así como las aportaciones de otros minerales como analcima, actinolita, apatita, clinocloro, grosularia, fengita, pirita, rutilo y zoisita. Todos estos minerales han sido reportados para el Valle de Motagua, Guatemala [27, 36, 46, 50, 54–56, 86–88, 163–169]. A la fecha de esta investigación no se ha encontrado ningún análisis de piezas de jadeíta con procedencia en el estado de Chiapas, México.

Esta combinación de minerales no es de ninguna manera única y muchos de los depósitos de jadeíta en todo el mundo, especialmente los de dimensiones más grandes, reportan que la jadeíta está inmersa de manera errática dentro de cuerpos de serpentina y está relacionada con otros minerales como la albita, analcima, apatito, clinocloro, anfíboles (taramita, actinolita, tremolita, glaucofana), granates (grosularia, almandina), micas (paragonita, flogopita, fengita, moscovita, biotita), rutilo, zoisita (clinozoisita, Sr-zoisita, Al-zoisita), entre otros (Myanmar: [89–94], China: [95–98], California, Estados Unidos: [99–103], Japón: [104–107], Cuba e Hispaniola: [108–112] y otros sitios: [35, 113–115]).

Entre los requisitos propuestos para el estudio de procedencia de objetos líticos Tykot enfatiza que [16]:

1. Todas las fuentes geológicas deben ser conocidas.
2. Los parámetros físicos que caractericen a estas fuentes deben ser medibles con técnicas analíticas aplicables a materiales de patrimonio cultural.
3. Uno o más de estos parámetros debe presentar un comportamiento característico para cada una de las fuentes y proporcionar diferencias estadísticamente significativas.

A la fecha de esta investigación, se sabe que no todas las fuentes geológicas de jadeíta han sido reportadas ni en el Valle de Motagua, Guatemala ni en el resto del mundo. De igual manera, no se han definido parámetros físicos con un comportamiento característico para cada fuente, por tanto, no se han establecido métodos adecuados para su evaluación.

Además, este análisis se basó en estudios mineralógicos cualitativos, mientras que los análisis de procedencia se han cimentado en ensayos cuantitativos comparativos para confirmar la procedencia. Para establecer un posible origen, se requiere establecer la huella geoquímica de 1) asociaciones de minerales metamórficos, 2) elementos traza y / o 3) elementos de tierras raras en circones por medio de ensayos cuantitativos que comparan con referencias estándar y una base de datos adecuada [51, 92, 94, 98, 105, 115].

Muchos estudios geológicos realizados en depósitos de jadeíta incluyen datos cuantitativos geoquímicos y minerales. Estos análisis son invasivos, requieren la movilidad de los objetos al laboratorio y rara vez se aplican en estudios arqueológicos. Los estudios anteriores dirigidos a establecer la relación entre un depósito específico y una muestra han encontrado cierto éxito al emplear técnicas elementales invasivas con una alta sensibilidad, como espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (LA-ICP-MS), análisis por activación neutrónica (NAA) o espectrometría por dispersión de longitud de onda (WDS), combinadas con análisis mineralógico y geoquímico [108, 117, 170]. Como se mencionó anteriormente, también se puede emplear XRF o PIXE, pero su éxito es limitado, principalmente debido a la compleja composición química de las rocas de jade y al acceso limitado a las referencias de jadeíta de otros depósitos con fines de comparación.

Una de las principales limitantes que enfrentaron estos análisis es la disparidad entre los métodos aplicados en los estudios geológicos y utilizados en los estudios arqueológicos. Por tanto, a pesar de que existen investigaciones extensas de los yacimientos de jadeíta, los datos que estos proporcionan no son comparables con los obtenidos del análisis de objetos de patrimonio cultural, ya que no se guían por los mismos protocolos [141].

La investigación presentada por Niespolo en 2014 expone perfectamente las dificultades que existen al correlacionar un conjunto de muestras con un depósito de jadeíta, incluso usando geoquímica mineral e isótopos estables. Niespolo destaca que, además de los complejos procesos de formación de minerales y

la composición química heterogénea de la jadeíta, existe una escasez de bases de datos creadas bajo los mismos protocolos que facilitarían la comparación de datos [141].

La procedencia de las materias primas es comúnmente la cuestión principal en las investigaciones arqueológicas de piedra verde [35]. Sin embargo, la identificación precisa de los minerales a través de métodos cualitativos es fundamental y debe preceder a los análisis de procedencia, a fin de que se asegure la representatividad de los métodos cuantitativos. Las colecciones mesoamericanas pueden constar de miles de piezas; la mayoría de ellos no se han identificado correctamente o, como máximo, solo se ha estudiado una pequeña selección de piezas. Muchas veces, los estudios de procedencias se basan en unas pocas piezas que pueden no ser representativas de toda la colección. Si bien esto no ha sido necesario en los estudios de procedencia de materiales homogéneos como la obsidiana, es inevitable cuando se trata de mezclas minerales.

Pese a ello, existe una serie de preguntas arqueológicas diferentes que no están relacionadas con la procedencia y también pueden responderse mediante la identificación y caracterización de minerales. Estas preguntas tratan sobre las opciones, adaptaciones y decisiones culturales, el acceso y la comercialización de materias primas, así como el fortalecimiento de los conceptos que rodean el simbolismo del jade. Por ejemplo, la importancia relativa de la jadeíta en comparación con otras piedras verdes y cómo esta información modifica la comprensión actual de la ideología de una cultura [11, 13].

Comentarios finales

Tras la evaluación de las técnicas implementadas se observó que la implementación de métodos cualitativos como sistema de selección previa a los estudios cuantitativos es el criterio más adecuado para el estudio de objetos de lítica. Esta metodología asegura la preservación de las piezas y la representatividad de los resultados.

Al evaluar el conjunto de técnicas analíticas antes descrito, se pueden realizar las siguientes afirmaciones. Las técnicas de imagen demostraron ser sistemas de alta velocidad y generalmente de bajo costo que dan una idea rápida sobre la heterogeneidad de la(s) pieza(s), delimitando el tamaño de la muestra de estudio y marcando las zonas de interés dentro de la misma. La implementación conjunta de FTIR y espectroscopía Raman con equipos portátiles asegura la identificación mineral de las fases mayoritarias y de un buen número de fases minoritarias. Mientras que la caracterización de la composición elemental puede lograrse con éxito al implementar conjuntamente XRF y PIXE para lograr una comparación de los resultados de la identificación mineral, al mismo tiempo que se obtienen las concentraciones de cada uno de los elementos detectados.

La determinación de la densidad relativa no proporcionó una clasificación certera de los minerales. Por tanto, si no es complementada con otras técnicas analíticas, no se recomienda su uso. La implementación de técnicas invasivas proporciona información detallada de la mineralogía y composición elemental de las piezas. Sin embargo, esta información es de mayor utilidad en los casos en los que se pueda un muestreo que permita la comparación con fuentes conocidas. Este muestreo será más adecuado y eficaz si se implementan primeramente métodos cualitativos.

Capítulo 7. Estudio de objetos tallados en piedra verde procedentes del Complejo Plaza de las Columnas, Teotihuacán

El presente capítulo expone los resultados del conjunto de técnicas analíticas aplicadas al estudio de objetos líticos tallados en piedra verde procedentes del Complejo Plaza de las Columnas, Teotihuacán. Se utilizó una metodología basada en los elementos discutidos en los capítulos precedentes, a partir de los cuales se decidió implementar espectroscopía infrarroja, espectroscopía Raman, espectroscopía de fluorescencia de rayos X y espectrometría por dispersión de energías de rayos X acoplada a un microscopio electrónico de barrido. El objetivo de esta caracterización fue determinar la viabilidad en la aplicación de estos métodos en objetos arqueológicos.

7.1 Contexto arqueológico

Teotihuacán, denominada como *“el lugar donde los hombres se convierten en dioses”* o *“la ciudad de los dioses”*, es una de las ciudades de mayor dimensión e importancia del mundo prehispánico debido a su estructura gubernamental, planificación urbana y carácter multiétnico que la diferenciaron del resto de las civilizaciones del Altiplano Central mexicano [171]. Esta urbe, venerada desde época prehispánica y descrita como capital de un estado, ciudad sagrada, centro articulador del comercio, redistribuidor de materias primas y centro de peregrinación, fue un punto de referencia desde el comienzo de la ocupación española y en la actualidad es reconocida como Patrimonio Mundial protegido por la UNESCO (1987) [172].

El origen de Teotihuacán se ubica en el primer siglo antes de nuestra era y su apogeo se sugiere durante el periodo Clásico mesoamericano (200-900 d.C.) [173]. Las investigaciones arqueológicas dividen su ocupación en seis fases: Patlachique (150 a.C. – 0), Tzacualli (0 – 150 d.C.), Miccaotli (100/150 – 200 d.C.), Tlamimilolpa (200 – 350 d.C.), Xolalpa (350 – 550 d.C.) y Metepec (550 – 650 d.C.); con dos fases postteotihuacanas: Coyotlatelco (650 – 850 d.C.) y Mazapa (850/900 – 1000 d.C.) [174]. La ciudad de Teotihuacán se construyó en un valle rico en recursos naturales en el actual Estado de México y ocupó una superficie máxima de 20 km² con un cenit poblacional de más de cien mil habitantes [173].

La sociedad teotihuacana se caracterizó por su estratificación, especialización y multiétnicidad que posibilitaron el desarrollo de un complejo sistema de relaciones políticas, económicas y sociales donde diversos grupos se beneficiaban de la presencia de artesanos dedicados a numerosos oficios dentro del mismo territorio [171]. Este sistema agilizó su crecimiento a tal grado que hoy se encuentran vestigios distintivos de esta cultura en otros sitios en el área de Mesoamérica como Monte Albán (Oaxaca) y Tikal (Guatemala) [172].

La estructura gubernamental teotihuacana fue una excepción en el área de Mesoamérica, distinguiéndose por la ausencia de logros individuales y de culto a los gobernantes [175]. Este sistema no sólo aseguró el abastecimiento regular de recursos esenciales sino también favoreció el

progreso económico a través de redes de intercambio cimentadas en la sobreproducción de bienes en talleres especializados y muchas veces de carácter foráneo [174, 176].

Teotihuacán estuvo conformada por diversos grupos étnicos donde el control poblacional se logró a través de la división de la ciudad en conjuntos multifamiliares basados en lazos parentales donde los integrantes formaban grupos dedicados a un mismo oficio [177]. La mayoría de estos grupos se asentó en la periferia de la ciudad y, entre los más representativos se encontraba la población procedente de Veracruz (Barrio de los Comerciantes), Oaxaca (Tlailotlacan o Barrio Oaxaqueño) y Michoacán (Asentamiento de Occidente) [178].

Pese a que algunos individuos extranjeros ocuparon barrios teotihuacanos, en general, la población teotihuacana vivía en la parte interior de la ciudad, alrededor del centro cívico y ceremonial [178]. Este consistió en grandes conjuntos arquitectónicos dedicados principalmente a actividades políticas, religiosas y administrativas; dispuestos en los cuatro cuadrantes que conforman el centro y que fueron delimitados por dos ejes intencionales: la Calzada de los Muertos (Norte-Sur) y la Ciudadela (Este-Oeste) [179].

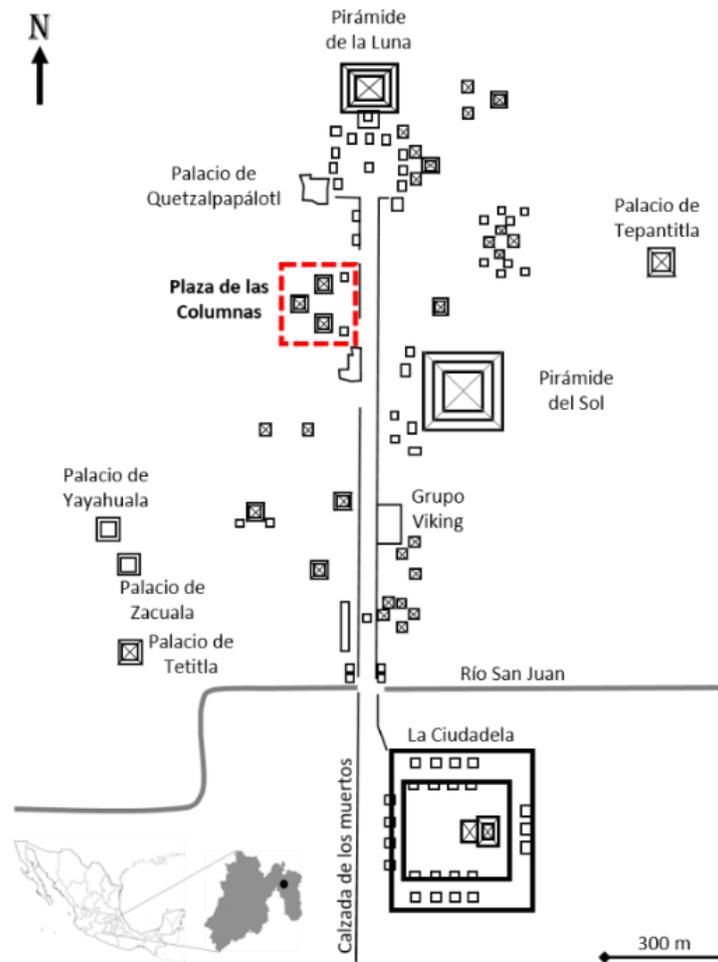


Figura 7.1 Mapa de la ciudad de Teotihuacán. Se resalta en rojo el Complejo Plaza de las Columnas.

Al oeste de la Calzada de los Muertos, entre las Pirámides del Sol y la Luna se encuentra uno de los cuatro complejos más grandes del sitio, el Complejo de Plaza de las Columnas (Figura 7.1), el cual ha sido uno de los menos estudiados en esta metrópoli [180]. Una de las pocas descripciones con las que se cuenta de este sitio data de 1878 cuando Gumersindo Mendoza promovió uno de los primeros estudios sistemáticos en Teotihuacán [181].

Mendoza describió la Plazuela de las Columnas, como era conocida por los habitantes de la región, como “cinco cúmulos de piedras que forman un triángulo perfecto” y, dados los “indicios de grandes pórticos”, expuso la posibilidad de que este sitio hubiese sido habitado por “los Sumos Sacerdotes o los monarcas que gobernaban los pueblos que habían contribuido para levantar las dos grandes pirámides, y fundar aquella populosa ciudad” [182].

A pesar de las hipótesis de Mendoza, no fue hasta 2015 que se retomó el interés en este conjunto y bajo la dirección de Verónica Ortega Cabrera, Saburo Sugiyama, Nawa Sugiyama, William L. Fash y David Carballo se inició el Proyecto Plaza de las Columnas. Esta investigación ha explorado, excavado, registrado, recuperado y analizado materiales arqueológicos en áreas estratégicas de la Plaza de las Columnas y de la Plaza Norte de la Pirámide del Sol para entender las actividades económicas, políticas, y rituales que se sostuvieron en la antigua ciudad de Teotihuacán [181].

Las cuatro temporadas que han conformado el Proyecto Plaza de las Columnas han resultado en la descripción parcial de su extensión (75,000 m² con tres montículos piramidales) y de las actividades que se llevaban a cabo en este recinto, principalmente administrativas y ceremoniales [180]. Durante esta investigación se descubrieron numerosos fragmentos de pintura mural y cerámica de posible estilo maya que confirmarían la interacción entre ambas culturas y sugieren el uso residencial de este complejo no sólo para la élite local sino también para una posible élite procedente del área maya [183]. A estos descubrimientos se suman el hallazgo de objetos líticos tallados en piedra verde, cuya descripción permitiría comprender mejor las relaciones políticas, sociales y económicas que tenían lugar en este sitio.

7.2 Materiales y métodos

El desarrollo de este capítulo consistió en el análisis de seis placas perforadas y dos figuras antropomorfas talladas en piedra verde descubiertas en los frentes C y D durante las temporadas dos (2016) y cuatro (2018) del Proyecto Plaza de las Columnas (Figura 7.2). Los objetos fueron proporcionados por los investigadores Dr. Saburo Sugiyama y Dra. Nawa Sugiyama, y la denominación de cada pieza corresponde con la asignada por dicho proyecto. Las piezas corresponden a dataciones en torno al 450 A.D.

Las fotografías de registro y con iluminación ultravioleta se capturaron con una cámara Canon™ EOS Rebel T5i con lente macro FD de 50 mm. Las muestras se iluminaron con flashes Mircopro™ EX300 con caja suavizadora de luz, mientras que fluorescencia ultravioleta se logró con lámparas UVP™, modelo UVGL-58 con longitudes de onda de 254 nm y 366 nm. Se capturaron dos fotografías (anverso y reverso) por cada muestra.



Figura 7.2 Objetos de lítica tallados en piedra verde hallados en los frentes C y D del complejo Plaza de las Columnas durante las temporadas dos (2016) y cuatro (2018) del Proyecto del mismo nombre. Los nombres designados por el proyecto son: (a) D18-0488 EL-D452.001; (b) C16-1939 EL-87A; (c) D18-0681 EL-D507.001; (d) D16-0611; (e) D18-0489 EL-D453.

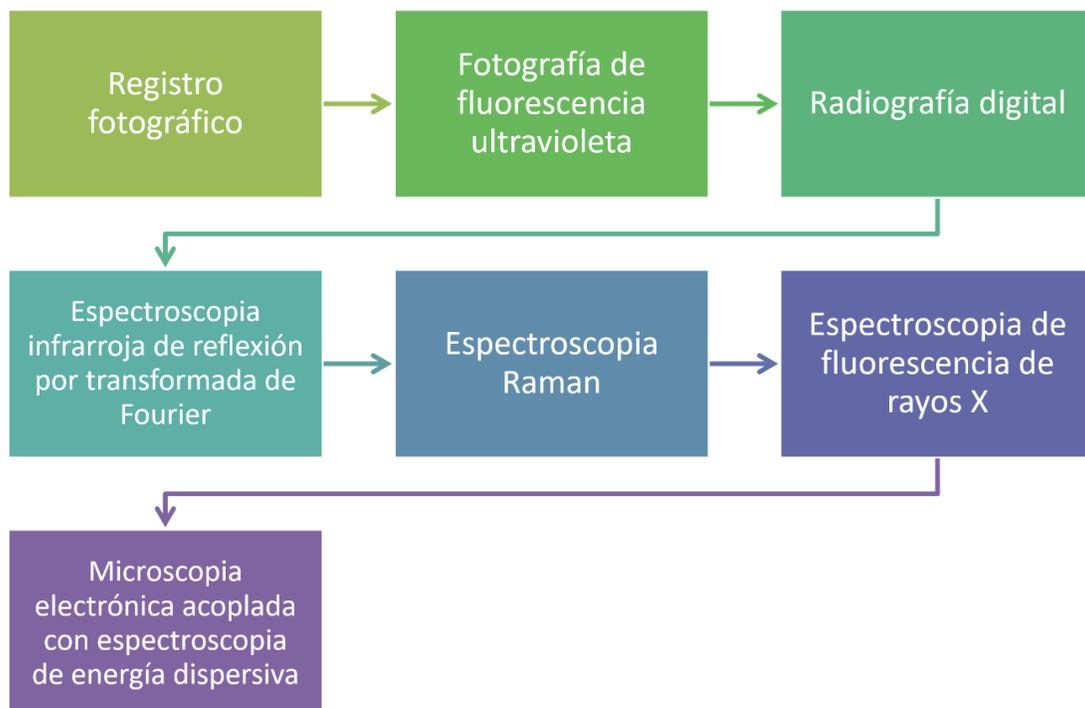


Figura 7.3 Secuencia metodológica aplicada a los objetos de lítica tallados en piedra verde hallados en los frentes C y D del complejo Plaza de las Columnas.

El registro digital de las radiografías se realizó con un sistema de rayos X marca POSKOM™, modelo PXM-40BT, basado en un tubo de rayos X D124-TOSHIBA™, con un filtro de Al de 2.5 mm. Para el registro de las radiografías se usó un sistema VIDISCO™, modelo Flash X PRO. Se probaron varias condiciones de análisis entre 40 – 55 kV y 21 – 32 mA. Para la mayoría de las muestras, la combinación de 40 kV y 32 mA fue la que presentó un mejor contraste.

La identificación mineral se realizó, por un lado utilizando el espectrómetro Alpha FTIR de Bruker™ en modo de reflexión externa. Los espectros tienen una resolución de 4 cm^{-1} en el rango de infrarrojo cercano ($400\text{ cm}^{-1} - 4000\text{ cm}^{-1}$). Los objetos se posicionaron en el punto focal a 15 mm del espectrómetro y el área de análisis es de 5 mm^2 . Los espectros se analizaron con el software de Opus®. La identificación de los minerales se hizo por comparación con espectros de referencia [128, 145, 148, 146].

Por otra parte, el estudio por espectroscopía Raman se efectuó con un espectrómetro i-Raman-Plus de BWTek™ con longitud de onda de excitación de 532 nm. El rango espectral de este sistema es de 175 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} , una resolución de 4.5 cm^{-1} y un área de análisis de $105\text{ }\mu\text{m}$ de diámetro. Se usó un porcentaje de la potencia variable entre 5-100%, con un tiempo de adquisición que osciló entre 0.2 y 10 segundos. Todos los datos se procesaron con el software BWSpec®. En ambos casos, los espectros Raman se identificaron por comparación con la base de datos RRUFF [149] y con el programa Crystal Sleuth®.

Los datos de fluorescencia de rayos X se generaron utilizando el equipo portátil SANDRA (Sistema de Análisis No Destructivo de Rayos X) desarrollado en el Instituto de Física de la UNAM [152]. Este sistema consiste en un detector Amptek™ X-123SDD fijo a 45° con respecto a la dirección de excitación de los rayos X. El detector tiene ventana de berilio con área de análisis de 17 mm^2 al ser colimado. El tubo de rayos X tiene ánodo de molibdeno y las condiciones de análisis se fijaron en 35kV, 0.300mA con un tiempo de adquisición de 120s. Los espectros fueron analizados con el programa AXIL® [153]. El análisis SEM-EDS se realizó con un equipo Hitachi™ TM3030 en condiciones de observación para EDX, modo de imagen BSE COMPO y voltaje de aceleración de 15kV.

7.3 Resultados

El registro fotográfico de las muestras se presenta en las Figuras 7.2 (anverso) y 7.4 (reverso). Los resultados de la prospección con radiación ultravioleta se muestran en la Figura 7.5. El uso de esta radiación mostró que la mayoría de las muestras son opacas a la radiación ultravioleta de onda corta; mientras que sólo las tres muestras con registro D18-0488 y la figura antropomorfa con número de inventario D18-0489.002 son opacas a ambas longitudes de onda. Por otra parte, la muestra D16-0611 exhibió una respuesta débil restringida a las vetas que cruzan la roca; sin embargo, la roca en sí misma fue opaca bajo ambas longitudes de onda.

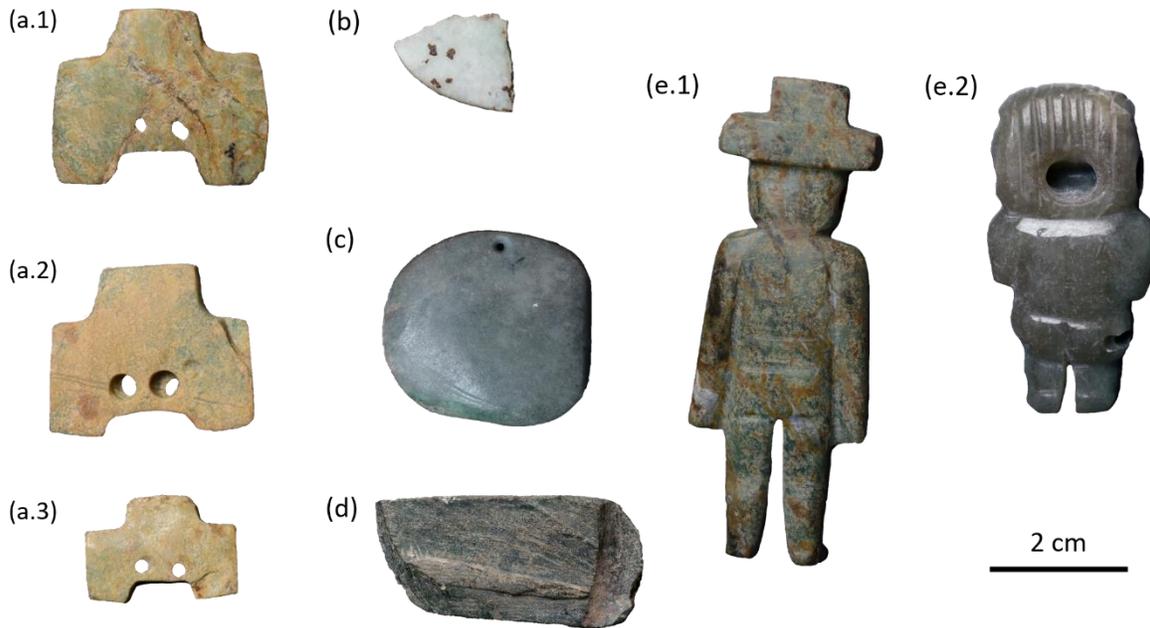


Figura 7.4 Reverso de los objetos de lítica tallados en piedra verde hallados en los frentes C y D del complejo Plaza de las Columnas durante las temporadas dos (2016) y cuatro (2018) del Proyecto del mismo nombre. Los nombres designados por el proyecto son: (a) D18-0488 EL-D452.001; (b) C16-1939 EL-87A; (c) D18-0681 EL-D507.001; (d) D16-0611; (e) D18-0489 EL-D453.

Las muestras C16-1939 y D18-0681 sólo reaccionaron a la radiación ultravioleta de onda larga, manifestando una fluorescencia media en tonos entre azul-verde y blanco. El reverso de la figura antropomorfa D18-0489.001 presentó una fluorescencia débil en tono verde resultado de la interacción con la radiación ultravioleta de onda larga. El anverso de esta pieza fue opaca a esta longitud de onda.

Las muestras C16-1939, D18-0681, las piezas mediana y chica con número de inventario D18-0488, presentaron una respuesta homogénea a los rayos X, variando en el tono de gris (Figura 7.6). Esto es un indicador de que si bien son minerales con densidades distintas entre ellas, de estar presentes otros minerales, no es posible distinguir entre ellos dentro de una misma pieza. Por el contrario, la muestra D16-0611 y la pieza grande del grupo D18-0488 manifiestan cambios de tonalidades e incluso en la muestra D16-0611 es posible observar los detalles del tallado de la pieza.

Se obtuvo poca información de las radiografías de las figuras antropomorfas, debido al grosor de estos objetos. Los mejores resultados permitieron observar detalles de los grabados de las piezas y fue posible distinguir variaciones de densidad en la muestra D18-0489.002; sin embargo, estas imágenes no presentan ni buen contraste ni buena resolución espacial.

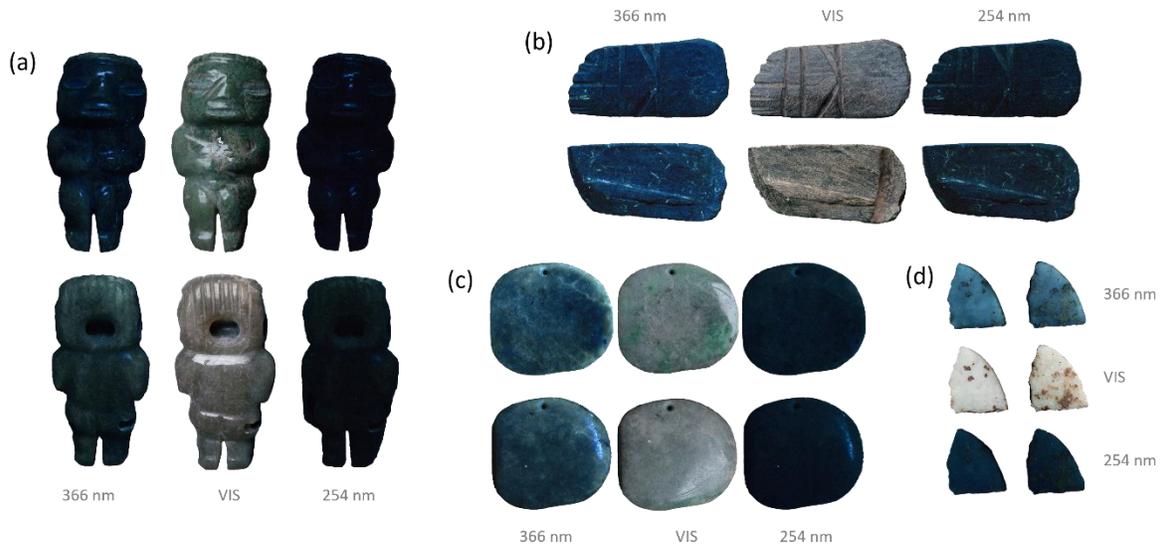


Figura 7.5 Fotografías con iluminación estándar y de fluorescencia ultravioleta de las muestras (a) D18-0489 EL-D453.001; (b) D16-0611; (c) C16-1939 EL-87A; y (d) D18-0681 EL-D507.001 hallados en los frentes C y D del complejo Plaza de las Columnas durante las temporadas dos (2016) y cuatro (2018) del Proyecto del mismo nombre.

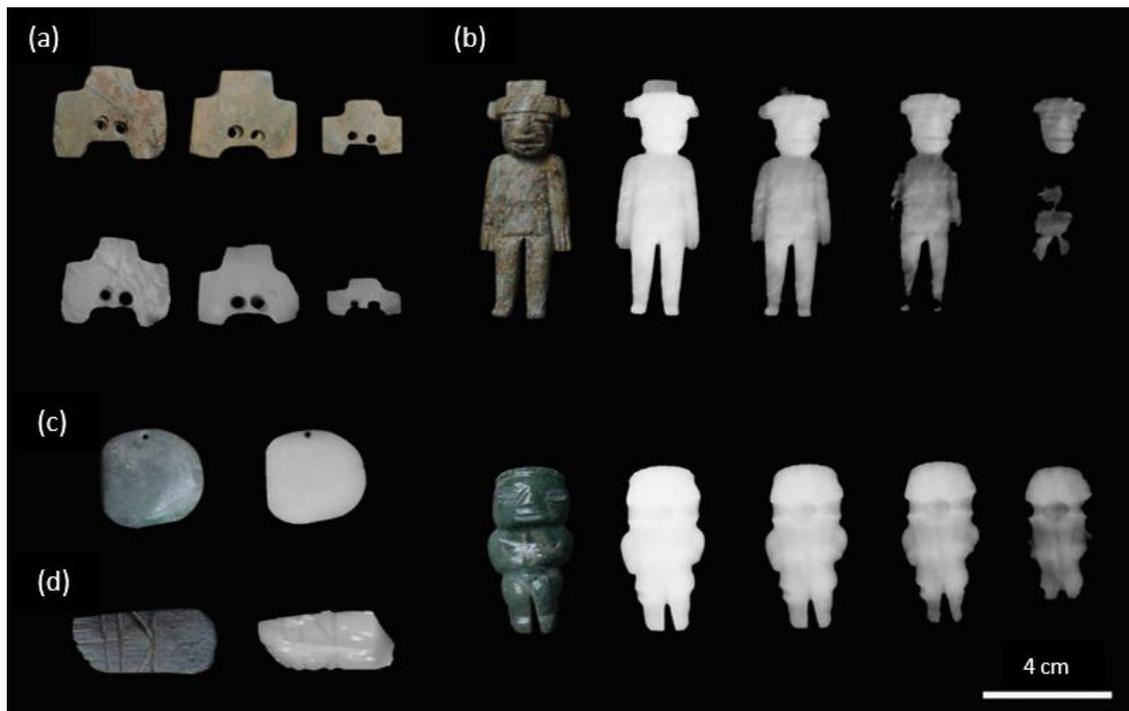


Figura 7.6 Radiografía digital de los objetos de lítica tallados en piedra verde hallados en los frentes C y D del complejo Plaza de las Columnas durante las temporadas dos (2016) y cuatro (2018) del Proyecto del mismo nombre. Las condiciones de análisis de los objetos (a) D18-0488 EL-D452.005; (c) D18-0681 EL-507.001; (d) D16-0611, fueron 40 kV y 32 mA. Para los objetos (d) D18-0489 EL-D453 las condiciones que se muestran son: 40 kV, 32 mA; 45 kV, 32 mA; 50 kV, 21 mA; y 55 kV, 32 mA, de izquierda a derecha.

La espectroscopía infrarroja identificó jadeíta en las muestras C16-1939 y D18-0681 (Figura 7.7 a), cuyos bandas concuerdan con las reportadas para este mineral: 434 s y 586 s (τ SiO₄), 471 s y 665 w (δ Si–O–Si), 528 s (interacciones Al–SiO₄), 952 m (ν Si–O) y, 1093 s y 1174 m (ν_{as} Si–O–Si) cm⁻¹ [145]. Por su parte, la figura antropomorfa D18-0489.002 presenta bandas que corresponden con la albíta 788 w (δ Si–O–Si) y 1043 cm⁻¹; y bandas que corresponden a la onfacita: 432 s, 458 s (τ SiO₄), 521 s (interacciones Al–SiO₄), 568 s, 960 s (ν Si–O) y 1067 s (ν_{as} Si–O–Si) cm⁻¹ [145].

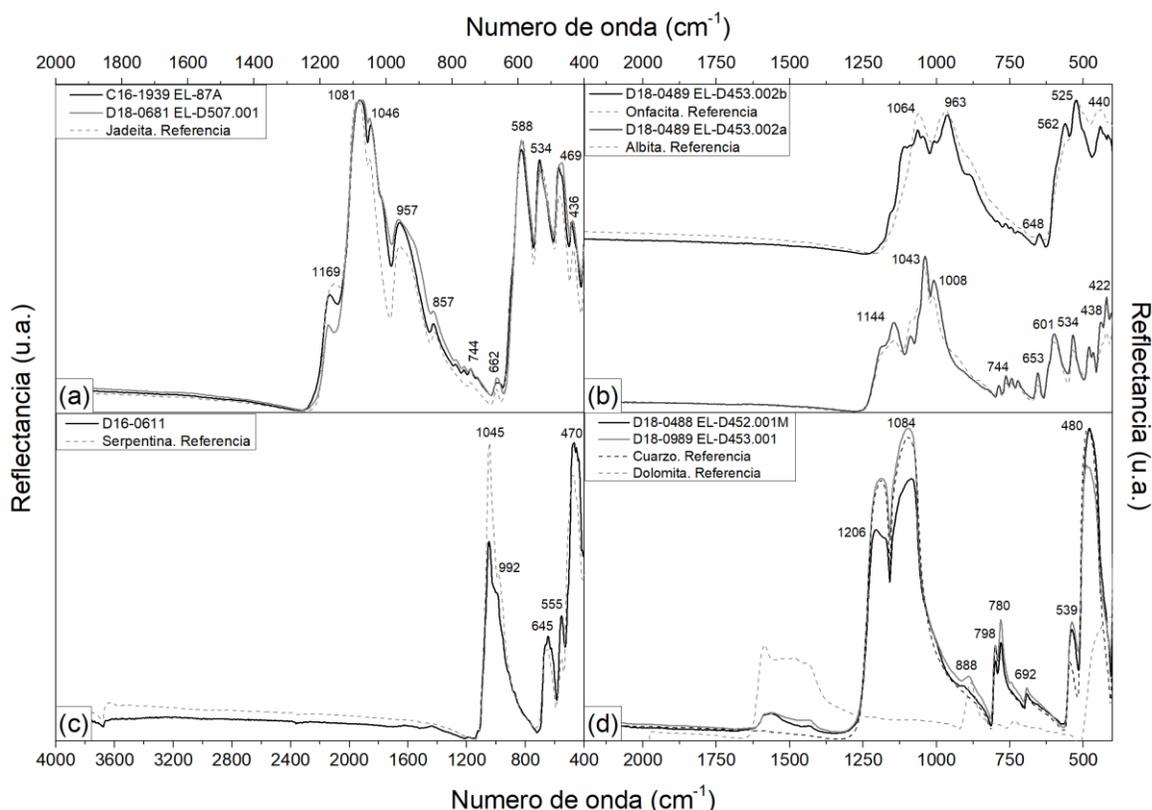


Figura 7.7 Espectros infrarrojos normalizados de las muestras: (a) C16-1939 EL-87A y D18-0681 EL-D507.001 comparado con un espectro de referencia de jadeíta; (b) dos regiones de análisis en la muestra D18-0489 EL-453.002 comparadas con espectros de referencia de onfacita y albíta; (c) D16-0611 comparado con un espectro de referencia de serpentina; (d) D18-0488 EL-D452.001M y D18-0489 EL-453.001 comparado con espectros de referencia de cuarzo y dolomita.

La muestra D16-0611 fue identificada como parte del grupo de la serpentina con bandas en: 469 s cm⁻¹ (δ Si–O–Si, Mg–O), 555 m cm⁻¹ (ω o τ Mg–O/Si–O), 645m cm⁻¹ (γ Mg–OH), 992 sh y 1045 s (δ Si–O); además de una interacción en 3680 w cm⁻¹ que corresponde a los estiramientos del enlace Mg–OH [184, 185]. La serpentina es un tipo de anfíbol cuyo grupo cuenta con más de 20 miembros, de los cuales las tres variantes más representativas son antigorita, lizardita y crisotilo. Si bien las técnicas de espectroscopía infrarroja por absorción permiten distinguir entre los miembros principales de este grupo [184], los espectros infrarrojos de reflexión, al tener una menor resolución espectral, no permite distinguir el tipo de serpentina al cual pertenece la muestra.

Por último, en cuatro muestras se identificó una mezcla de cuarzo con un carbonato. Las bandas IR correspondientes al cuarzo se observaron en: 480 s y 540 m (δ O–Si–O), 690 w y 800 m (ν_s Si–O–Si)

y 780 cm^{-1} ($\nu_s \text{ SiO}_4$) [186]. El carbonato, identificado como posible dolomita, presentó bandas características en el intervalo entre $1390 - 1570 \text{ cm}^{-1}$ (ν_3), con una banda de baja intensidad en 887 cm^{-1} (ν_2) [187, 188]. Los carbonatos al igual que las serpentinas, exhiben variaciones menores a la resolución del equipo, lo cual impide afirmar de qué tipo de carbonato se trata.

La espectroscopía Raman confirmó la información obtenida mediante la técnica de FTIR. Esta técnica identificó jadeíta en las muestras C16-1939 y D18-0681 EL-D507.001 (Figura 7.8 a), cuyos bandas concuerdan con las reportadas para este mineral: 373 y 425 cm^{-1} ($\tau \text{ SiO}_4$), 525 cm^{-1} (vibración del catión de Al, acompañada de inclinación del tetraedro SiO_4), 574 cm^{-1} (vibraciones de inclinación del tetraedro SiO_4 , acompañadas de la vibración del catión de Al en el eje b), 696 cm^{-1} ($\nu \text{ Si-O-Si}$), 991 cm^{-1} ($\nu \text{ Si-O}$), 1036 cm^{-1} (ν_s y $\nu_{as} \text{ Si-O}$) [80, 81].

A diferencia del análisis por FTIR, esta técnica permitió diferenciar entre los tres miembros principales del grupo de la serpentina, determinando que la muestra D16-0611 es del tipo antigorita (Figura 7.8 b). Este mineral presenta bandas Raman en 234 cm^{-1} (vibraciones O-H-O), 378 cm^{-1} ($\nu_s \text{ SiO}_4$), 686 cm^{-1} ($\nu_s \text{ Si-O-Si}$), y 1048 cm^{-1} ($\nu_{as} \text{ Si-O-Si}$). Los minerales lizardita y crisotilo se caracterizan por una banda adicional alrededor de 345 cm^{-1} , dos bandas de baja intensidad entre $600 - 650 \text{ cm}^{-1}$ que en la antigorita es una banda única en 638 cm^{-1} , y no presentan ninguna banda alrededor de 1045 cm^{-1} [189].

Las distintas regiones analizadas de la muestra D18-0489 EL-453.002 señalan la presencia de albita (Figura 7.8 c y d) y onfacita. Por un lado, en el grupo de los feldespatos, del cual forma parte la albita, las vibraciones entre $450 - 580 \text{ cm}^{-1}$ son atribuidas a las vibraciones de tipo ν , δ y de "respiración" de los anillos Si(Al)-O-Si(Al) , las vibraciones menores a 450 cm^{-1} son atribuidas tanto a la rotación como a la traslación de tetraedros de SiO_4 y a la flexión externa de los cationes alcalinos. Los modos vibracionales ubicados entre $600 - 800 \text{ cm}^{-1}$ son producto de la deformación interna del tetraedro SiO_4 , mientras que los modos $900 - 1200 \text{ cm}^{-1}$ son causadas por las vibraciones de "respiración" y de tipo ν del enlace Si(Al)-O . Por otro lado, la onfacita se distingue de la jadeíta por su posición de la banda debida a la vibración $\nu \text{ Si-O-Si}$ [12].

Finalmente, las tres muestras del grupo D18-0488 EL-D452.001 y la muestra D18-0489 EL-453.001 fueron identificadas como una mezcla de cuarzo (vibración en 468 cm^{-1} debido a vibraciones tipo ν y δ del enlace Si-O-Si) y dolomita (178 y 301 (modos vibracionales de la red cristalina), 726 cm^{-1} ($\nu_4 \text{ CO}_3$) y 1100 cm^{-1} ($\nu_1 \text{ CO}_3$)) [190, 191]. En estas muestras también se obtuvieron espectros que coinciden la magnesita, mostrando bandas en 327 , 738 y 1100 cm^{-1} [191].

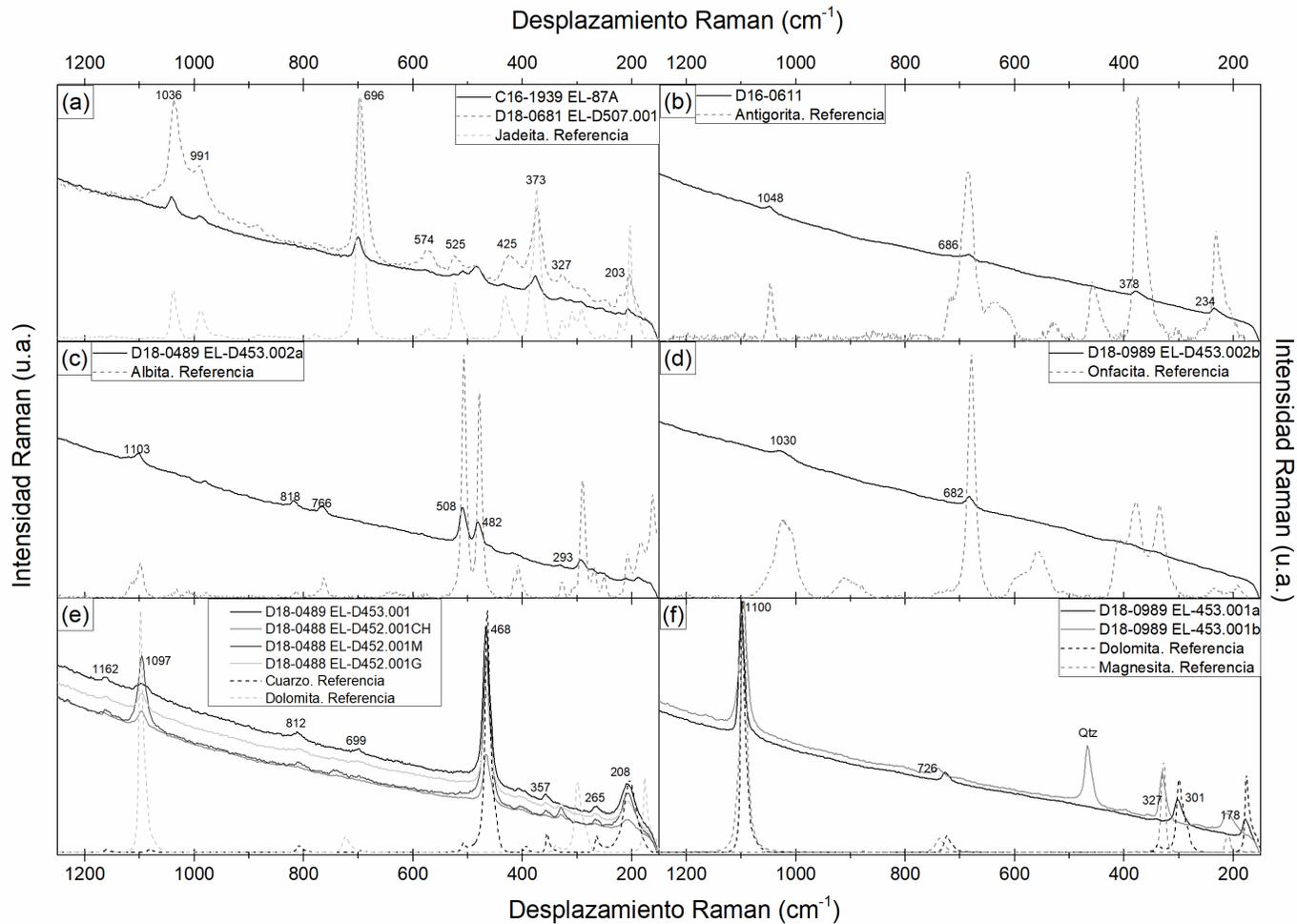


Figura 7.8 Espectros Raman normalizados de las muestras: (a) C16-1939 EL-87A y D18-0681 EL-D507.001 comparado con un espectro de referencia de jadeíta; (b) D16-0611 comparado con un espectro de referencia de serpentina; D18-0489 EL-453.002 comparada con espectros de referencia de (c) albita y (d) onfacita; (e) D18-0488 EL-D452.001 y D18-0489 EL-453.001 comparado con espectros de referencia de cuarzo y dolomita; (f) dos regiones de la muestra D18-0489 EL-453.001 comparada con el espectro de referencia de dolomita y magnesita.

Los resultados de la espectroscopía de fluorescencia de rayos X indican la heterogeneidad en la composición elemental de las muestras, tanto en elementos presentes en la muestra como en el porcentaje de los mismos. La Figura 7.9 muestra una comparación entre la composición elemental de muestras con la misma mineralogía.

Las muestras identificadas como jadeíta (C16-1939 y D18-0681 EL-D507.001) presentan cierta coincidencia tanto en el análisis de cada muestra como al comparar la composición elemental entre ellas. Las muestras presentan proporciones similares de Fe, Ca y Si, variando en la proporción de elementos ligeros (Al) y de elementos traza (K, Mn, Sr, Ni y Ti). Por el contrario, la muestra D18-0489 EL-D453, identificada como una mezcla de onfacita y albita, presenta variaciones en las proporciones presentes de la mayoría de los elementos de la matriz. Este comportamiento puede deberse a la mezcla mineral, así como al carácter microcristalino de este tipo de minerales.

Por otro lado, la muestra con mayor homogeneidad es D16-0611, la cual fue identificada como antigorita y exhibe contribuciones similares de Fe, Ni, Si, Ca, Mn, Cr, Ti y varía en elementos traza como Ti y K. Las variaciones de Mg y Al en esta muestra están relacionadas con la eficiencia del equipo en esta región. Finalmente, la mayoría de las muestras clasificadas como cuarzo mezclado con dolomita son heterogéneas y, dentro de una misma muestra, las proporciones de los elementos varían de forma evidente. Asimismo, este grupo presenta un mayor número de elementos traza y se caracteriza por la presencia de As, cuya identificación no se asocia directamente con los minerales identificados anteriormente.

El análisis SEM-EDS se realizó en aquellas muestras cuyo tamaño permitiera su acceso a la cámara de vacío del sistema. Mediante esta técnica se sugiere la presencia de zircón, albita y/o jadeíta en la muestra C16-1939; albita y/o jadeíta en la muestra D18-0681 EL-D507.001; y serpentina con un mineral rico en bario, probablemente barita, en la muestra D16-0611. La muestra D18-0488 EL-D452.001 presentó la composición de un óxido de silicio, aunque no fue posible establecer el tipo. Como se observa en la Figura 7.10, cada una de las muestras analizadas por SEM-EDS presenta regiones sin identificación. Esto se debe a que la composición elemental sugiere minerales no identificados mediante las técnicas de FTIR o espectroscopía Raman. Los rangos de variación de la composición elemental pueden corresponder a distintos minerales por lo que el uso exclusivo de esta información puede prestarse a identificaciones erróneas. Tal es el caso de la albita y la jadeíta, cuyo contenido de los elementos mayoritarios se encuentra dentro de un mismo intervalo. Por tanto, sin la corroboración de un método de identificación mineral, no es posible realizar una clasificación certera utilizando esta técnica.

Suponiendo la presencia única de jadeíta y utilizando el programa PX-NOM se calculó el número de iones con base en la configuración de seis oxígenos propuesta por Morimoto [49] para las muestras identificadas como jadeíta mediante espectroscopía infrarroja de reflexión y espectroscopía Raman. Los resultados se resumen en la Tabla 7.1 y los diagramas J-Q y W-Jd-Aeg se muestran en la Figura 7.11, como puede observarse de los resultados, ambas muestras, C16-1939 y D18-0681 EL-D507.001, se encuentran dentro de la clasificación de piroxenos sódicos con una composición principalmente de jadeíta.

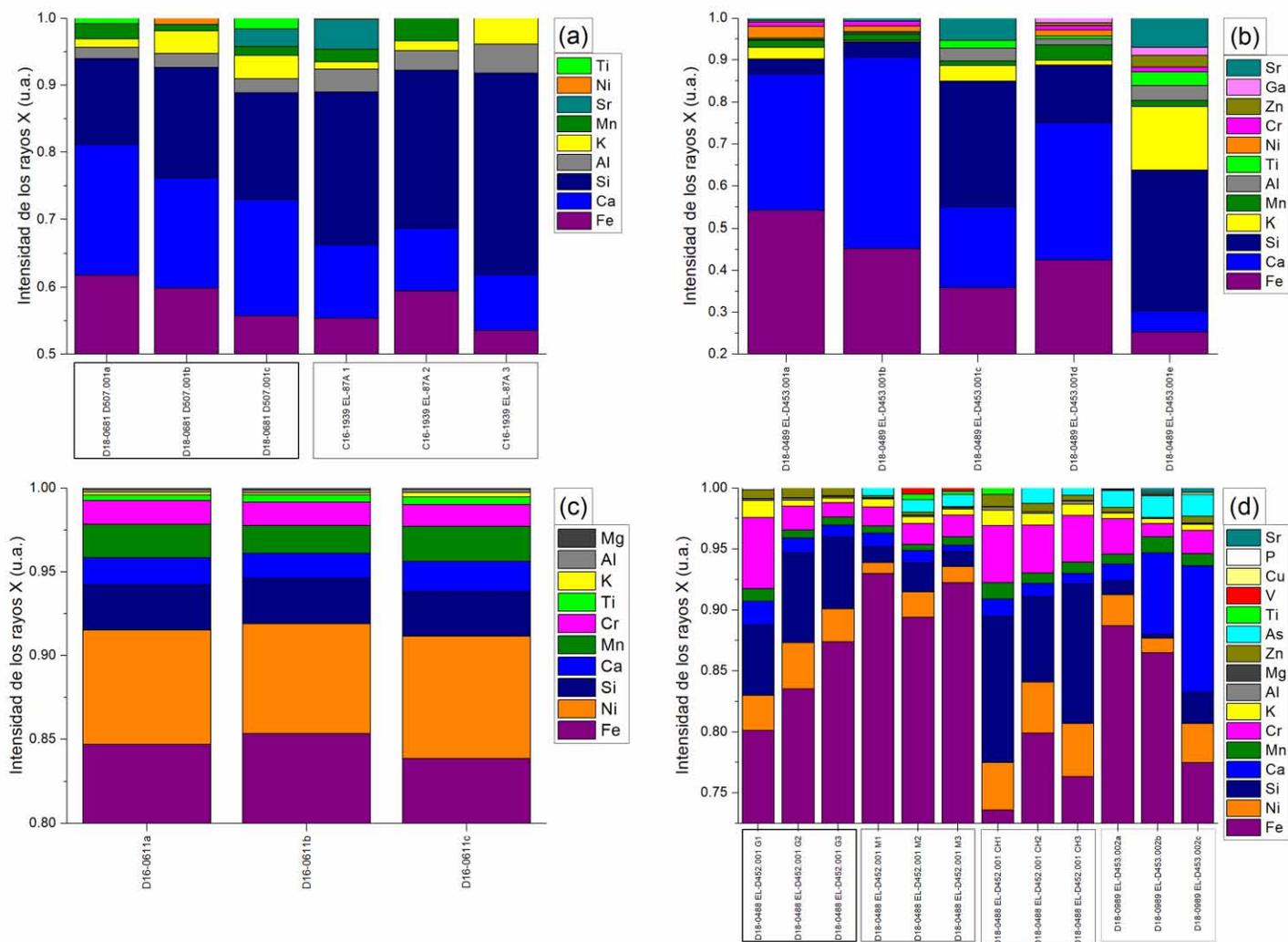


Figura 7.9 Composición elemental obtenida por XRF de las muestras: (a) C16-1939 EL-87A y D18-0681 EL-D507.001; (b) D18-0489 EL-453.002; (c) D16-0611 y (d) D18-0488 EL-D452.001 y D18-0489 EL-453.001.

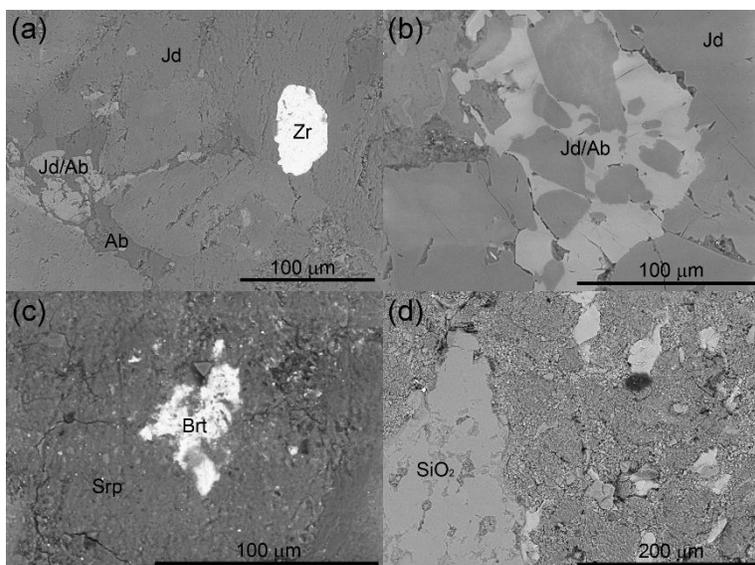


Figura 7.10 Composición elemental obtenida por SEM-EDS de las muestras C16-1939 EL-87A, D18-0681 EL-D507.001, D16-0611 y D18-0488 EL-D452.001CH.

Tabla 7.1 Número de iones con base en la configuración de seis oxígenos de acuerdo con Morimoto [49] y calculada utilizando el programa PX-NOM de dos de las regiones analizadas en las muestras C16-1939 EL-87A y D18-0681 EL-D507.001.

	C16-1939 EL-87A 1	C16-1939 EL-87A 2	D18-0681 EL-D507.001a	D18-0681 EL-D507.001b
SiO ₂	60.154	55.127	60.732	59.170
K ₂ O	0.120	1.024	0	0
Na ₂ O	14.626	13.467	14.478	14.154
Al ₂ O ₃	24.223	23.978	25.093	24.979
FeO	0.579	0.913	0.836	0.502
MgO	0.995	0.497	0.597	0.497
CaO	1.063	0.644	1.119	1.441
Si	2	1.951	2.005	1.993
Ti	0	0	0	0
Al (T)	0	0.049	0	0.007
Al (M1)	0.949	0.952	0.976	0.985
Fe ³⁺ (T)	0	0	0	0
Fe ³⁺ (M1)	0	0.021	0	0
Fe ²⁺	0.016	0.006	0.023	0.014
Mn	0	0	0	0
Mg	0.049	0.026	0.029	0.025
Ca	0.038	0.024	0.04	0.052
K	0.005	0.046	0	0
Na	0.943	0.924	0.927	0.924
Zn	0	0	0	0
Ni	0	0	0	0
Cr	0	0	0	0
Total	4	4	4	4
Piroxeno	Na	Na	Na	Na
J	1.886	1.849	1.853	1.849
Q	0.103	0.057	0.092	0.091
Jadeíta	94.81	94.93	95.27	95.3
Aegirina	0	2.1	0	0
Ca-Mg-Fe	5.19	2.97	4.73	4.7
Q-Jd-Aeg	Jd	Jd	Jd	Jd

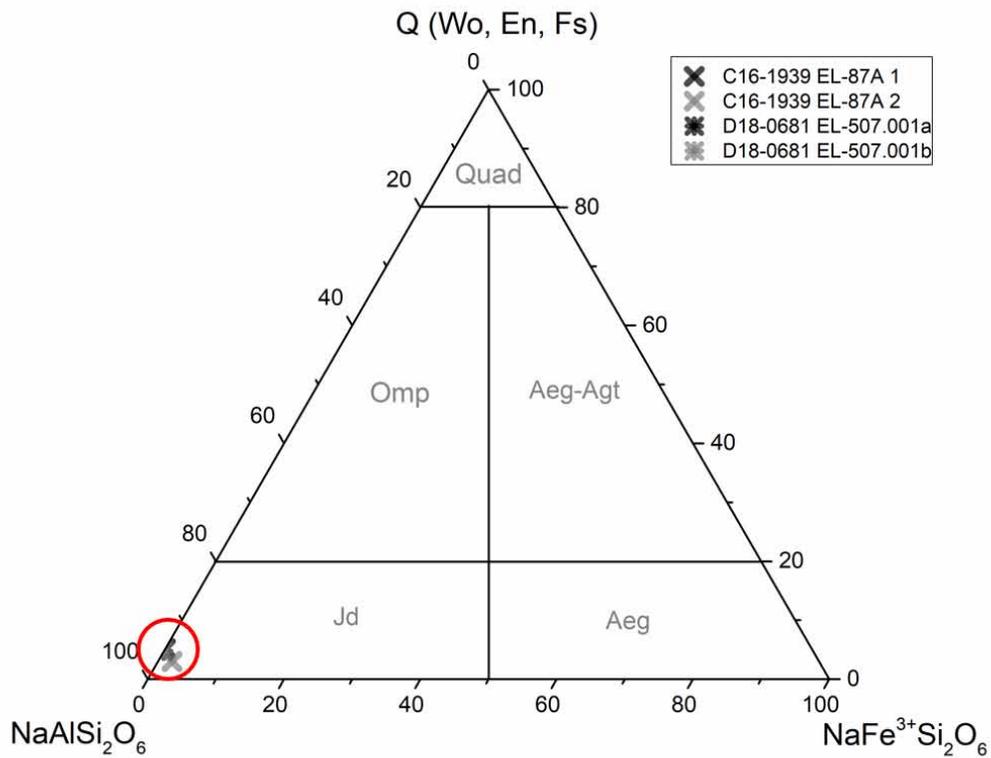
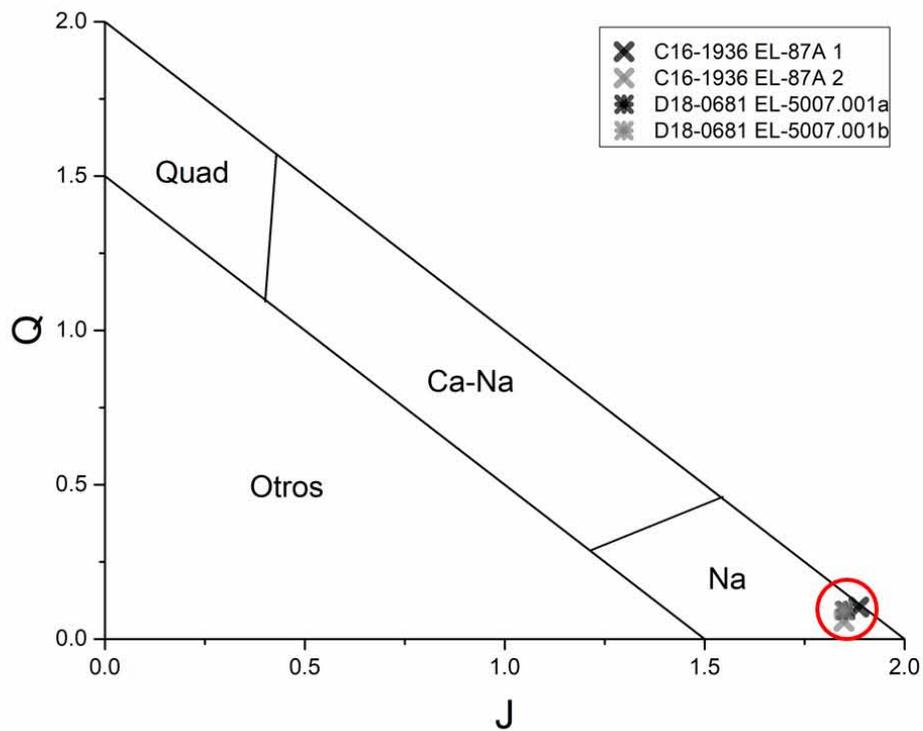


Figura 7.11 Diagramas Q-J y Q-Jd-Aeg calculados utilizando las concentraciones obtenidas por SEM-EDS y el programa PX-NOM de dos de las regiones analizadas en las muestras C16-1939 EL-87A y D18-0681 EL-D507.001.

7.4 Discusión

La Tabla 7.2 resume los resultados obtenidos mediante la metodología propuesta. Las técnicas de imagen permitieron hacer un catálogo de las piezas, registraron detalles de la manufactura y facilitaron la selección de zonas de interés. Por otro lado, el uso conjunto de las técnicas de espectroscopía infrarroja y espectroscopía Raman aseguró no sólo la identificación de jadeíta sino también de minerales como albita, onfacita, serpentina del tipo antigorita, cuarzo y dolomita; así como la distinción de minerales perteneciente a un mismo grupo. La caracterización elemental por medio de espectroscopía de fluorescencia de rayos X y SEM-EDS permitió la comparación de la composición elemental y se correlacionó con éxito con algunas fases minerales.

Tabla 7.2 Resultados obtenidos con la metodología propuesta

Pieza	FTIR	Raman	XRF	SEM-EDS
C16-1939 EL-87A	Jd	Jd	Fe, Si, Ca, Al, K, Mn, Sr	Ab/Jd, Zr
D18-0681 EL-D507.001	Jd	Jd	Fe, Ca, Si, K, Al, Mn, Sr, Ti, Ni	Ab/Jd
D18-0489 EL-D453.001	Ab + Omp	Ab + Omp	Fe, Mn, K, Ca, Si, Al, Cr, Sr, Ni, Ti, Ga, Zn	-
D16-0611	Srp	Atg	Fe, Ni, Si, Mn, Ca, Cr, Ti, K, Al, Mg	Srp, Brt
D18-0489 EL-D453.002	Qtz + Cb	Qtz + Dol + Mgs	Fe, Ca, Ni, Cr, As, Si, Mn, K, Sr, Zn, Al, Ti, Cu, V, P, Rb, Mg	-
D18-0488 EL-D452.001 CH	Qtz + Cb	Qtz + Dol + Mgs	Fe, Si, Ni, Cr, Ca, K, Mn, As, Zn, Al, Ti, Mg	SiO ₂
D18-0488 EL-D452.001 M	Qtz + Cb	Qtz + Dol + Mgs	Fe, Cr, Si, Ni, Ca, As, Mn, K, Ti, V, Zn, Al, Mg	-
D18-0488 EL-D452.001 G	Qtz + Cb	Qtz + Dol + Mgs	Fe, Si, Ni, Cr, Ca, Mn, K, Zn, Al, P, Mg	-

Abreviaciones minerales: Ab - albita, Atg - antigorita, Brt - barita, Cb - carbonato, Dol - dolomita, Jd - jadeíta, Mgs - magnesita, Qtz - cuarzo, Srp - serpentina

La información proporcionada por los equipos portátiles fue suficiente para los fines de la investigación. Una caracterización más detallada de las fases minerales puede lograrse implementando difracción de rayos X en sólidos con un equipo portátil. En ninguno de los casos se consideró indispensable la implementación de técnicas de laboratorio, aunque se sugiere el uso de PIXE para la caracterización cualitativa de la composición elemental de las piezas.

El análisis de las piezas arqueológicas difirió del estudio de los materiales descritos en los apartados anteriores principalmente en el uso del láser de 532 nm para la espectroscopía Raman y en la utilidad de los resultados obtenidos por SEM-EDS. En primer lugar, se observaron mejores resultados al implementar espectroscopía Raman con láser de 532 nm en comparación con el láser de 785 nm. Los espectros Raman de 532 nm, aunque débiles y con un alto fondo producto de la luminiscencia, fueron suficientemente específicos. Por otro lado, las pruebas realizadas con el láser de 785 nm resultaron en espectros para los cuales el efecto de luminiscencia impedía la observación de bandas características. Estos fenómenos no se observaron durante el estudio de las muestras de jade descritas previamente, las cuales lograron caracterizarse con éxito mediante ambas longitudes de onda.

En segundo lugar, la implementación de la técnica de SEM-EDS sin complementarse con una técnica microscópica de identificación mineral se vio limitada por el desconocimiento de otras propiedades de las fases minerales analizadas. Esto imposibilitó establecer una relación entre la composición elemental medida y fases minerales específicas. Por el contrario, durante el estudio del muestrario de jade del Museo del Jade, el empleo de microscopía petrográfica y SEM-EDS representó la caracterización de más de 20 fases minerales.

Comentarios finales del Capítulo 7

La metodología propuesta fue satisfactoria en el registro e inspección de las piezas, la identificación de las fases mayoritarias presentes y la caracterización de la composición elemental de las muestras. Los resultados obtenidos validan el uso de esta metodología cimentada en técnicas no destructivas, no invasivas con equipos portátiles para el estudio de objetos tallados en piedra verde.

Si bien se han reportado con anterioridad objetos tallados en jadeíta, albita, onfacita, serpentina y cuarzo, es la primera ocasión que se reporta cuarzo mezclado con dolomita en la elaboración de objetos de lítica mesoamericanos. Por tanto, es necesario realizar un estudio más a detalle de este material, de su empleo como materia prima, significado y posibles yacimientos.

Por otra parte, el empleo de materiales distintos a la jadeíta en este sitio arqueológico establece nuevas preguntas de investigación. Si el Complejo Plaza de las Columnas era un centro administrativo y ceremonial asociado a la élite maya para el 450 A.D. (de acuerdo a las dataciones de los arqueólogos) y las fuentes de jadeíta se encuentran en dicha región, ¿por qué no se encontraron un mayor número de piezas talladas en jadeíta, la cual ha sido denominada como símbolo de poder y prestigio en las culturas mesoamericanas? Considerando los hallazgos realizados en otras estructuras del mismo sitio arqueológico, ¿la preferencia de uso de otros materiales está relacionada con creencias culturales, sociales o religiosas; o con las reglas suntuarias para el uso de estos artefactos; o bien por decisiones tecnológicas para la manufactura de las piezas o con el acceso a cada una de las materias primas identificadas? Es necesario llevar a cabo el estudio material detallado de otras colecciones arqueológicas de Teotihuacán con la metodología propuesta en este capítulo para abordar adecuadamente estas cuestiones y dar una interpretación correcta, ya que los estudios de las colecciones de piedra verde de este sitio son escasos y limitados en cuanto al uso de técnicas analíticas.

Los resultados de esta investigación no permiten hacer una comparación con los yacimientos reportados de jadeíta y otros minerales verdes. Sin embargo, establece un precedente para estudios futuros en este rubro. Adicionalmente, el registro de los minerales presentes en el sitio arqueológico de Teotihuacán facilitará el estudio de las preferencias en la selección de materias primas para la confección de objetos de lítica.

Conclusiones

El desarrollo de una metodología consiste en establecer un método sistemático y aplicable al análisis de un objeto de estudio particular. Para lograrlo es necesaria la validación de los métodos que se desean formen parte de este procedimiento, es decir, se requiere evaluar, verificar y documentar las características de desempeño del método y determinar si estas cumplen o se adecuan a los requisitos previamente establecidos para las aplicaciones consideradas.

En primera instancia se requiere definir el problema analítico definiendo el tipo de muestra y de información requerida, ya sea cualitativa o cuantitativa, así como los niveles de exactitud y/o precisión deseados. De igual manera es necesario considerar el tiempo disponible para el estudio, los recursos instrumentales y económicos con los que se cuenta. El método adecuado será aquel que proporcione los límites de detección, exactitud, precisión, selectividad y rapidez óptimos.

La presente investigación logró su objetivo evaluando y documentando distintos métodos sistemáticos y aplicables al estudio de minerales de interés arqueológico, específicamente jadeíta y sus minerales asociados, aunque también fue exitosa en el estudio de minerales del grupo de la serpentina, carbonados y cuarzo. Asimismo, los materiales empleados para la evaluación de estos métodos, servirán en un futuro como materiales de referencia internos para el LANCIC-IFUNAM.

La aplicación de distintos métodos llevó a concluir que la implementación de una metodología basada únicamente en equipos portátiles permite la identificación y caracterización elemental exitosa de muestras de minerales de interés arqueológico. A través de las técnicas de imagen y colorimetría se realizó un catálogo de las piezas y se documentaron las respuestas de éstas a la radiación visible, ultravioleta de onda corta y de onda larga, así como a los rayos X.

En esta etapa, las técnicas de identificación mineral permitieron la clasificación de las fases mayoritarias y algunas minoritarias. En su mayoría, esta identificación se correspondió con éxito con los datos obtenidos con petrografía y SEM-EDS, lo cual suma confiabilidad y robustez al análisis. Al mismo tiempo, se establecieron las mejores condiciones de análisis para cada prueba y se establecieron espectros de referencia, no reportados previamente, para la técnica de FORS, la cual puede ser incluida en estudios futuros.

En primera instancia, la correlación entre los datos de XRF y petrografía a través de los diagramas de Si-Ca-Fe permitió establecer un primer criterio de clasificación. Este rubro requiere de un análisis más detallado de un número mayor de muestras para establecer su confiabilidad.

Las mediciones de la densidad relativa se relacionaron parcialmente con los resultados de FTIR portátil y con las fases mayoritarias observadas en petrografía. Esto refuerza la conclusión de que dicha propiedad aplicada como único criterio clasificación para mezclas de minerales, no es recomendable y requiere siempre la evaluación conjunta con otro método de identificación mineral.

Por otra parte, al comparar los resultados con sistemas fijos de laboratorio, si bien se observaron ventajas en sensibilidad y especificidad, la rapidez y universalidad de los métodos portátiles siguen siendo superiores para los estudios no invasivos de artefactos arqueológicos. En particular, los resultados de espectroscopía Raman con equipos portátiles contra sistemas fijos fueron muy

similares; mientras que los resultados por FTIR con el equipo de laboratorio presentaron desventajas debido al rango del análisis del equipo empleado.

La caracterización elemental por PIXE presentó ventajas considerables en comparación con el equipo de XRF no sólo por su sensibilidad, especificidad y selectividad sino también por el rango de análisis y el carácter cuantitativo del estudio. Por tanto, en los casos en los que sea una posibilidad, se recomienda como parte de la metodología. Cabe señalar que para realizar el análisis cuantitativo de XRF se requieren materiales de referencia certificados idealmente de jadeíta o de un material con una composición muy similar a la de las piezas estudiadas – con los cuales no se cuenta actualmente. De esta forma se minimizan las correcciones por absorción de rayos X en la matriz, que son la principal limitación para su aplicación en estos casos.

La comparación con los métodos invasivos concluyó que el uso conjunto de FTIR y espectroscopía Raman aseguran resultados comparables con petrografía combinada con SEM-EDS aunque menos específicos a nivel microscópico. Ambas técnicas proporcionaron resultados rápidos respecto a las fases mayoritarias y algunos datos similares a los obtenidos por petrografía de las fases minoritarias.

Tras la evaluación de las técnicas implementadas se observó que la implementación de métodos cualitativos no invasivos como sistema de selección previa a los estudios cuantitativos invasivos es el criterio más adecuado para el estudio de objetos de lítica. Esta investigación sugiere que la combinación ideal de técnicas analíticas que asegura la preservación de las piezas y la representatividad de los resultados, debe incluir fotografía con iluminación estándar, fotografía de fluorescencia ultravioleta, FTIR, espectroscopía Raman, XRF, PIXE y colorimetría, la mayoría de tipo portátil.

La aplicación de esta metodología depende de los objetivos de la investigación y está en función de la disponibilidad de métodos. Esto se observó en el estudio de las piedras verdes del Conjunto Plaza de las Columnas, para el cual se implementó una metodología que consistió en incluir fotografía con iluminación estándar, fotografía de fluorescencia ultravioleta, FTIR, espectroscopía Raman, XRF y SEM-EDS. Esta dio un resultado satisfactorio para el registro e inspección de las piezas, la identificación de las fases mayoritarias presentes y la caracterización de la composición elemental de las muestras.

La caracterización de este conjunto de objetos arqueológicos permitió registrar los minerales utilizados en el sitio arqueológico de Teotihuacán, facilitando la evaluación de preferencia, decisiones tecnológicas y/o el acceso a las materias primas para la confección de objetos de lítica. Al mismo tiempo planteó nuevas interrogantes arqueológicas en estos rubros y con respecto al contexto arqueológico y la dinámica social que ahí se llevaba a cabo.

Al fin de esta investigación, esta metodología no destructiva y no invasiva carece de las características requeridas para estudios de procedencia. Este tipo de comparaciones requiere de análisis más detallados y de un número mayor de muestras tanto del objeto de interés como de los yacimientos. Sin embargo, establece un precedente para estudios futuros en este tema.

Finalmente, la investigación sugiere como posibles trabajos a futuro el estudio detallado de FORS y IOL aplicados al estudio de jadeíta. Asimismo, se requiere una propuesta para el estudio más adecuado de minerales con superficies pulidas por colorimetría y una propuesta para la implementación de μ -FTIR, de manera que se obtenga el mayor provecho de esta técnica.

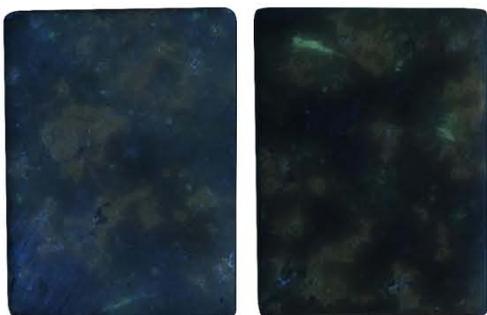
Anexo 1

Catálogo de registro de las muestras de jade

El siguiente anexo consiste en las imágenes de registro con iluminación estándar y las fotografías de fluorescencia ultra violeta de onda larga y onda corta para los doce tonos de jade analizados. Al final del apartado se muestra también la radiografía digital de un ejemplar por tono.

Fotografías por Isaac Rangel Chávez.

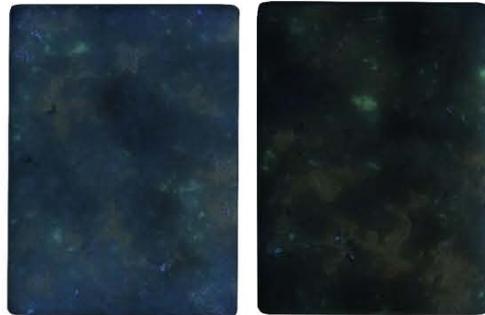
Jade Blanco. Muestra 3
LANCIC IF 18-2249



Reverso
Superficie sin pulir

Anverso
Superficie pulida

Jade Blanco. Muestra 2
LANCIC IF 18-2248



Reverso
Superficie sin pulir

Anverso
Superficie pulida

Jade Blanco. Muestra 1
LANCIC IF 18-2247



Reverso
Superficie sin pulir

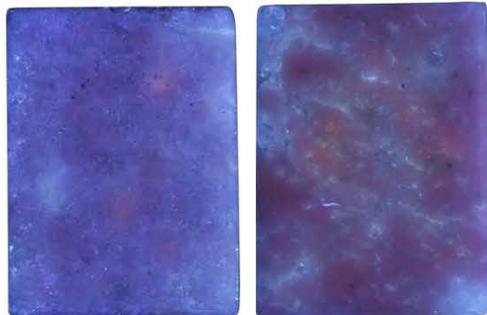
Anverso
Superficie pulida

Vis

UV: 366 nm

UV: 254 nm

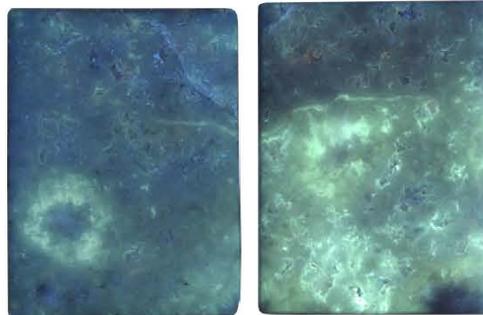
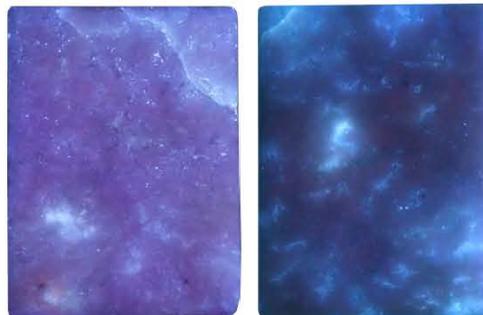
Jade Lila. Muestra 3
LANCIC IF 18-2255



Reverso
Superficie sin pulir

Anverso
Superficie pulida

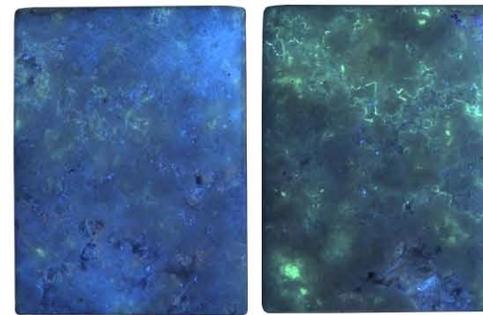
Jade Lila. Muestra 2
LANCIC IF 18-2254



Reverso
Superficie sin pulir

Anverso
Superficie pulida

Jade Lila. Muestra 1
LANCIC IF 18-2253



Reverso
Superficie sin pulir

Anverso
Superficie pulida

Vis

UV: 366 nm

UV: 254 nm

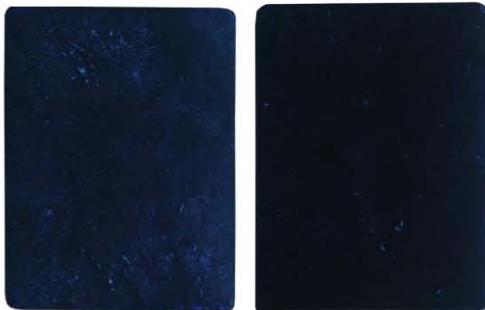
Jade Verde luna. Muestra 3
LANCIC IF 18-2252



Reverso
Superficie sin pulir

Anverso
Superficie pulida

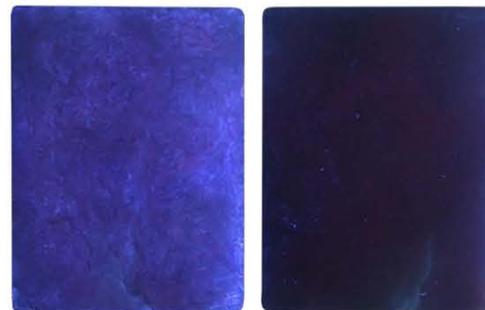
Jade Verde luna. Muestra 2
LANCIC IF 18-2251



Reverso
Superficie sin pulir

Anverso
Superficie pulida

Jade Verde luna. Muestra 1
LANCIC IF 18-2250



Reverso
Superficie sin pulir

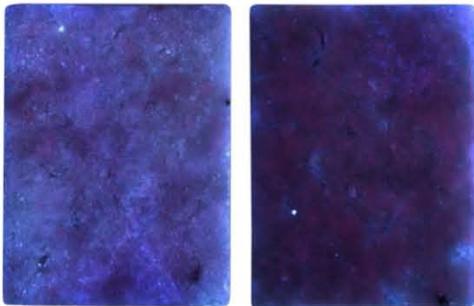
Anverso
Superficie pulida

Vis

UV: 366 nm

UV: 254 nm

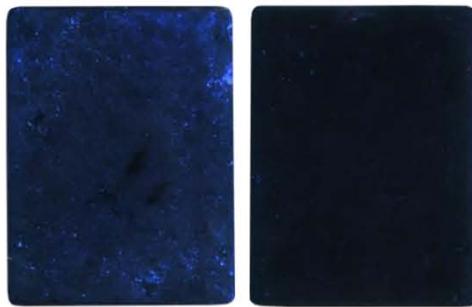
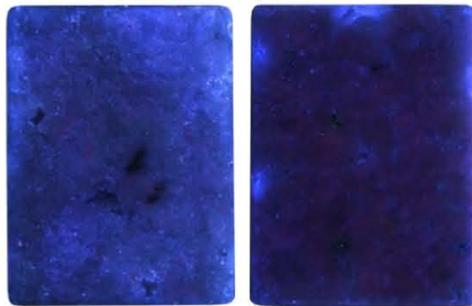
Jade Verde menta. Muestra 3
LANCIC IF 18-2258



Reverso
Superficie sin pulir

Anverso
Superficie pulida

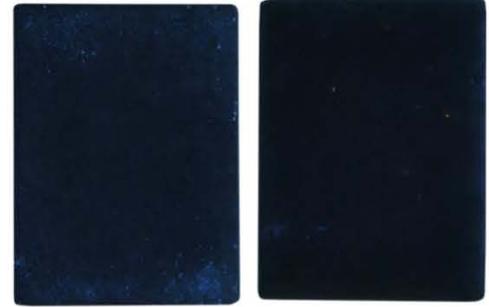
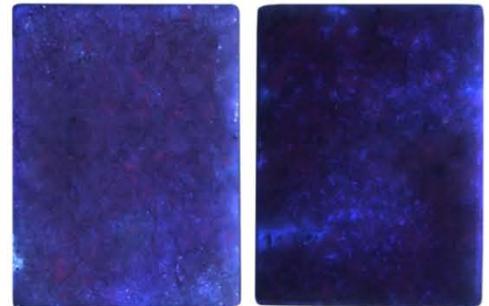
Jade Verde menta. Muestra 2
LANCIC IF 18-2257



Reverso
Superficie sin pulir

Anverso
Superficie pulida

Jade Verde menta. Muestra 1
LANCIC IF 18-2256



Reverso
Superficie sin pulir

Anverso
Superficie pulida

Vis

UV: 366 nm

UV: 254 nm

Jade Verde manzano. Muestra 3
LANCIC IF 18-2261



Reverso
Superficie sin pulir

Anverso
Superficie pulida

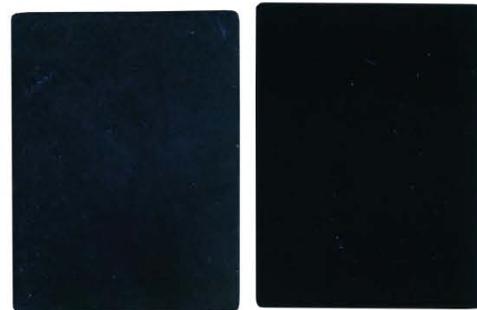
Jade Verde manzano. Muestra 2
LANCIC IF 18-2260



Reverso
Superficie sin pulir

Anverso
Superficie pulida

Jade Verde manzano. Muestra 1
LANCIC IF 18-2259



Reverso
Superficie sin pulir

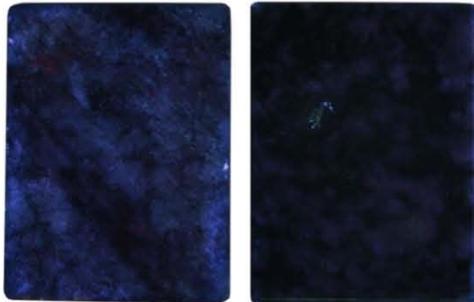
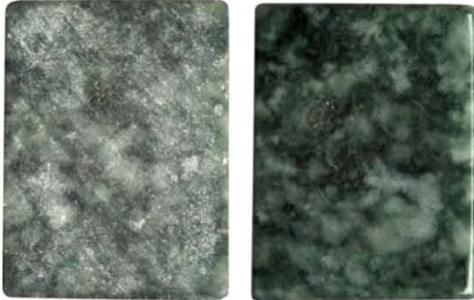
Anverso
Superficie pulida

Vis

UV: 366 nm

UV: 254 nm

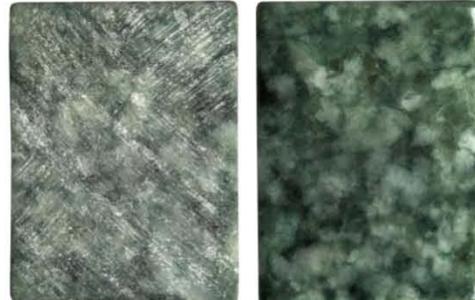
Jade Verde jaguar. Muestra 3
LANCIC IF 18-2264



Reverso
Superficie sin pulir

Anverso
Superficie pulida

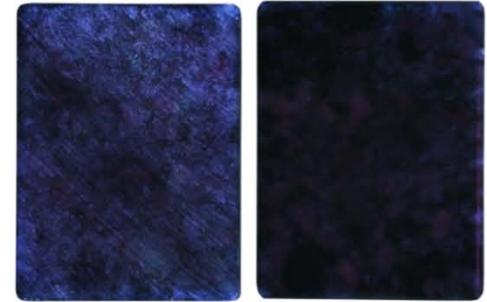
Jade Verde jaguar. Muestra 2
LANCIC IF 18-2263



Reverso
Superficie sin pulir

Anverso
Superficie pulida

Jade Verde jaguar. Muestra 1
LANCIC IF 18-2262



Reverso
Superficie sin pulir

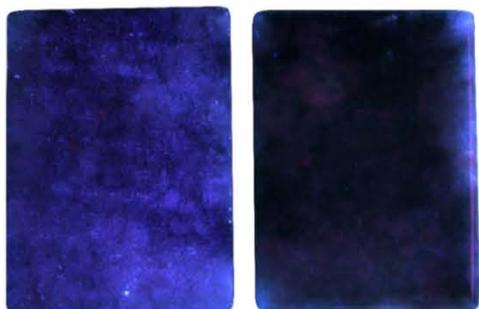
Anverso
Superficie pulida

Vis

UV: 366 nm

UV: 254 nm

Jade Verde claro. Muestra 3
LANCIC IF 18-2267



Reverso
Superficie sin pulir

Anverso
Superficie pulida

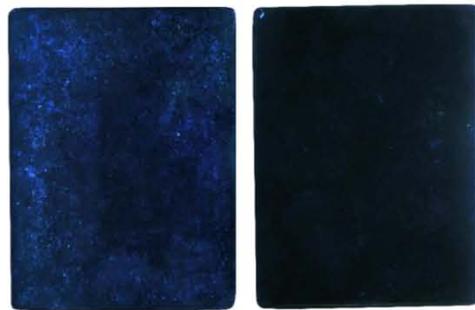
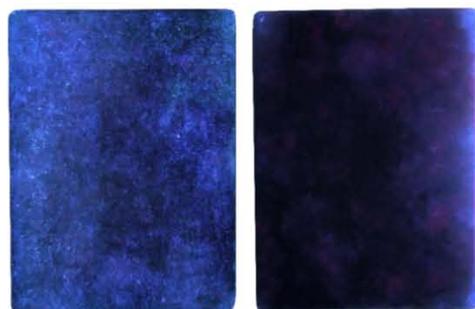
Jade Verde claro. Muestra 2
LANCIC IF 18-2266



Reverso
Superficie sin pulir

Anverso
Superficie pulida

Jade Verde claro. Muestra 1
LANCIC IF 18-2265



Reverso
Superficie sin pulir

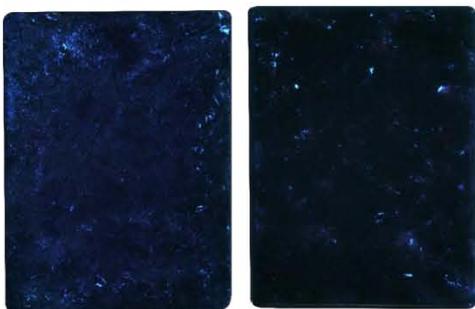
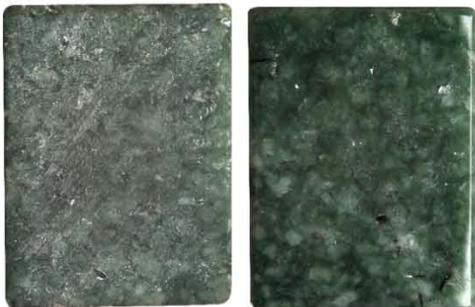
Anverso
Superficie pulida

Vis

UV: 366 nm

UV: 254 nm

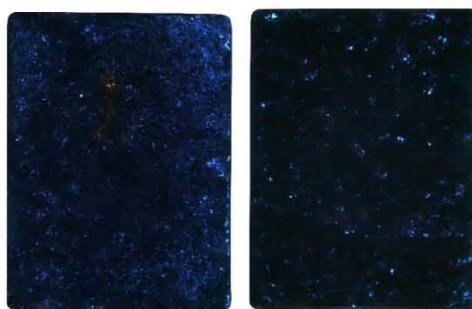
Jade Verde selva. Muestra 3
LANCIC IF 18-2270



Reverso
Superficie sin pulir

Anverso
Superficie pulida

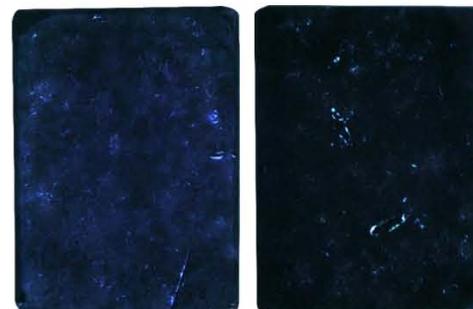
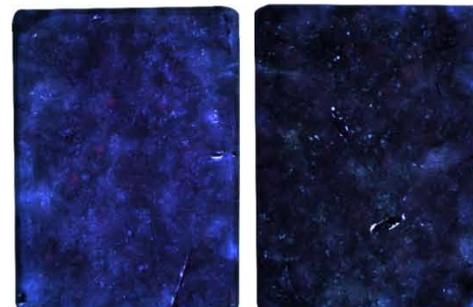
Jade Verde selva. Muestra 2
LANCIC IF 18-2269



Reverso
Superficie sin pulir

Anverso
Superficie pulida

Jade Verde selva. Muestra 1
LANCIC IF 18-2268



Reverso
Superficie sin pulir

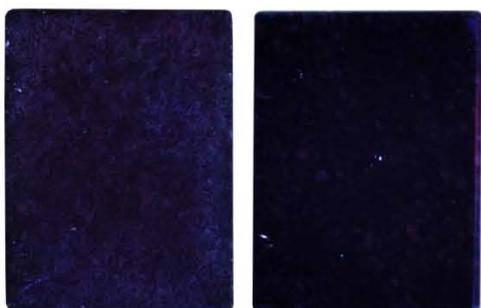
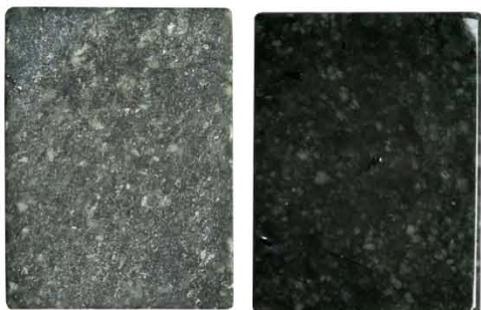
Anverso
Superficie pulida

Vis

UV: 366 nm

UV: 254 nm

Jade Verde clásico. Muestra 3
LANCIC IF 18-2273



Reverso
Superficie sin pulir

Anverso
Superficie pulida

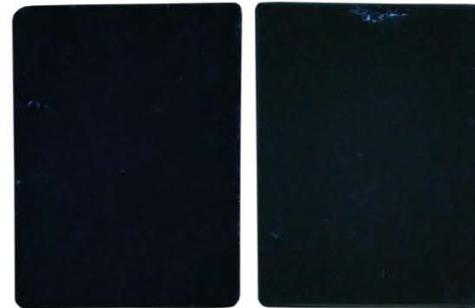
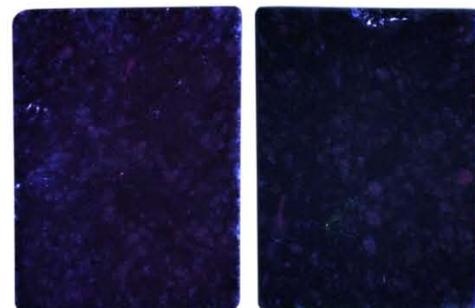
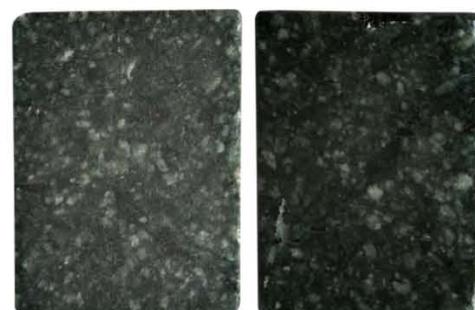
Jade Verde clásico. Muestra 2
LANCIC IF 18-2272



Reverso
Superficie sin pulir

Anverso
Superficie pulida

Jade Verde clásico. Muestra 1
LANCIC IF 18-2271



Reverso
Superficie sin pulir

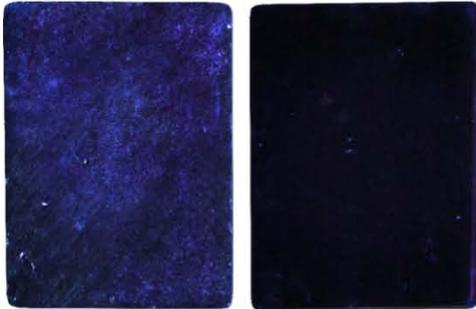
Anverso
Superficie pulida

Vis

UV: 366 nm

UV: 254 nm

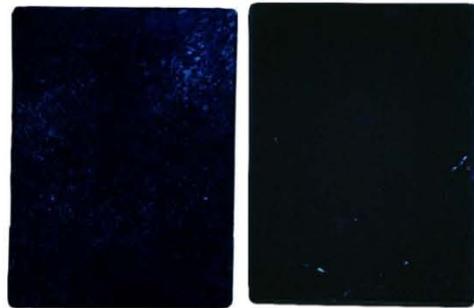
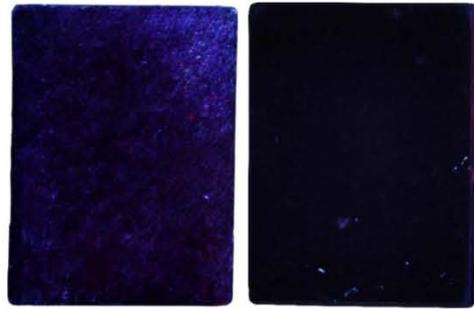
Jade Verde oscuro. Muestra 3
LANCIC IF 18-2276



Reverso
Superficie sin pulir

Anverso
Superficie pulida

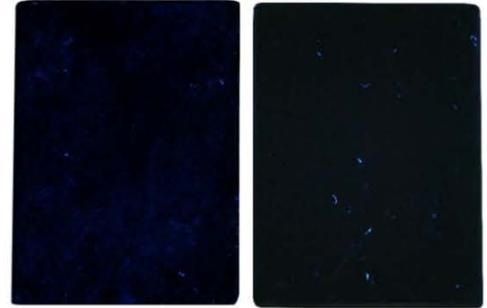
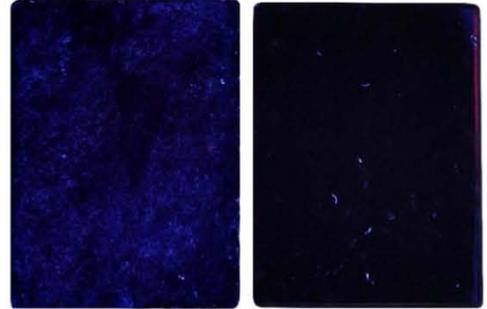
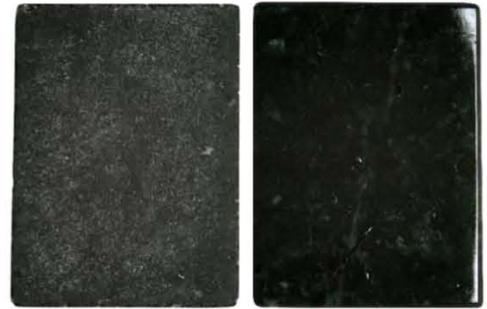
Jade Verde oscuro. Muestra 2
LANCIC IF 18-2275



Reverso
Superficie sin pulir

Anverso
Superficie pulida

Jade Verde oscuro. Muestra 1
LANCIC IF 18-2274



Reverso
Superficie sin pulir

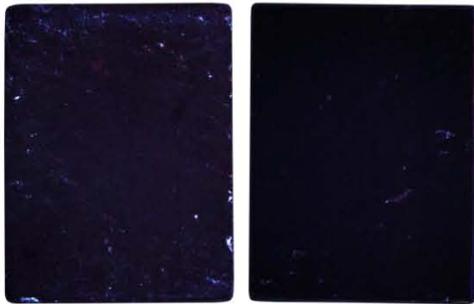
Anverso
Superficie pulida

Vis

UV: 366 nm

UV: 254 nm

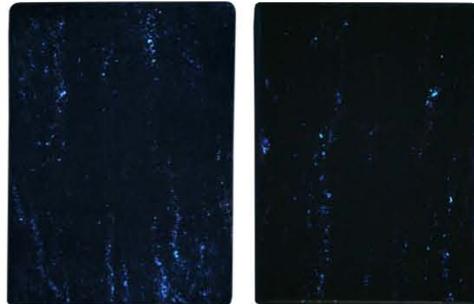
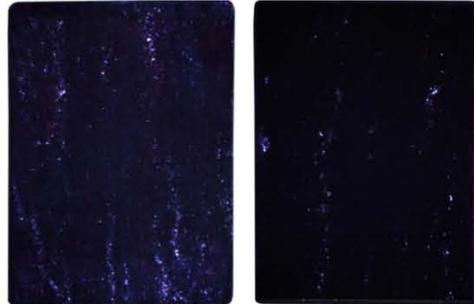
Jade Verde pirita. Muestra 3
LANCIC IF 18-2279



Reverso
Superficie sin pulir

Anverso
Superficie pulida

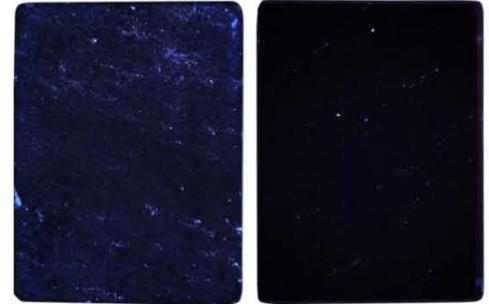
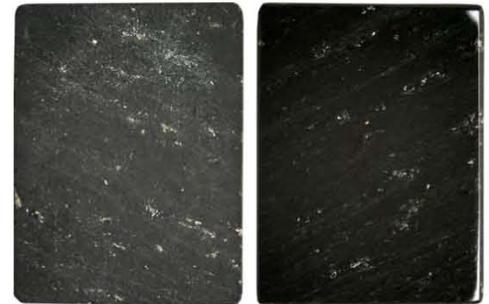
Jade Verde pirita. Muestra 2
LANCIC IF 18-2278



Reverso
Superficie sin pulir

Anverso
Superficie pulida

Jade Verde pirita. Muestra 1
LANCIC IF 18-2277



Reverso
Superficie sin pulir

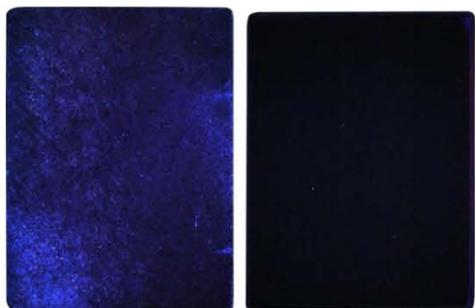
Anverso
Superficie pulida

Vis

UV: 366 nm

UV: 254 nm

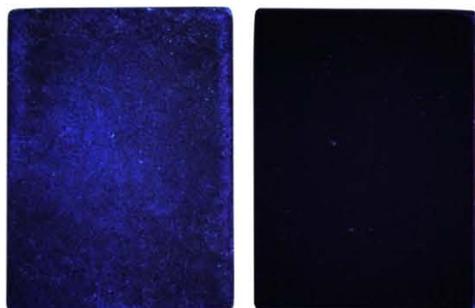
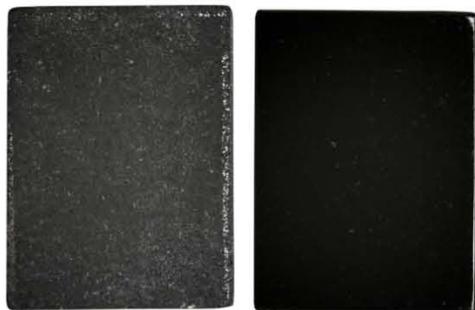
Jade Negro. Muestra 3
LANCIC IF 18-2282



Reverso
Superficie sin pulir

Anverso
Superficie pulida

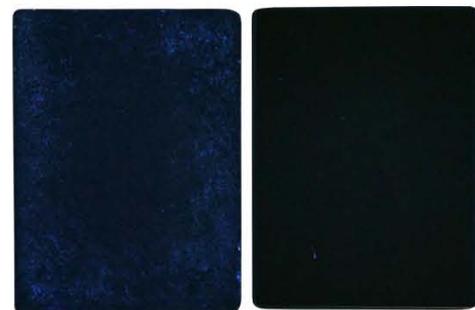
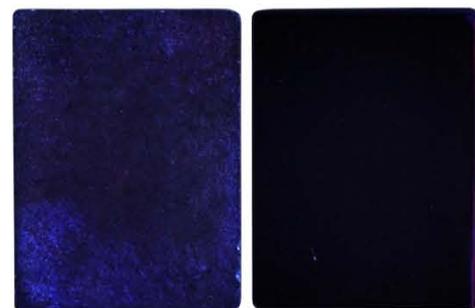
Jade Negro. Muestra 2
LANCIC IF 18-2281



Reverso
Superficie sin pulir

Anverso
Superficie pulida

Jade Negro. Muestra 1
LANCIC IF 18-2280



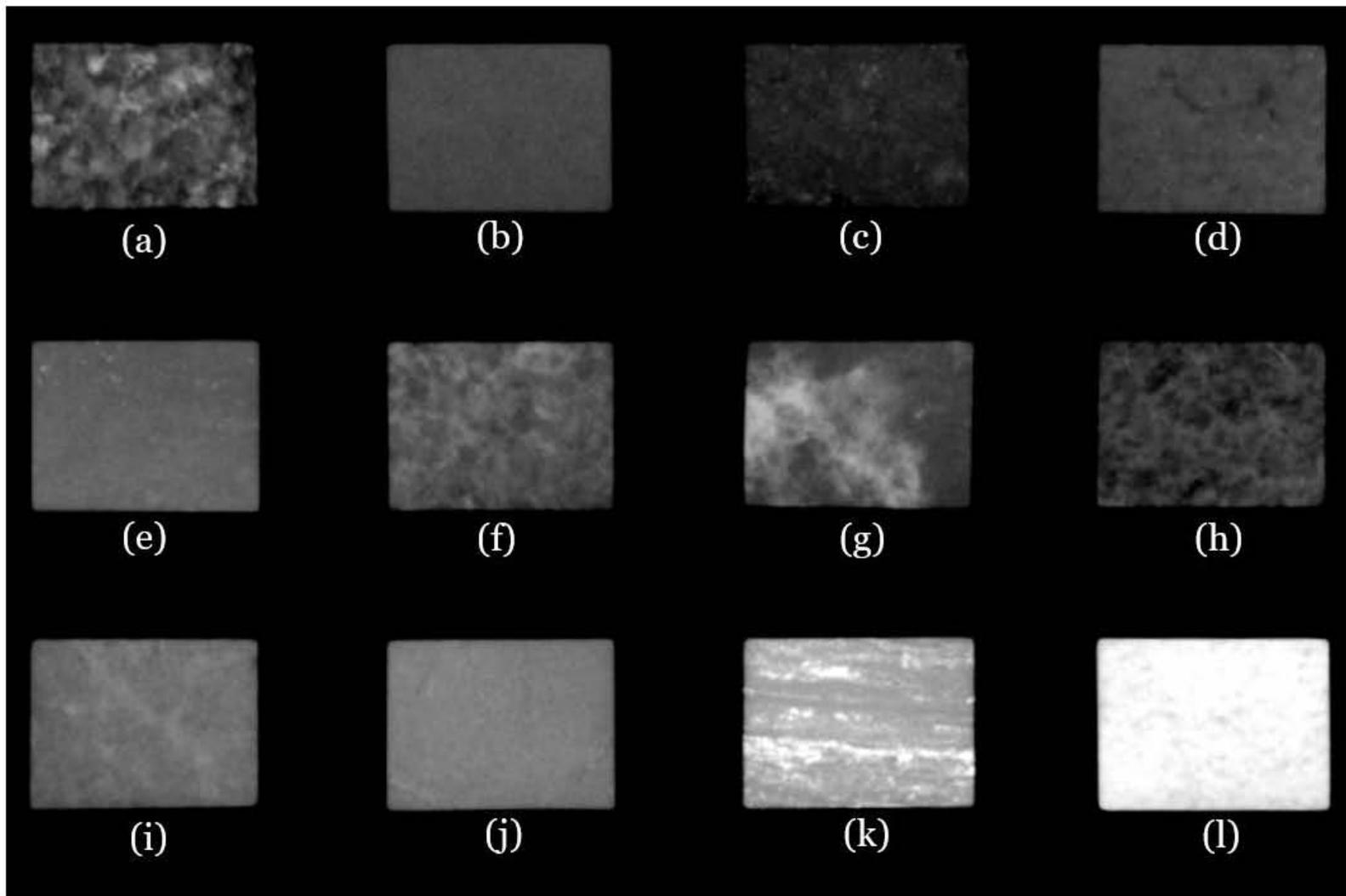
Reverso
Superficie sin pulir

Anverso
Superficie pulida

Vis

UV: 366 nm

UV: 254 nm

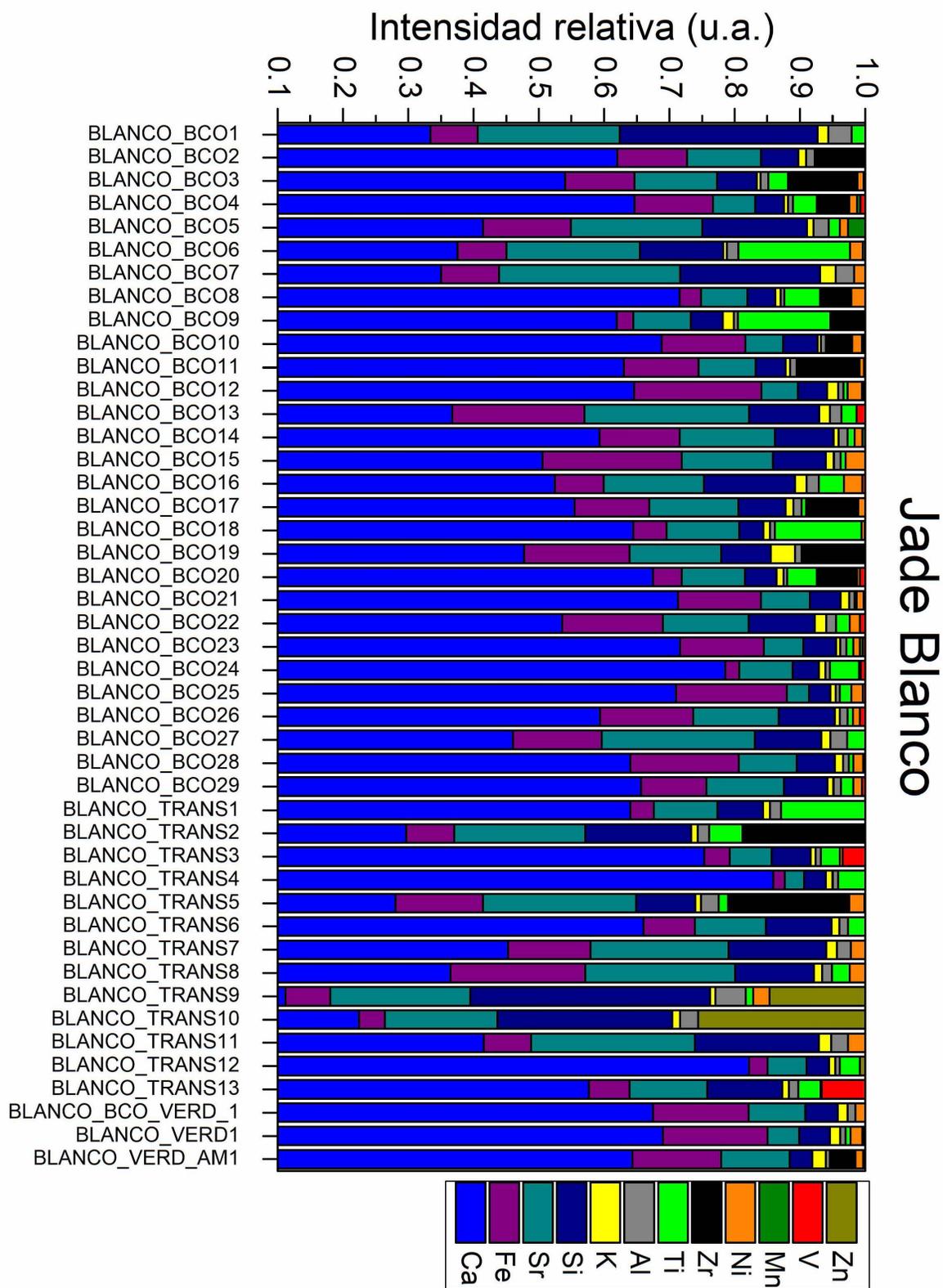


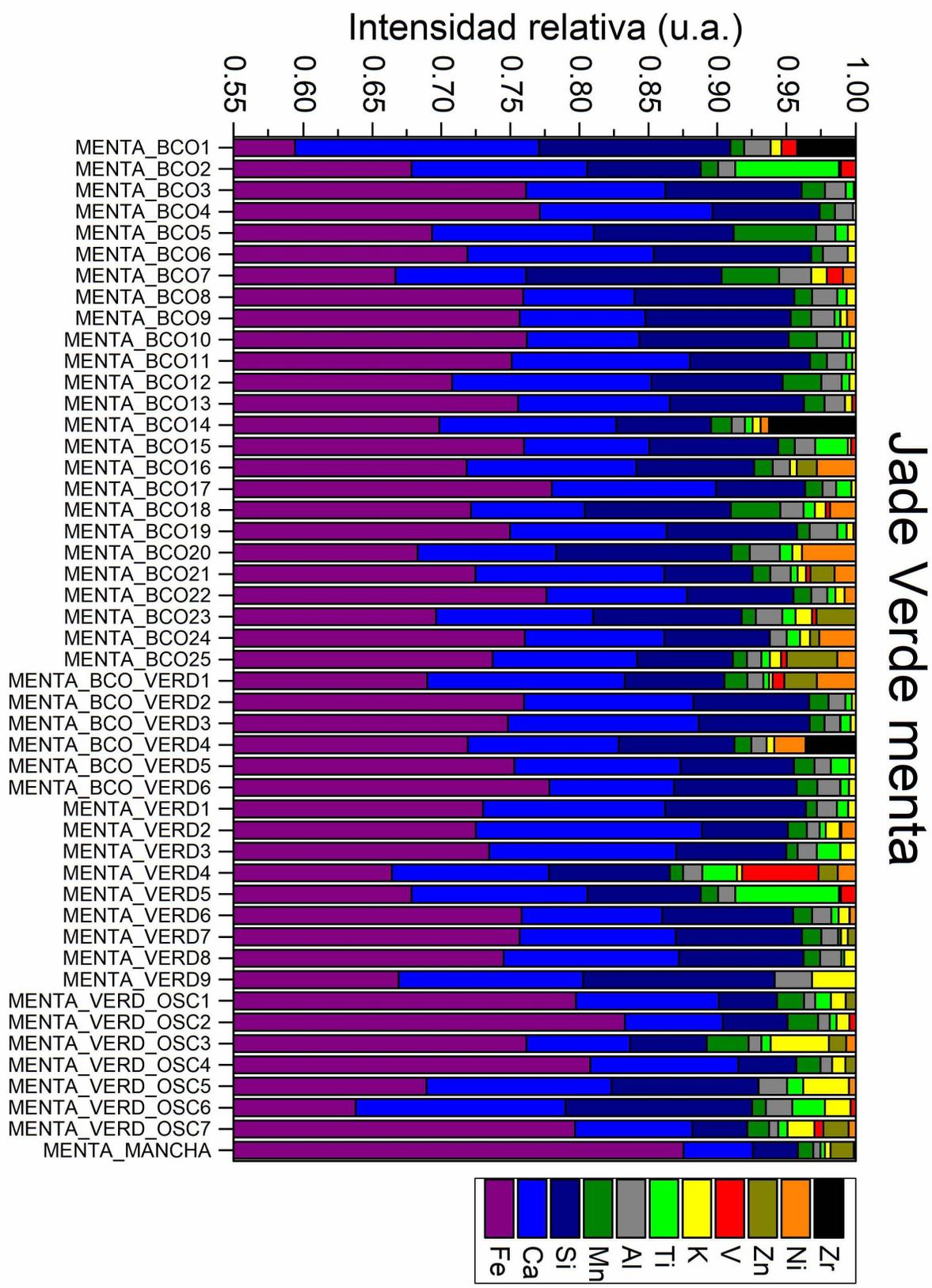
(a) Blanco; (b) Verde luna; (c) Lila; (d) Verde menta; (e) Verde manzano; (f) Verde jaguar; (g) Verde claro; (h) Verde selva; (i) Verde clásico; (j) Verde oscuro; (k) Verde pirita; (l) Negro.

Anexo 2

Gráficas de barras con los datos de XRF

Se anexan los resultados cualitativos del análisis de XRF a través de gráficas de barras. Los resultados se expresan en función de las propiedades de color de las piezas y representan la homogeneidad/heterogeneidad de los resultados de este análisis de composición elemental.



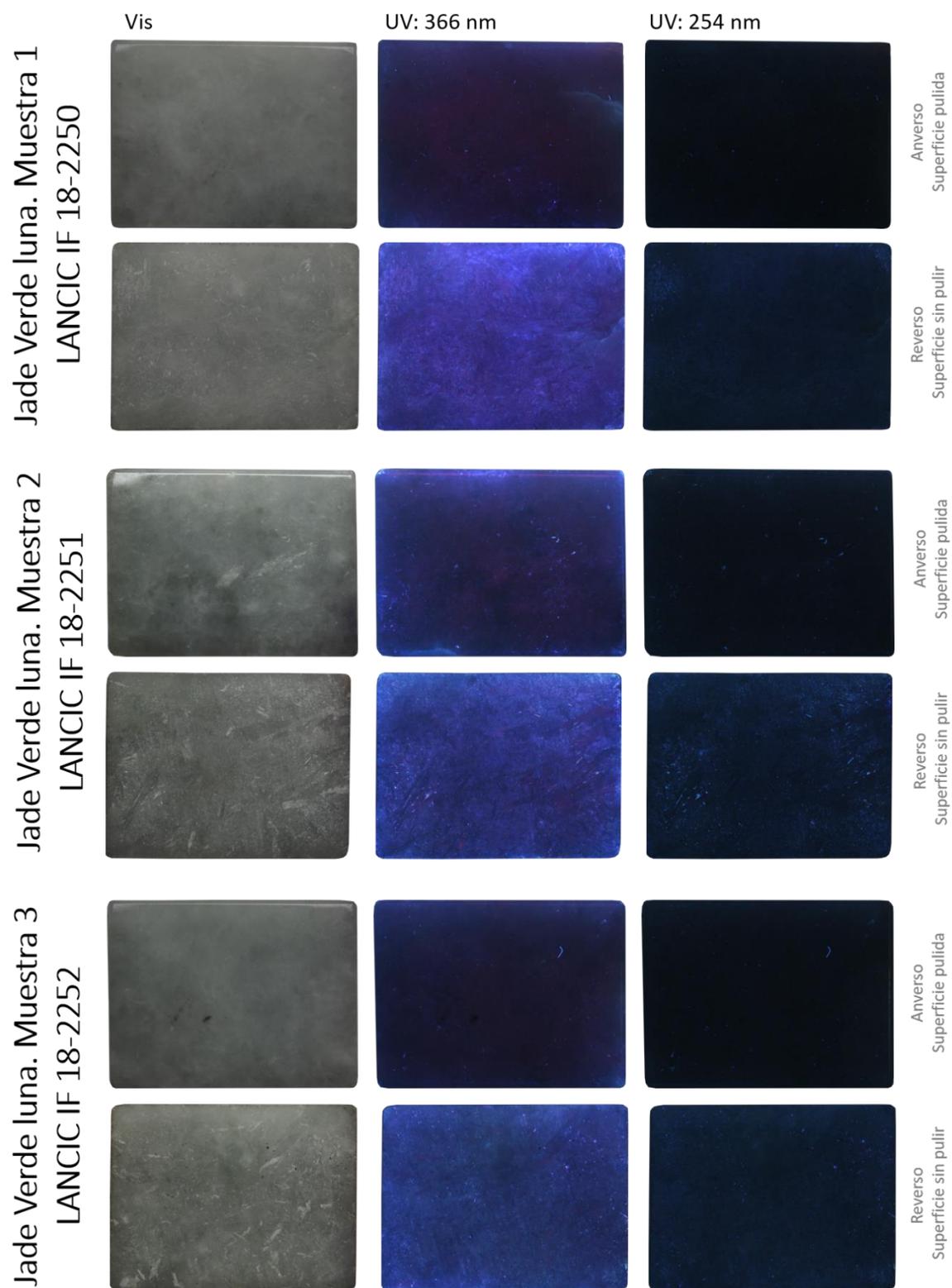


Anexo 3

Ficha técnica de la muestra de Jade Verde luna

A continuación se ejemplifica la ficha técnica del jade Verde luna resultado de los distintos análisis aplicados en esta investigación. Esta muestra, junto con el resto de los ejemplares de jade en diversos tonos, es parte de la Materioteca del Laboratorio Nacional de Ciencias para la Investigación y Conservación de Patrimonio Cultural y servirán como materiales de referencia para la sede de este laboratorio en el Instituto de Física de la UNAM.

Jade Verde luna

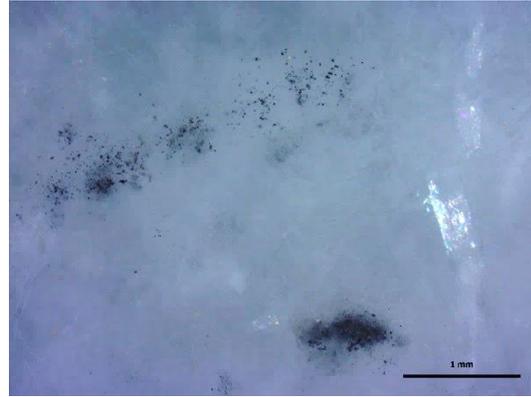


Radiografía digital:



Instrumento: POSKOM™ PXM-40BT con tubo de rayos X D124-TOSHIBA™. Registro: VIDISCO™ Flash X PRO.

Microscopía:



Instrumento: Microscopio Zeiss™ AXIO Scope.A1 con polarizador óptico y filtro del color azul.

Características y propiedades físicas:

Nombre de la muestra:	Verde luna
Tipo de jade	A
Densidad:	3.297 g/cm ³
Masa (g):	4.001
Longitud (cm):	1.98
Ancho (cm):	1.50
Grosor (cm):	0.41
Volumen (cm ³)	1.213
Textura:	Decusada granoblástica
Foliación:	No foliada
Color:	Verde grisáceo
a*	1.07
b*	-3.02
L*	44.52
Luminiscencia:	
Ultravioleta	Inerte
Rayos X	Opaco
Ionoluminiscencia	340, 555, 690 nm / 340, 483, 548, 690 nm

Composición elemental:

Nombre de la muestra:	Verde luna
Fórmula química:	NaAlSi ₂ O ₆
Peso molecular:	209.5391
Si	1.947
Ti	0
Al (T)	0.053
Al (M1)	0.914
Fe ³⁺ (T)	0
Fe ³⁺ (M1)	0.003
Fe ²⁺	0
Mn	0
Mg	0.33
Ca	0.026
K	0
Na	1.024
Zn	0
Ni	0
Cr	0
Total	4
Piroxeno	Na
J	2.048
Q	0.059
Jadeíta	96.89
Aegirina	0.32
Ca-Mg-Fe	2.79
Q-Jd-Aeg	Jd
Fórmula empírica:	(Na _{1.024} ,Ca _{0.026} ,Mg _{0.33})(Al _{0.914} ,Fe ³⁺ _{0.003})(Al _{0.053} ,Si _{1.947})O ₆

Los datos corresponden a los resultados obtenidos por la técnica de SEM-EDS.

Descripción:

La muestra de jade Verde luna es translúcida a un grosor de 60 micras, presenta cristales de grano medio (1 – 5 mm), no está foliada y tiene textura granoblástica decusada. El análisis por petrografía indica que la mineralogía se compone de un alto contenido de jadeíta, y pequeñas contribuciones analcima (2%). Los cristales de jadeíta presentan formas idioblásticas y geometrías alargadas que pueden llegar a medir hasta 3 mm de largo. El analcima presenta geometrías que tienden a ser cuadradas y están zoneadas internamente.

Diagramas Q-J

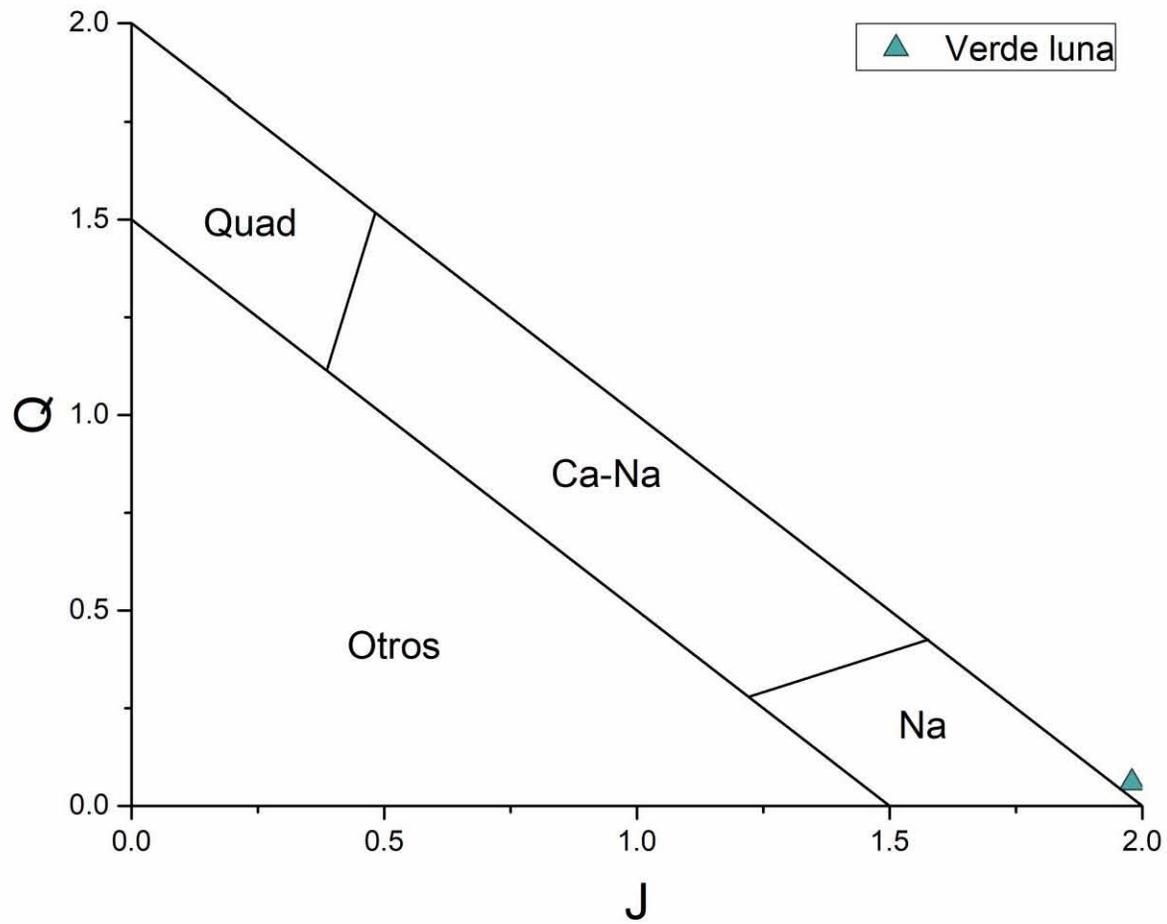
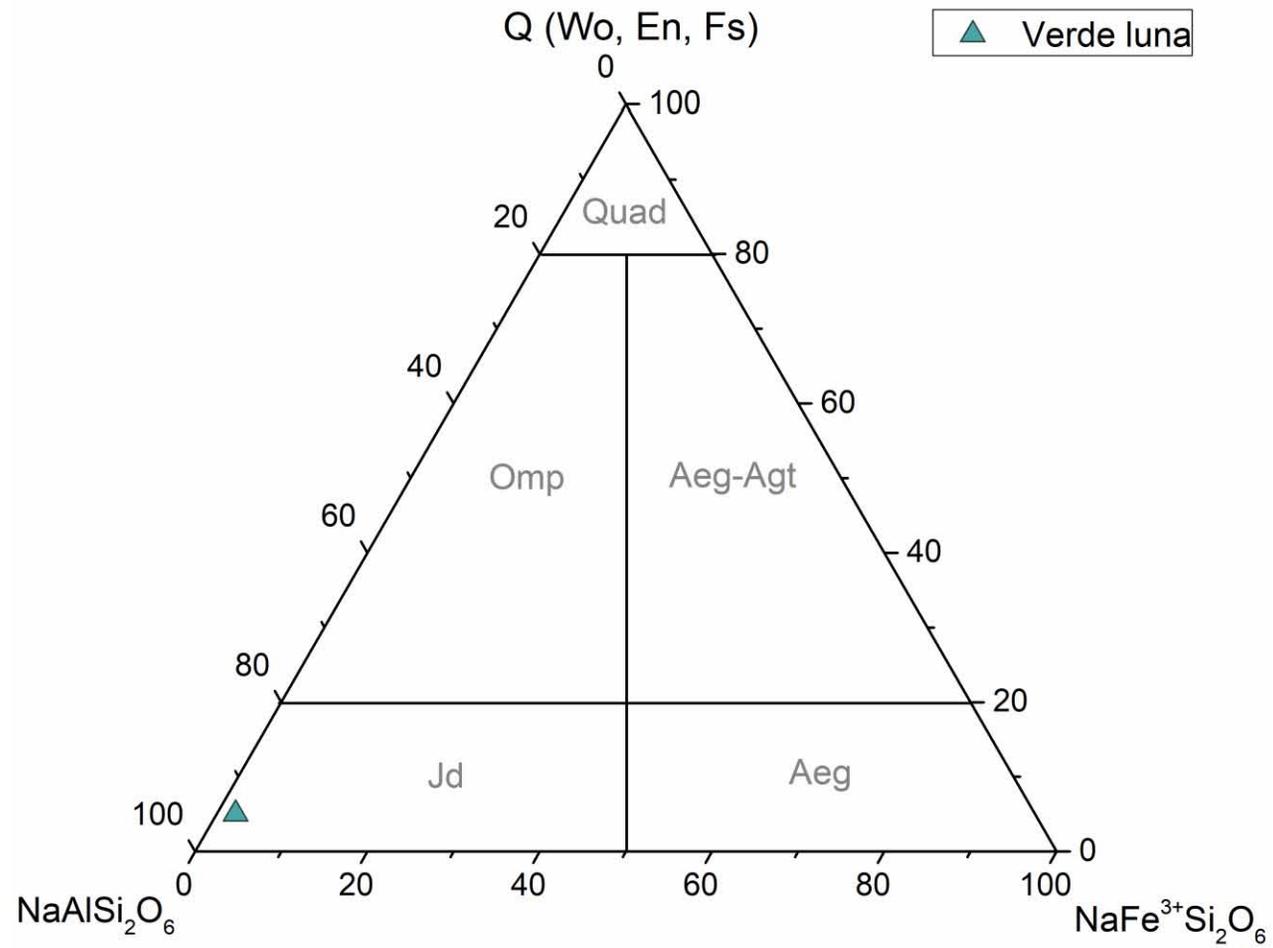
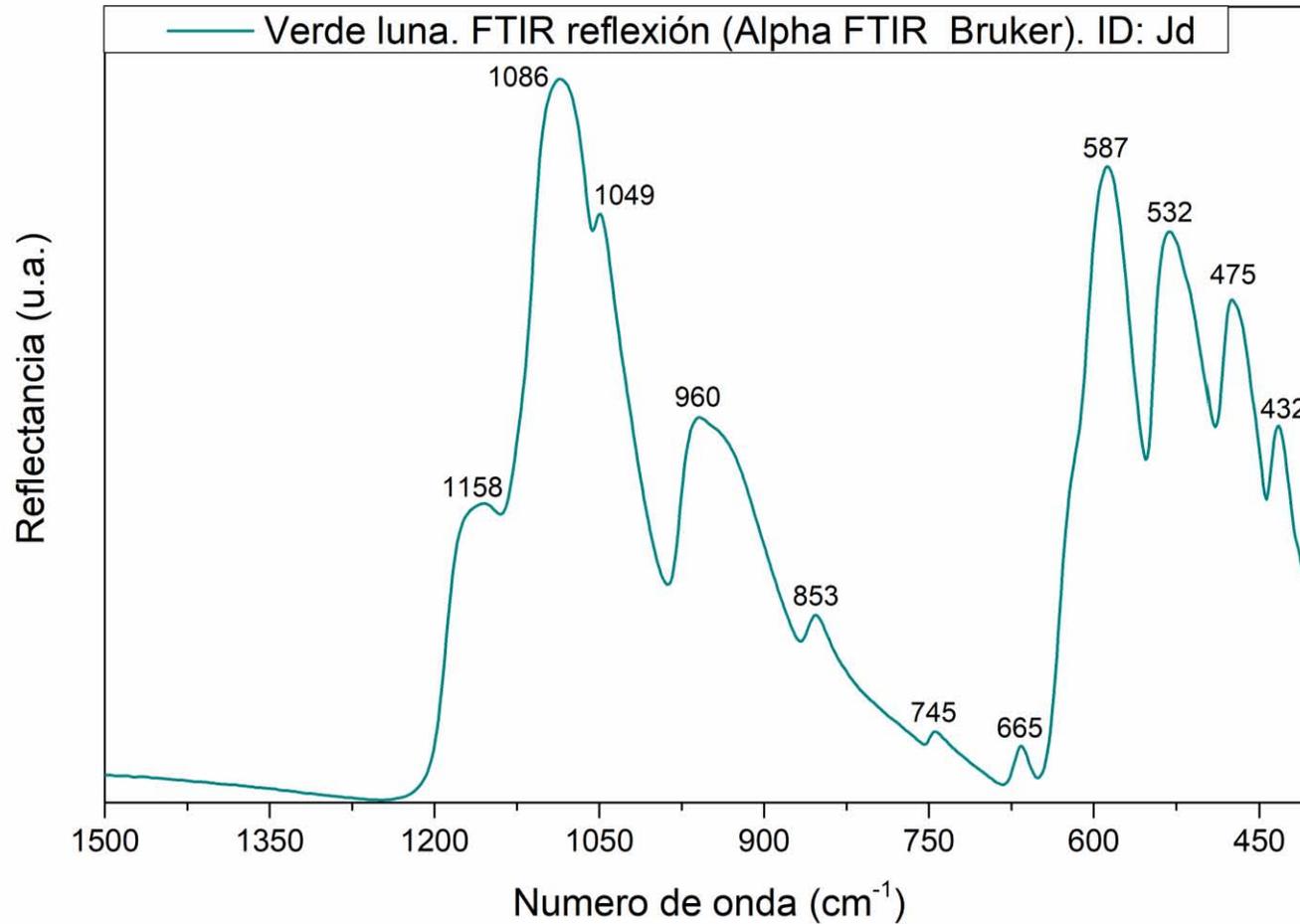


Diagrama Q-Jd-Aeg

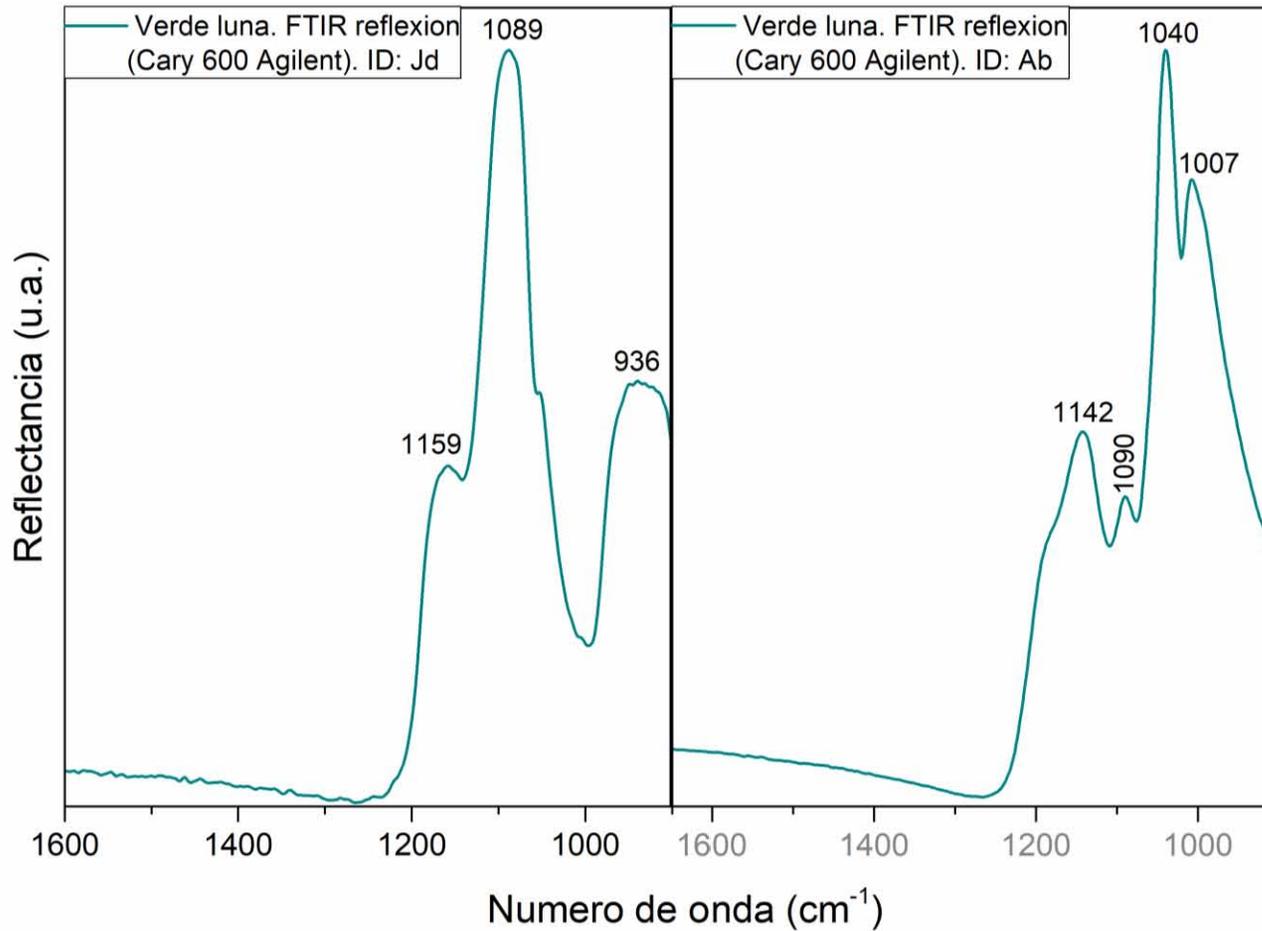


Espectroscopía infrarroja



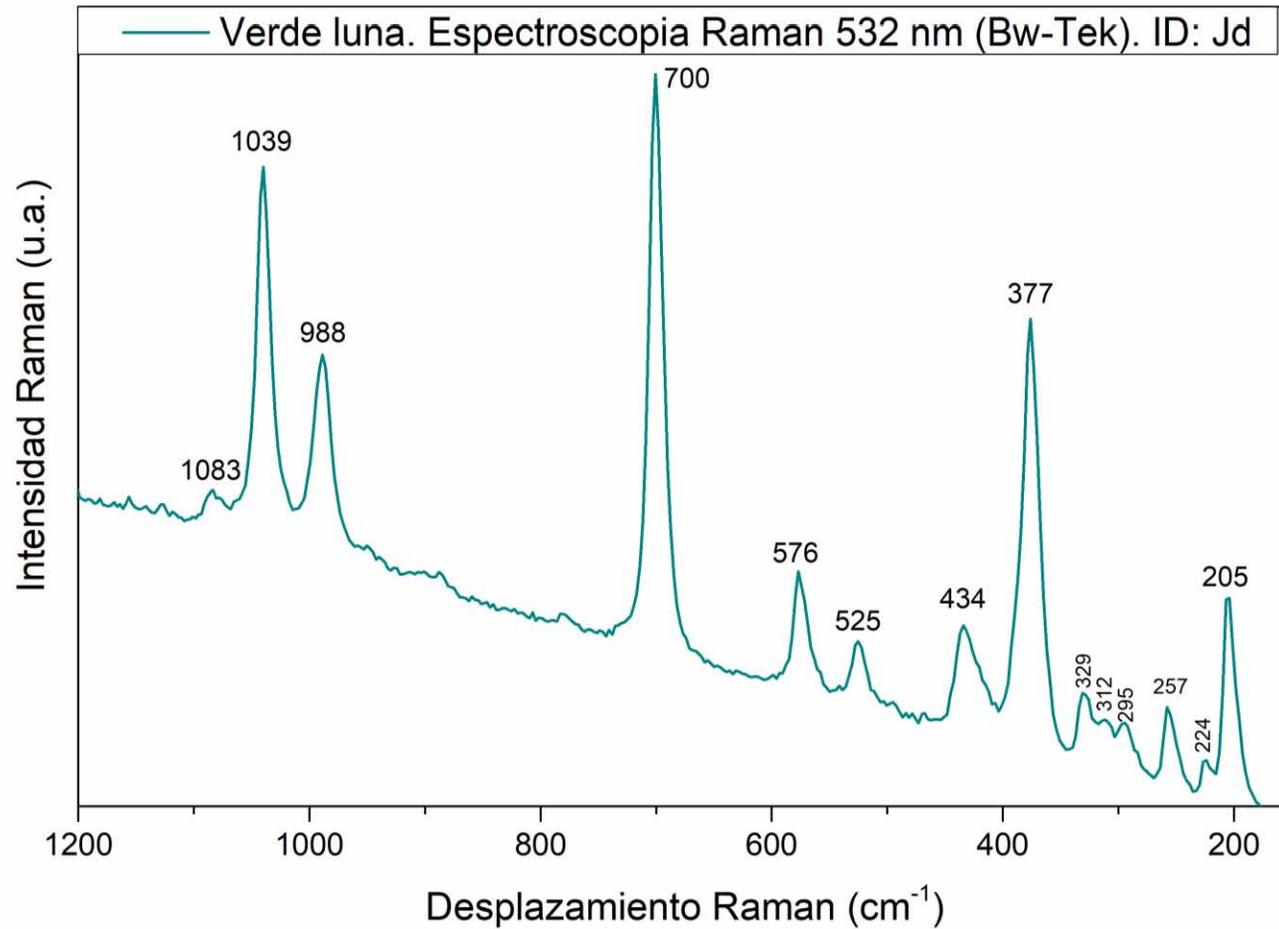
Instrumento: Alpha FTIR de Bruker™ en modo de reflexión externa. Los espectros tienen una resolución de 4 cm⁻¹ en el rango de infrarrojo cercano (400 cm⁻¹ – 4000 cm⁻¹). Los objetos se posicionaron en el punto focal a 15 mm del espectrómetro y el área de análisis es de 5 mm².

Espectroscopía infrarroja



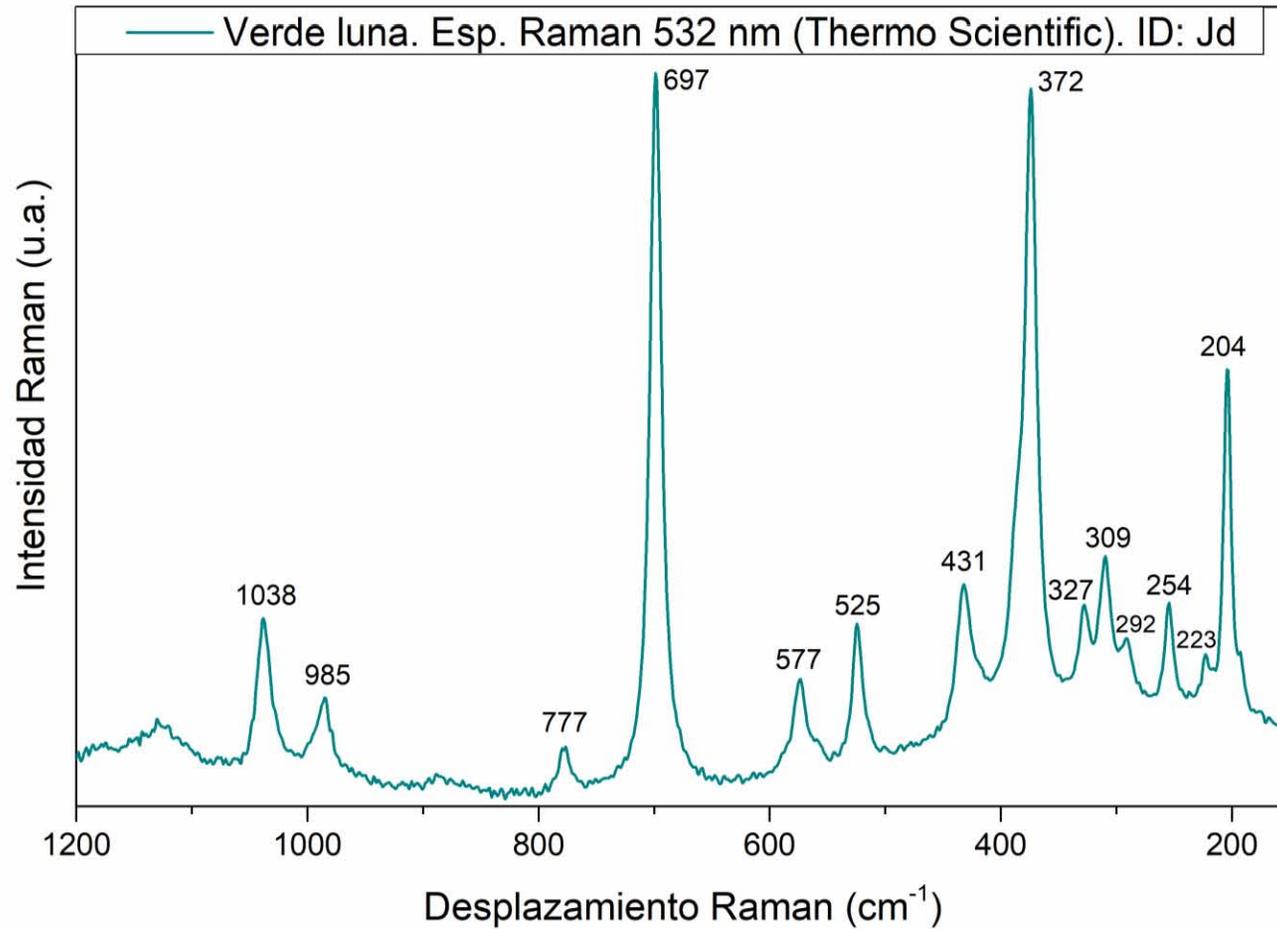
Instrumento: espectrómetro Cary 610-620 Series FTIR Microscope de Agilent™ en modo de reflexión. El rango de infrarrojo cercano es de $900 \text{ cm}^{-1} - 4000 \text{ cm}^{-1}$. El área de análisis es de 122.5 mm^2 .

Espectroscopía Raman



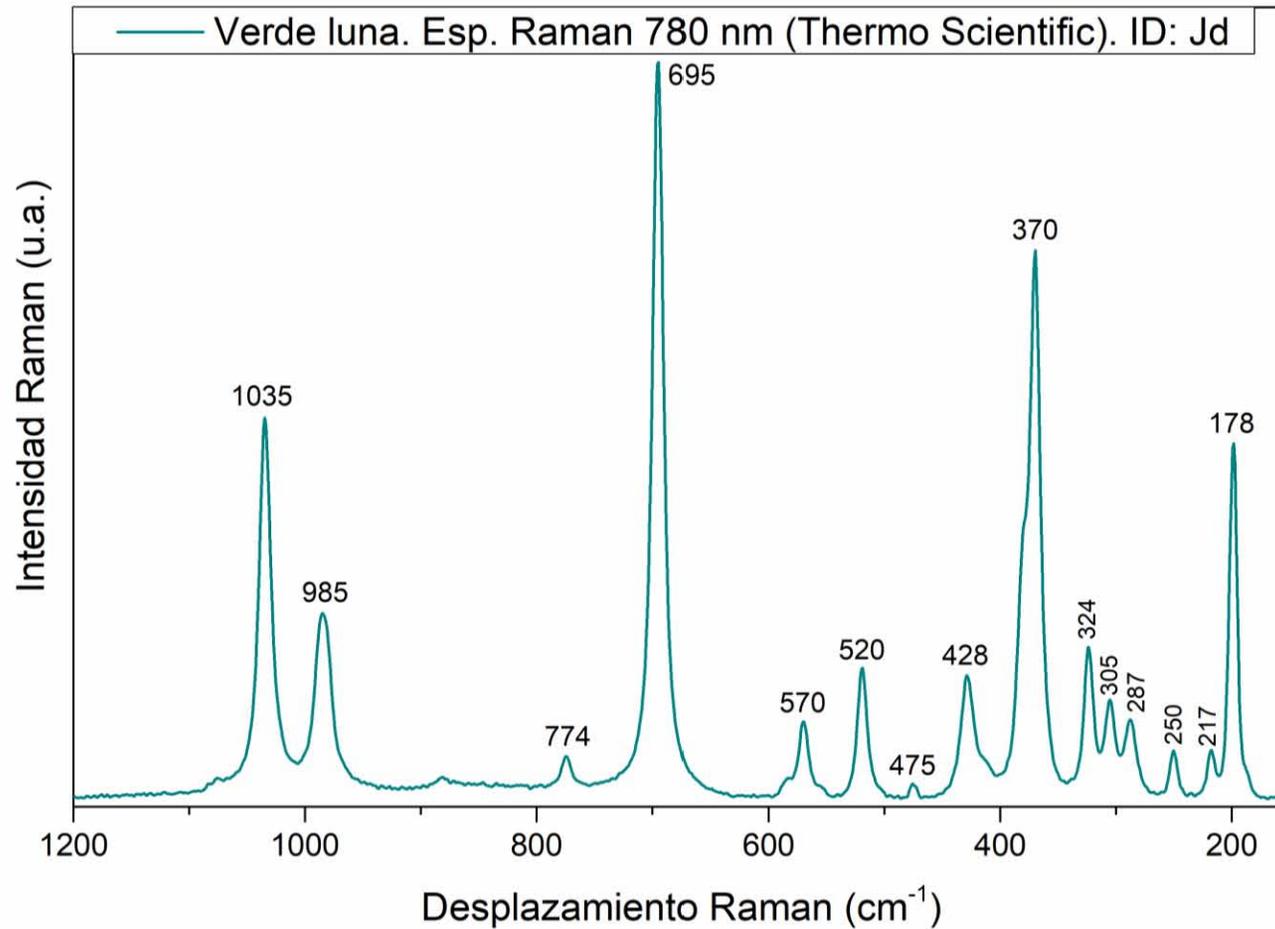
Instrumento: espectrómetro i-Raman-Plus de BWTek™ con longitud de onda de excitación de 532 nm. El rango espectral de este sistema es de 175 cm⁻¹ a 4000 cm⁻¹, una resolución de 4.5 cm⁻¹ y un área de análisis de 105 μm de diámetro.

Espectroscopía Raman



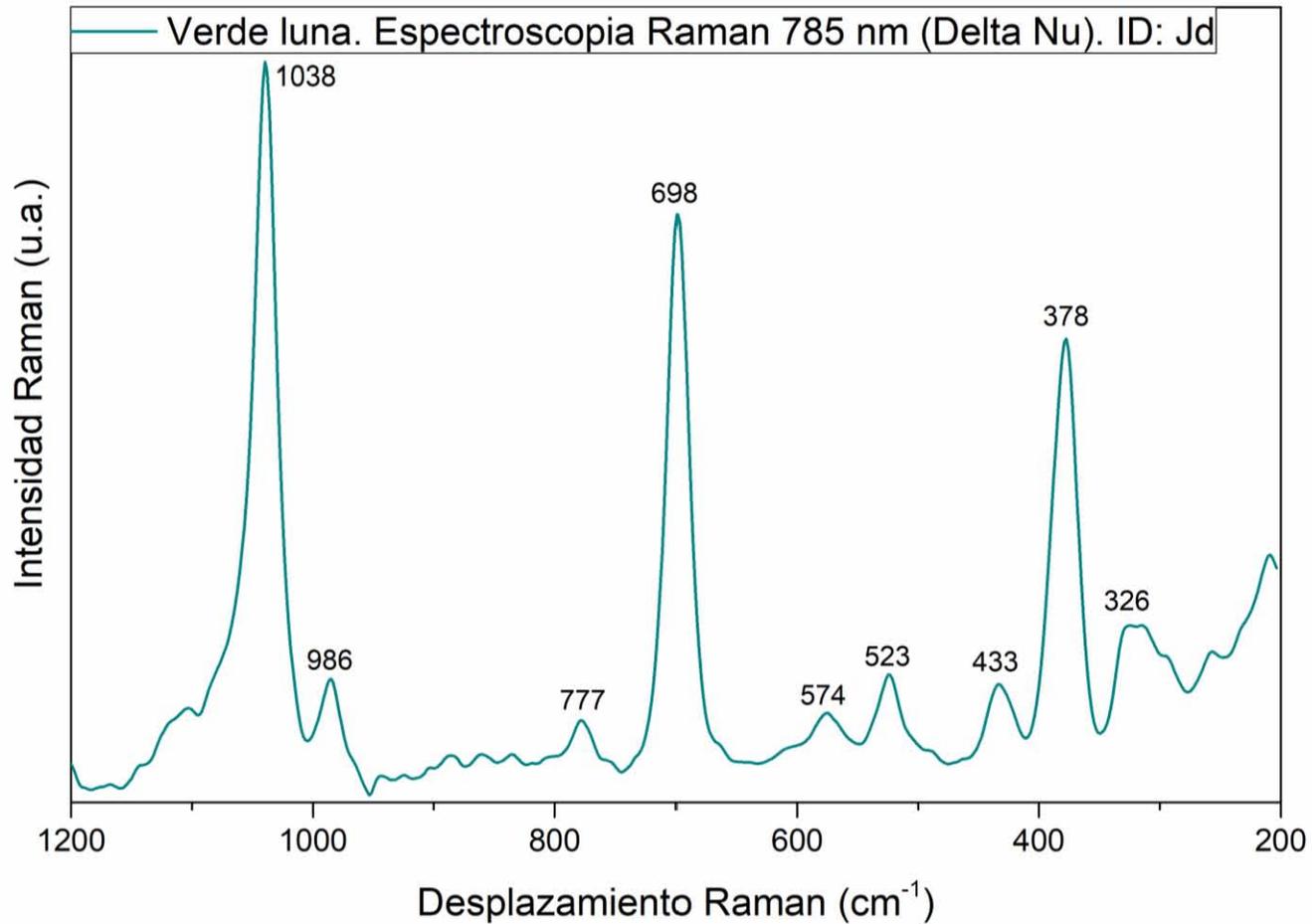
Instrumento: espectrómetro Raman DXR™ con microscopio confocal de Thermo Scientific™ equipado con ambas longitudes de onda. El dispositivo tiene un rango espectral de 50 a 3500 cm^{-1} , con resolución de 2 cm^{-1} .

Espectroscopía Raman



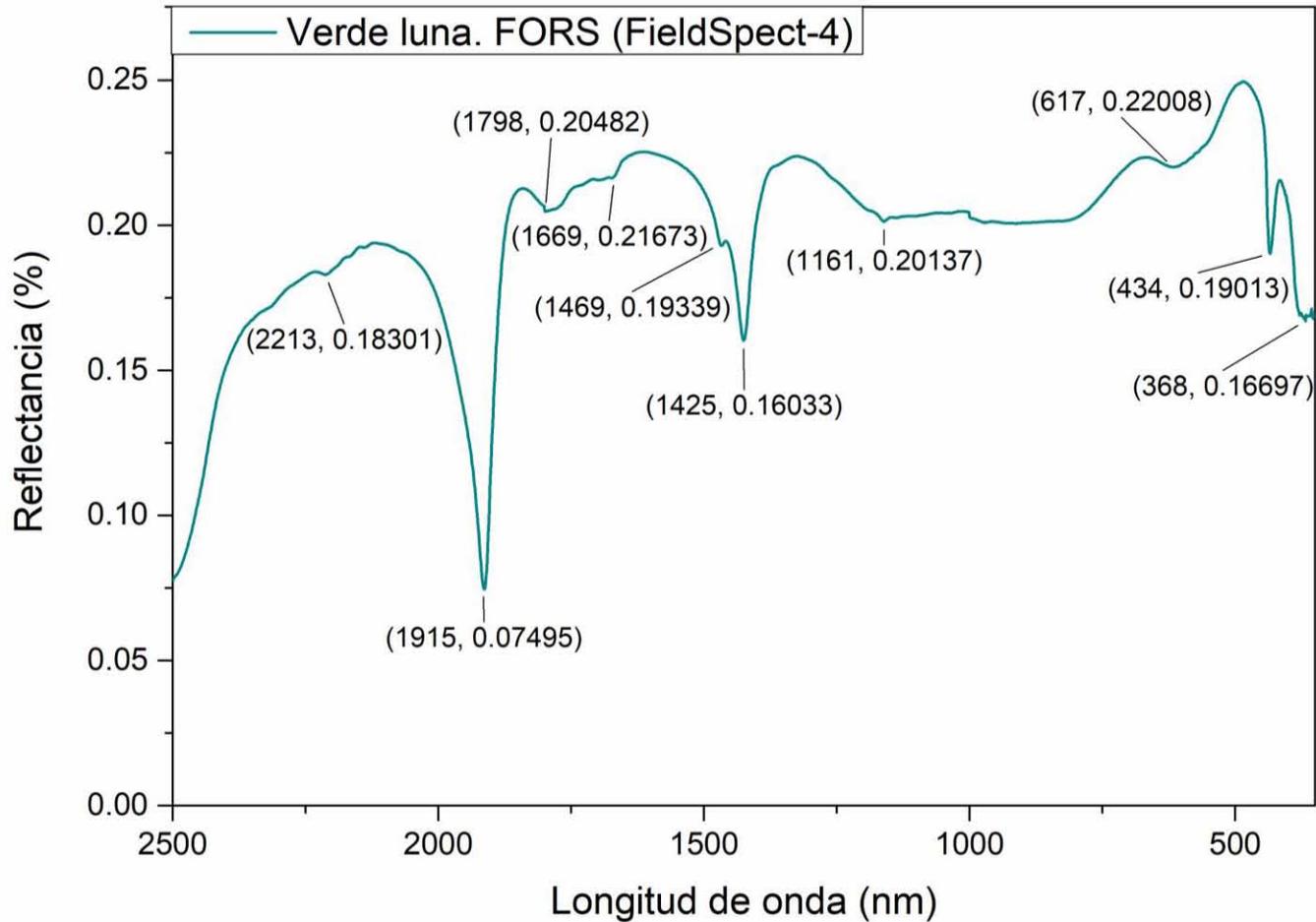
Instrumento: espectrómetro Raman DXR™ con microscopio confocal de Thermo Scientific™ equipado con ambas longitudes de onda. El dispositivo tiene un rango espectral de 50 a 3500 cm⁻¹, con resolución de 2 cm⁻¹.

Espectroscopía Raman



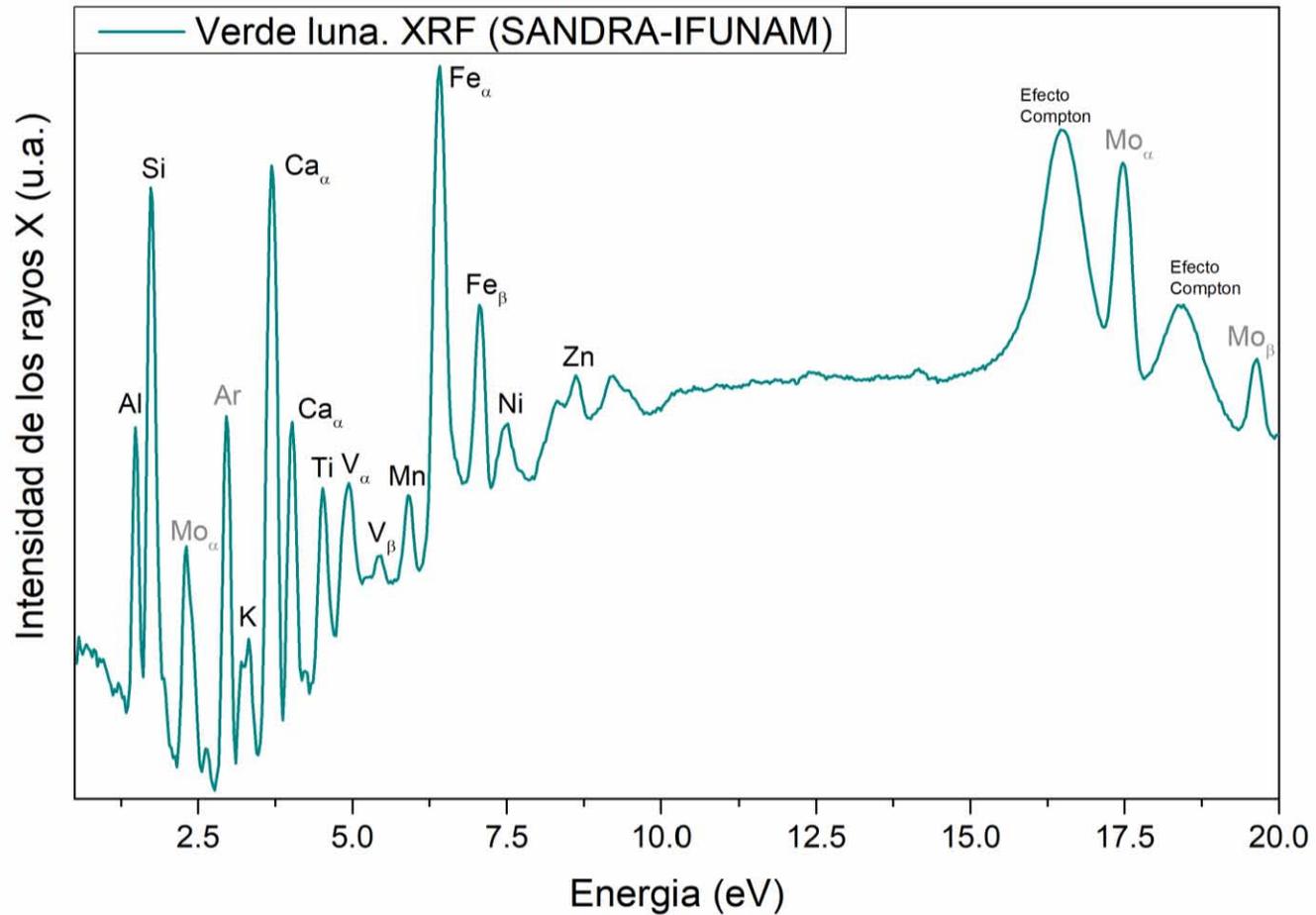
Instrumento: espectrómetro Delta Nu Inspector™ con láser de 785 nm, potencia fija de 20 mW y diámetro de láser de 50µm. Los espectros Raman obtenidos están en el rango de 200 cm⁻¹ – 2000 cm⁻¹ con una resolución de 15cm⁻¹.

Espectroscopía de reflectancia por fibra óptica

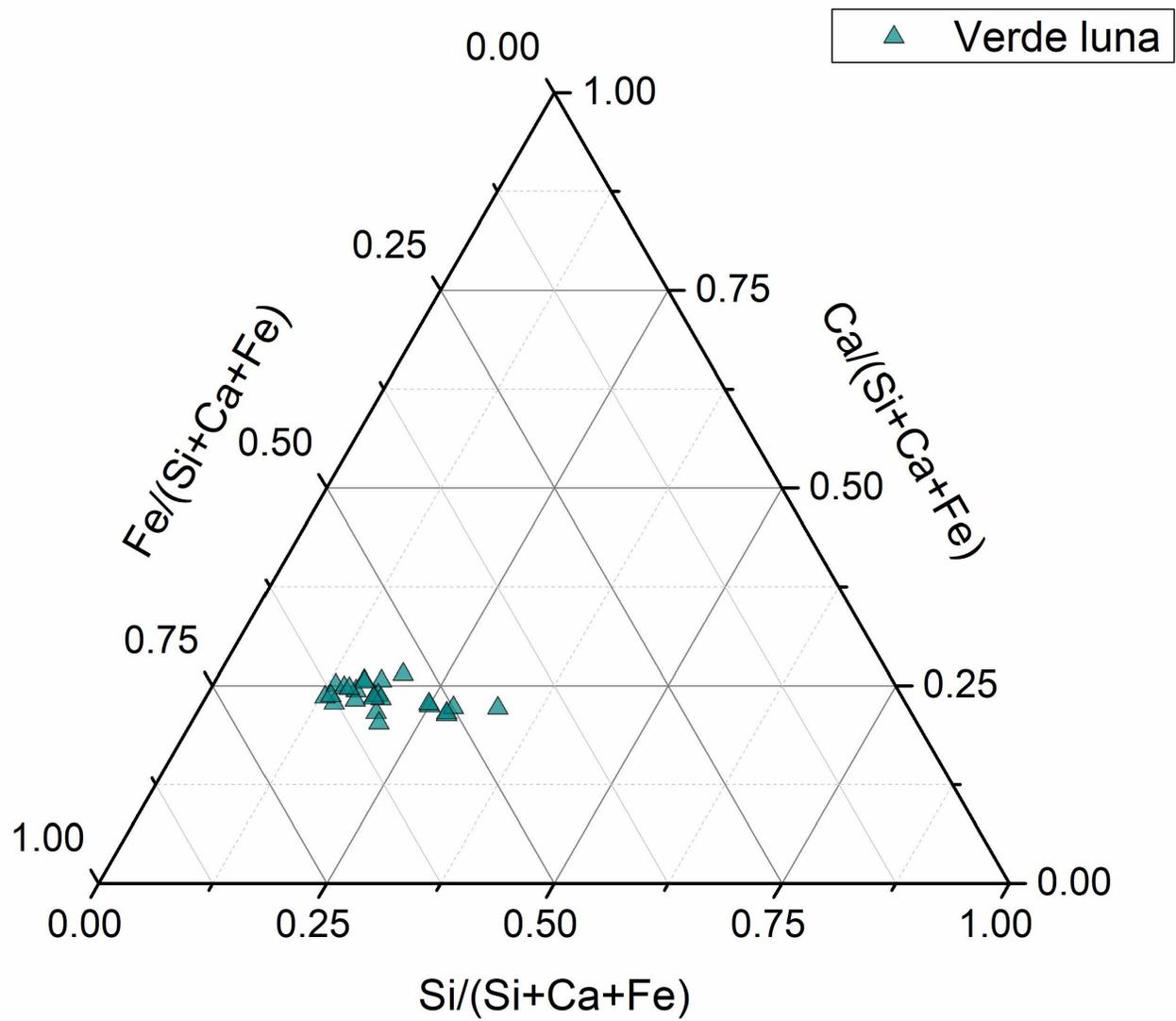


Instrumento: FieldSpect-4 portátil de ASD™ Inc con resolución espectral entre 3 – 10 nm. Se utilizó una iluminación D65, un estándar de reflectancia certificado proporcionado por ASD Inc. (AS-02035-000CSTM-SRM-990-362) y el área de análisis fue de 1 cm².

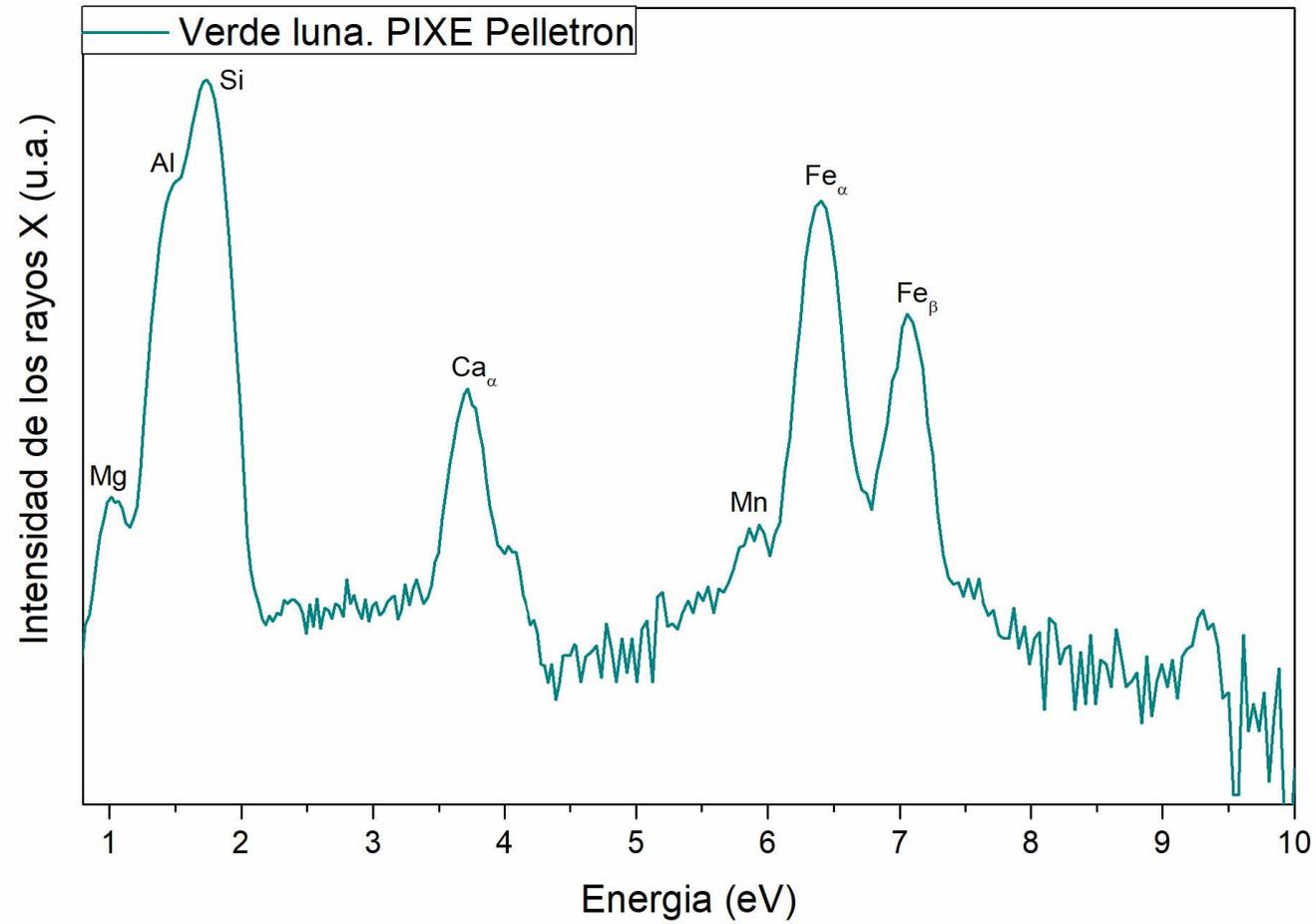
Espectroscopía de fluorescencia de rayos X



Instrumento: equipo portátil SANDRA (Sistema de Análisis No Destructivo de Rayos X). Detector Amptek™ X-123SDD fijo a 45° con respecto a la dirección de excitación de los rayos X, ventana de berilio con área de análisis de 17 mm² al ser colimado. El tubo de rayos X con ánodo de molibdeno.

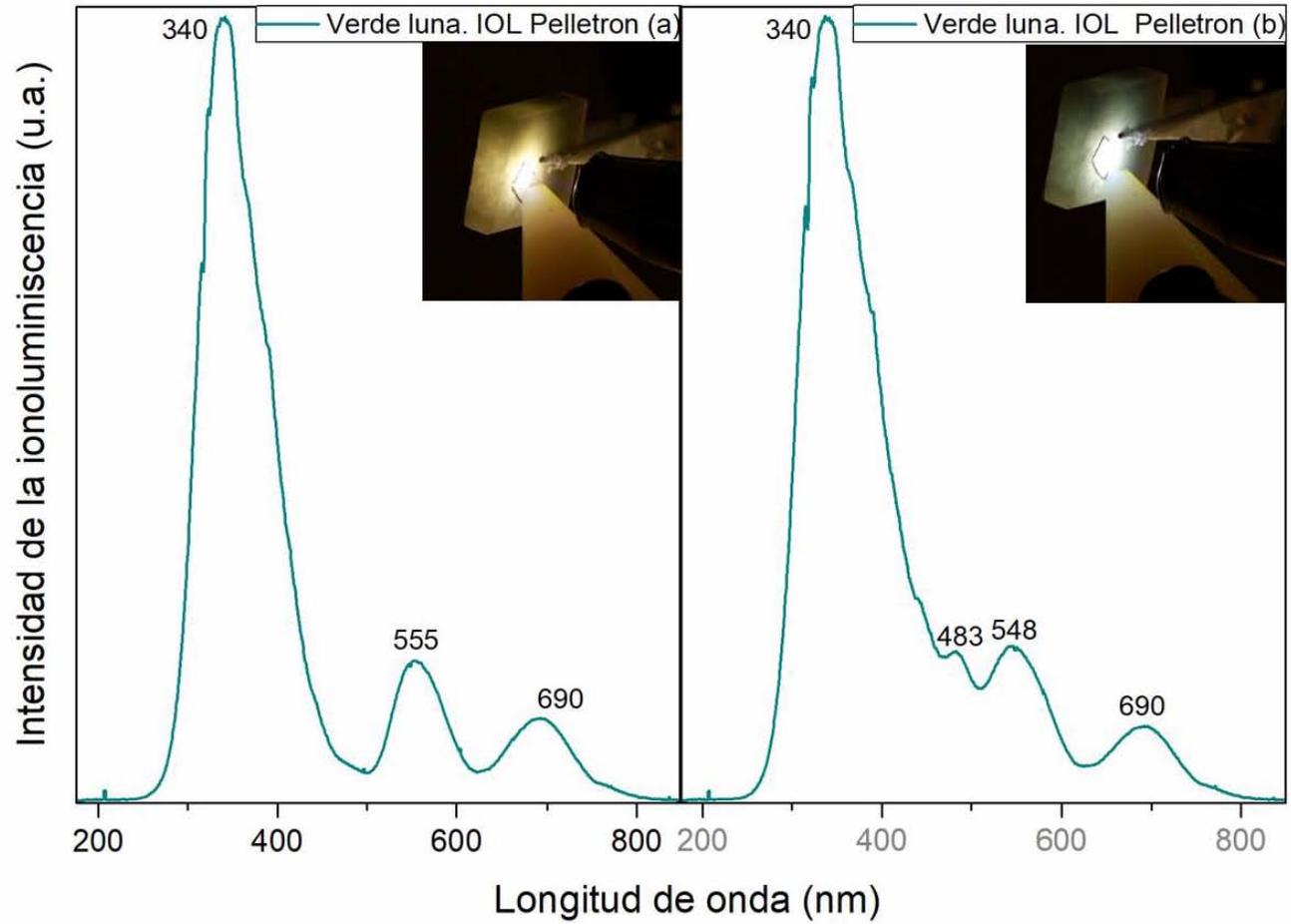


Espectroscopía de emisión de rayos X inducida por partículas



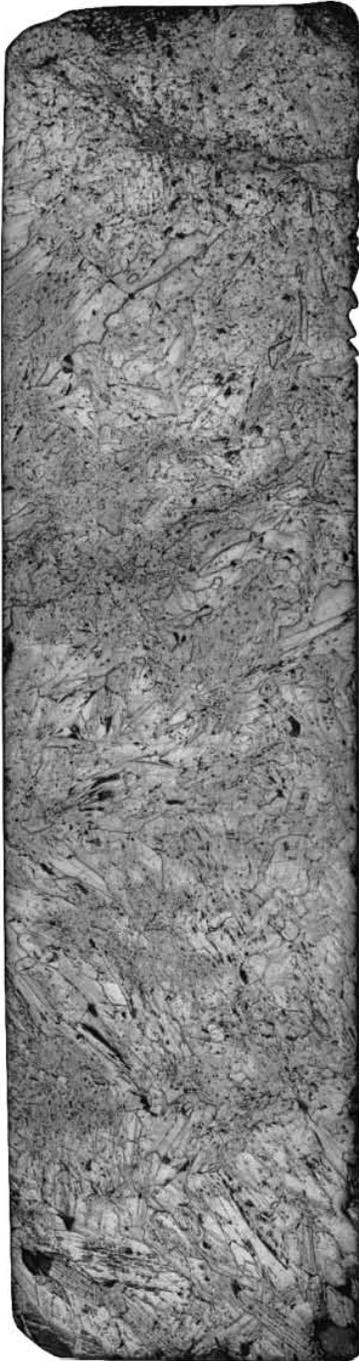
Instrumento: Acelerador Pelletron. Haz externo de 3 MeV con un área de análisis de 1.5 mm de diámetro.

Ionoluminiscencia



Instrumento: Acelerador Pelletron. Haz externo de 3 MeV con un área de análisis de 1.5 mm de diámetro.

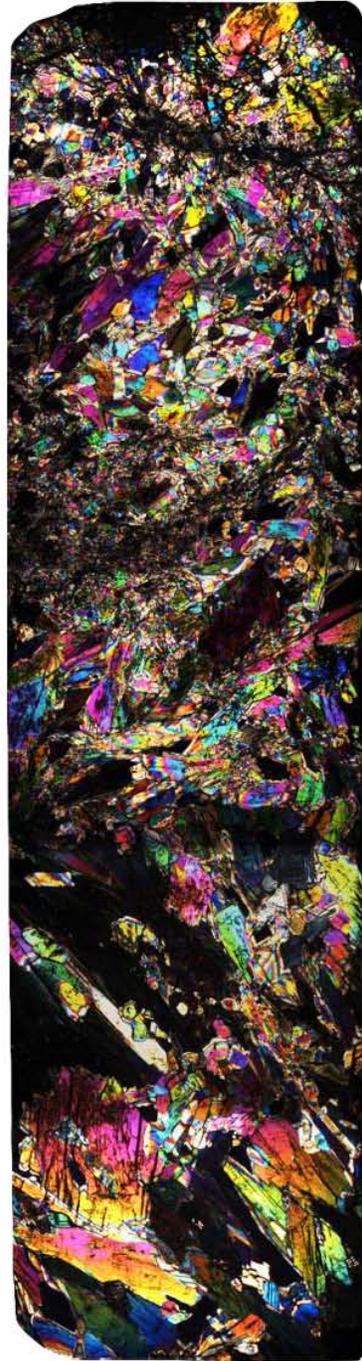
Petrografía



Luz reflejada



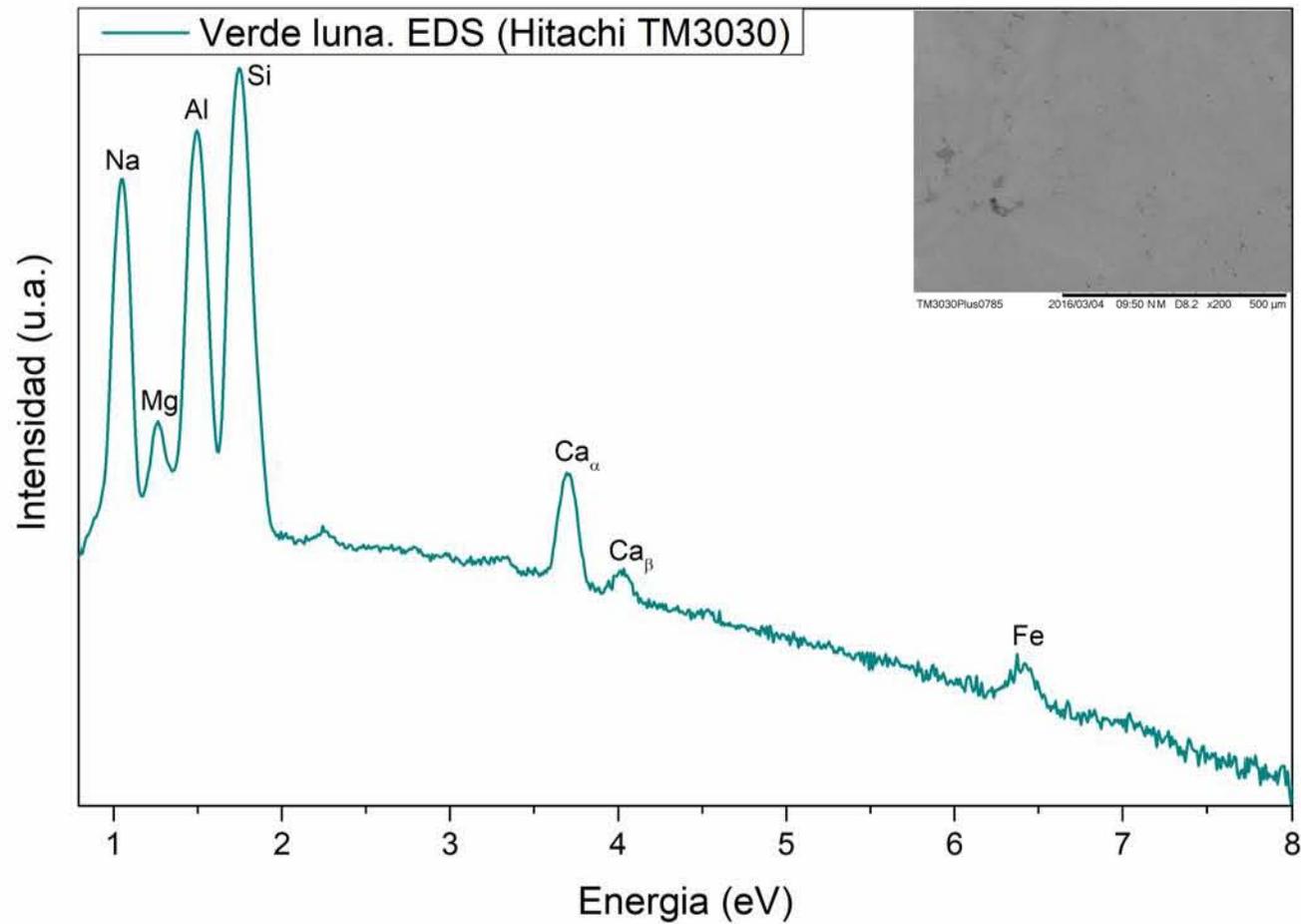
Luz transmitida



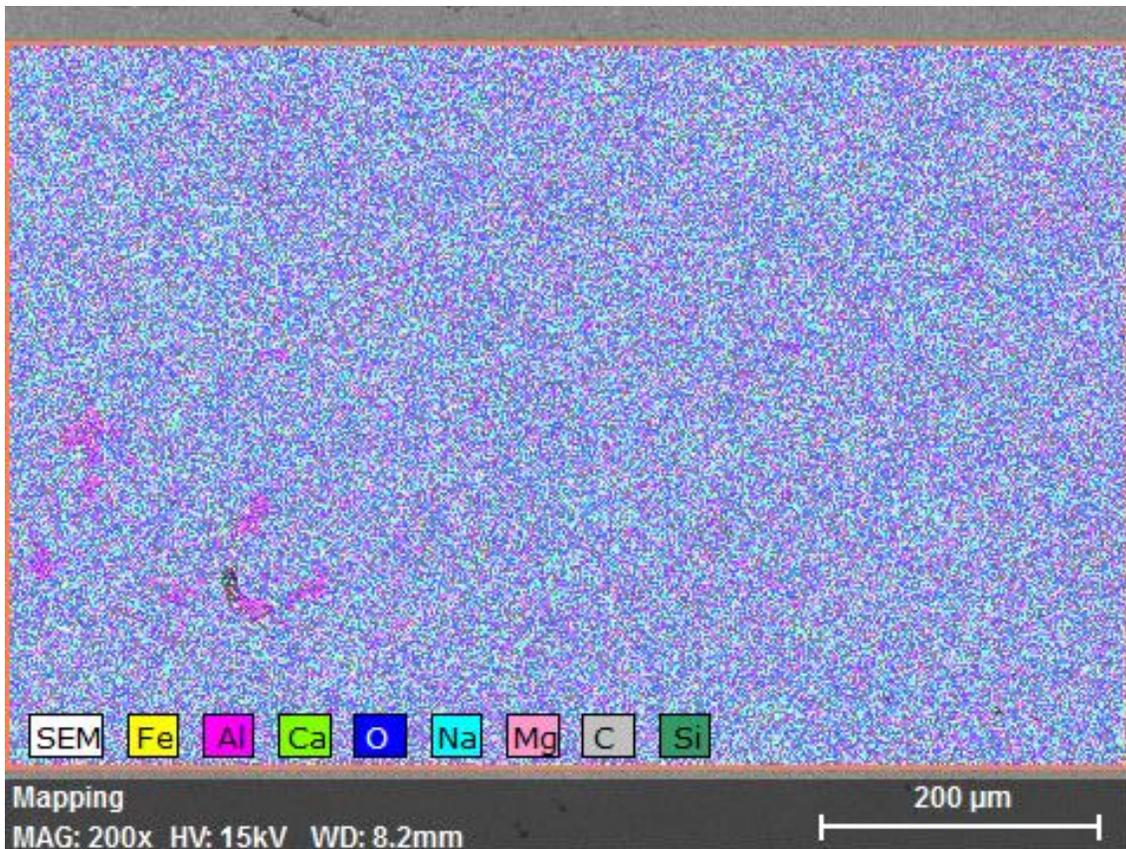
Luz polarizada

Instrumento: microscopio Zeiss™ AXIO Scope.A1 con polarizador óptico. Fuente de iluminación: lámpara de halógeno HAL 100.

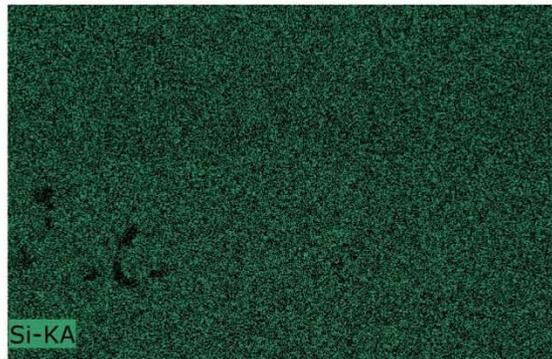
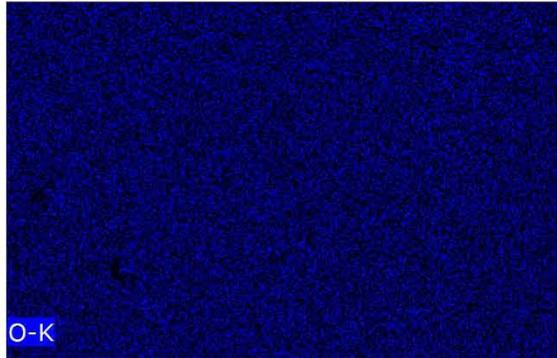
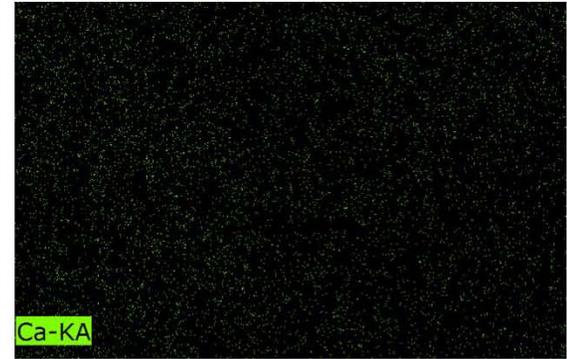
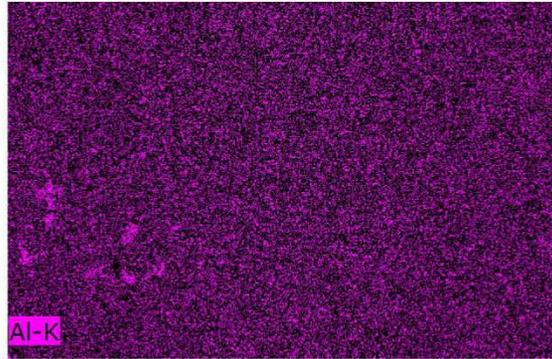
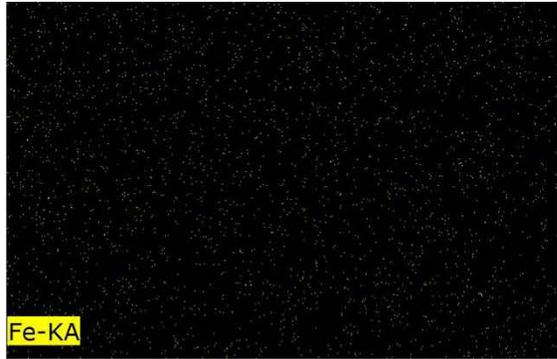
Espectrometría de dispersión de energías de rayos X acoplada con un microscopio electrónico de barrido



Instrumento: equipo Hitachi™ TM3030 en condiciones de observación para EDX, modo de imagen BSE COMPO y voltaje de aceleración de 15kV.



Element	AN	Series	Net norm.	C	Atom. C	Error
			[wt.%]	[at.%]	[%]	
Oxígeno	8	K-series	13405	44.80	54.98	5.3
Silicio	14	K-series	26196	26.34	18.41	1.1
Aluminio	13	K-series	13005	12.56	9.14	0.6
Sodio	11	K-series	7470	10.56	9.02	0.7
Carbono	6	K-series	328	4.84	7.91	1.0
Calcio	20	K-series	349	0.52	0.25	0.0
Magnesio	12	K-series	289	0.33	0.27	0.0
Titán	22	K-series	19	0.04	0.02	0.0
Total:			100.00	100.00		



Referencias

- [1] UNESCO, «Convención sobre las Medidas que deben Adoptarse para Prohibir e Impedir la Importación, la Exportación y la Transferencia de Propiedad Ilícitas de Bienes Culturales,» de *Convención sobre las Medidas que deben Adoptarse para Prohibir e Impedir la Importación, la Exportación y la Transferencia de Propiedad Ilícitas de Bienes Culturales*, Paris, 1972.
- [2] J. M. Maillo-Fernández y G. Sánchez-Fernández, «La industria lítica paleolítica: del yacimiento a la mente,» *Revista A distancia*, vol. 23, nº 4, pp. 29-32, 01 01 2008.
- [3] UNESCO, «Convención para la Protección de los Bienes Culturales en caso de Conflicto Armado y Reglamento para la aplicación de la Convención,» de *Convención para la Protección de los Bienes Culturales en caso de Conflicto Armado y Reglamento para la aplicación de la Convención 1954*, La Haya, 1954.
- [4] UNESCO, «Convención para la salvaguardia del patrimonio cultural inmaterial,» Paris, 2003.
- [5] UNESCO, «UNESCO Culture for Development Indicators. Methodology Manual,» United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization, Paris, 2014.
- [6] C. Lahanier, F. D. Preusser y L. Van Seltz, «Study and Conservation of Museum Objects: Use of Classical Analytical Techniques,» North-Holland, Amsterdam, 1986.
- [7] K. Janssens, G. Vittiglio, I. Deraedt, A. Aerts, B. Vekemans, L. Vincze, F. Wei, I. Deryck, O. Schalm, F. Adams, A. Rindby, A. Knöchel, A. Simionovici y A. Snigirev, «Use of Microscopic XRF for Non-destructive Analysis in Art and Archaeometry,» *X-Ray Spectrom*, vol. 29, pp. 73-91, 2000.
- [8] W. Wiesheu y G. Guzzy, Edits., *El jade y otras piedras verdes. Perspectivas interdisciplinarias e interculturales*, CDMX: Instituto Nacional de Antropología e Historia, 2012, p. 324.
- [9] M. Thouvenot, «Chalchihuitl : emplois métaphoriques du mot et symbolisme,» *Journal de la Société des Américanistes*, vol. 64, pp. 43-50, 1977.
- [10] K. Taube, «The Symbolism of Jade in Classic Maya Religion,» *Ancient Mesoamerica*, vol. 16, pp. 23-50, 2005.
- [11] C. Andrieu, M. Forné y A. Demarest, «El valor del jade: producción y distribución del jade en el área maya a partir del taller de Cancuén,» de *El jade y otras piedras verdes. Perspectivas interdisciplinarias e interculturales*, G. Guzzy y W. Wiesheu, Edits., CDMX, Instituto Nacional de Antropología e Historia, 2012, pp. 145-180.
- [12] F. Gendron, D. C. Smith, P. Masson, M. C. Rodríguez Martínez and P. Ortiz Ceballos, "Portable Raman verification and quantification of jade in Olmec ceremonial axes from El Manatí, Veracruz, Mexico," *J. Raman Spectrosc.*, vol. 48, no. 11, pp. 1618-1632, 2017.
- [13] C. G. Tremain, «Pre-Colombian "Jade": Towards an Improved Identification of Green-Colored Stones in Mesoamerica,» *Lithic Technology*, vol. 39, nº 3, pp. 137-150, 2014.
- [14] J. C. S. Hurlburt y C. Klein, *Manual de Mineralogía de Dana*, Tercera ed., Barcelona: Reverte, 1991.
- [15] M. Fuentes y M. Reyes, *Mineralogía analítica*, Chihuahua: Textos Universitarios. Universidad Nacional Autónoma de Chihuahua, 2002.
- [16] R. H. Tykot, «Scientific methods and applications to archaeological provenance studies,» de *Proceedings of the International School of Physics "Enrico Fermi"*, Italia, 2004, pp. 407-432.
- [17] M. D. Manrique-Ortega, A. Mitrani, E. Casanova-González, L. A. Jiménez-Galindo y J. L. Ruvalcaba-Sil, «Methodology for the non-destructive characterization of jadeite-jade for archaeological studies,» *Spectrochim. Acta, Part A*, vol. 217, pp. 294-309, 2019.
- [18] A. Leroi-Gourhan, «Le geste et la parole,» de *Tome I: Technique et langage. Tome II: Le mémoire et les rythmes*, A. Michel, Ed., Paris, 1964-1965, pp. 325, 287.

- [19] V. Gordon-Childe, *Evolución social*, Ediciones de la Coordinación de Investigación Científica ed., Ciudad de México, CDMX: Plaza y Valdés Editores, 1951, pp. 23-35.
- [20] C. McEwan, A. Middleton, C. Cartwright y R. Stacey, *Turquoise mosaics from Mexico*, London: The British Museum, 2006.
- [21] D. Magaloni-Kerpel, «El jade: materia, luz y color en el arte mesoamericano,» de *Piedras del cielo. Civilizaciones de jade*, México, Instituto Nacional de Antropología e Historia, 2012, pp. 23-28.
- [22] G. Tibon, *El jade de México. El mundo esotérico del "chalchihuite"*, México: Panorama, 1983.
- [23] L. López-Luján, *La casa de las águilas: un ejemplo de arquitectura religiosa de Tenochtitlán*, México: Fondo de Cultura Económica, 2006.
- [24] Z. D. Stone, «Jade and Jadeite Objects in Precolumbian Costa Rica,» de *Precolumbian Jade: New Geological and Cultural Interpretations*, Salt Lake City, University of Utah Press, 1993, pp. 141-148.
- [25] W. Wiesheu Foster, "Antiguos tesoros del jade en China y Mesoamerica," in *Piedras del cielo. Civilizaciones del Jade*, Mexico, Instituto Nacional de Antropología e Historia, 2012, pp. 15-22.
- [26] F. W. Lange, *Precolumbian Jade: New Geological and Cultural Interpretations*, Salt Lake City: University of Utah Press, 1993.
- [27] G. E. Harlow y S. S. Sorensen, «Jade: Occurrence and Metasomatic Origin,» *Aust. Gem.*, vol. 21, pp. 7-10, 2001.
- [28] Y. Zhao, R. B. Von Dreele, T. J. Shankland, D. J. Weidner, J. Zhang, Y. Wang y T. Gasparik, «Thermoelastic equation of state of jadeite NaAlSi₂O₆: An energy-dispersive Reitveld refinement study of low symmetry and multiple phases diffraction,» *Geophys. Res. Lett.*, vol. 24, nº 1, pp. 5-8, 1997.
- [29] A. Middleton y I. Freestone, «The mineralogy and occurrence of jade,» de *Chinese Jade. From the Neolithic to the Qing*, British Museum Press, 1995, pp. 413-423.
- [30] A. Damour, «Notice et analyse sur le jade vert. Réunion de cette matière minérale à la famille des Wernerites,» de *Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences*, 1863.
- [31] J. R. Barber, «The nature of jade,» *Gems and Gemmology*, vol. VIII, nº 2, pp. 38-46, 1954.
- [32] E. S. Dana, *A textbook of mineralogy with an extended treatise on crystallography and physical mineralogy*, USA: John Wiley & Sons, Inc., 1932.
- [33] N. Velilla Sánchez, «Atlas de minerales constituyentes de rocas,» 2012. [En línea]. Available: https://www.ugr.es/~velilla/atlas_mineral.html. [Último acceso: 30 11 2018].
- [34] J. H. Wittke y T. E. Bunch, «Northern Arizona Meteorite Laboratory,» 2014. [En línea]. Available: <https://www.cefns.nau.edu/geology/naml/Meteorite/Book-GlossaryS.html>. [Último acceso: 30 11 18].
- [35] P. L. Hauff, "The enigma of Jade, with Mineralogical Reference to Central American Source Materials," in *Precolumbian Jade: New Geological and Cultural Interpretations*, F. W. Lange, Ed., Salt Lake City, University of Utah Press, 1993, pp. 82-103.
- [36] G. E. Harlow, «Jadeitites, albitites and related rocks from the Motagua Fault Zone, Guatemala,» *Journal of metamorphic Geology*, pp. 49-68, 1994.
- [37] K. B. Howard, «Jadeite. A historical treatise,» *Gemmology Canada*, pp. 1-85, 2001.
- [38] C. T. Prewitt y W. C. Burnham, «The Crystal Structure of Jadeite, NaAlSi₂O₆,» *Am. Mineral.*, vol. 51, pp. 956-975, 1966.
- [39] J. Yang, L. Yang y J. Long, «Theoretical investigation of the electronic structure, optical, elastic, hardness and thermodynamics properties of jadeite,» *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 31, pp. 509-516, 2015.
- [40] R. T. Downs, «Mineralogy and Crystallography,» 2004. [En línea]. Available: <https://www.geo.arizona.edu/xtal/geos306/geos306-15.htm>. [Último acceso: 30 11 2018].

- [41] M. Cameron y J. J. Papike, «Structural and chemical variations in pyroxenes,» *Am. Mineral.*, vol. 66, pp. 1-50, 1981.
- [42] D. M. Buchs y R. A. Howie, «Pyroxenes,» de *Encyclopedia of Geology*, vol. 11, R. C. Selley, L. R. M. Cocks y I. R. Plimer, Edits., London, Elsevier, 2005, pp. 567-569.
- [43] W. A. Deer, R. A. Howie y J. Zussman, *An Introduction to the Rock-Forming Minerals*, Tercera ed., Londres: The Mineralogical Society, 2013.
- [44] A. R. Philpotts y J. J. Ague, *Principles of Igneous and Metamorphic Petrology*, UK: Cambridge University Press, 2009.
- [45] Birkbeck College, University of London, «A Hypertext Book of Crystallographic Space Group Diagrams and Tables,» 1997-199. [En línea]. Available: <http://pd.chem.ucl.ac.uk/pdnn/symm3/sg15a1.htm>. [Último acceso: 15 05 2018].
- [46] G. E. Harlow and S. S. Sorensen, "Jade (Nephrite and Jadeitite) and Serpentinite: Metasomatic Connections," *Int. Geol. Rev.*, vol. 47, no. 2, pp. 113-146, 2005.
- [47] C. W. Wolfe, «Crystallography of Jadeite Crystals from Near Cloverdale, California,» *Am. Mineral.*, vol. 40, nº 3-4, pp. 248-260, 1955.
- [48] M. Holtkamp, «Smorf. Crystal models,» 2014. [En línea]. Available: <http://www.smorf.nl/>. [Último acceso: 30 11 2018].
- [49] N. Morimoto, «Nomenclature of pyroxenes,» *Mineral. Mag.*, vol. 52, pp. 535-550, 1988.
- [50] G. E. Harlow, V. B. Sisson, H. G. Avé Lallemant y S. S. Sorensen, «High-pressure, metasomatic rocks along the Motagua Fault Zone, Guatemala,» *Ophioliti*, pp. 115-120, 2003.
- [51] K. Flores, U. C. Martens, G. E. Harlow, H. K. Brueckner y N. J. Pearson, «Jadeitite formed during subduction: In situ zircon geochronology constraints from two different tectonic events within the Guatemala Suture Zone,» *Earth and Planetary Science Letters*, pp. 67-81, 2013.
- [52] T. Worzewski, M. Jegen, H. Koop y W. Taylor Castillo, «Magnetotelluric image of the fluid cycle in the Costa Rican subduction zone,» *Nature Geoscience*, vol. 4, nº Feb., pp. 108-111, 2011.
- [53] USGS, «United States Geological Survey. Sciences for a Changing World,» 2016. [En línea]. Available: <https://www.usgs.gov/media/images/subduction-fault-zone-diagram>. [Último acceso: 30 11 2018].
- [54] T. Tsujimori and G. E. Harlow, "Petrogenetic relationships between jadeitite and associated high-pressure and low-temperature metamorphic rocks in worldwide jadeitite localities: a review," *Eur. J. Mineral.*, vol. 24, no. 2, pp. 371-390, 2012.
- [55] G. E. Harlow, T. Tsujimori y S. S. Sorensen, «Jadeitite and Plate Tectonics,» *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, vol. 43, pp. 105-138, 2015.
- [56] S. S. Sorensen, G. E. Harlow y D. Rumble III, «The origin of jadeitite-forming subduction-zone fluids: CL-guided SIMS oxygen-isotope and trace-element evidence,» *Am. Mineral.*, vol. 91, nº 7, pp. 979-996, 2006.
- [57] E. C. Dopfel, *The Chemical Activators of Cathodoluminescence in Jadeite*, Massachusetts: Mount Holyoke College, 2006, pp. 18-20,27.
- [58] R. W. G. Wyckoff, H. E. Merwin y H. S. Washington, «X-ray diffraction measurements upon the pyroxenes,» *Am. J. Sci.*, vol. 10, pp. 383-397, 1925.
- [59] B. E. Warren y J. Bischof, «The crystal structure of the monoclinic pyroxenes,» *Zeit. Krist.*, vol. 80, pp. 391-401, 1931.
- [60] H. S. Yoder, «The jadeite problem,» *Am. J. Sci.*, vol. 248, pp. 225-248, 1950.
- [61] L. Coes, «A new dense crystalline silica,» *Science*, vol. 118, nº 3057, pp. 131-132, 1953.
- [62] R. Roy y O. F. Tuttle, «Investigation under hydrothermal conditions,» *Phys. Chem. Earth*, vol. 1, pp. 138-180, 1956.

- [63] E. C. Robertson, F. Birch y G. J. F. MacDonald, «Experimental determination of jadeite stability relations to 25,000 bars,» *Am. J. Sci.*, vol. 255, pp. 115-137, 1957.
- [64] F. Birch y P. LeComte, «Temperature-pressure plane for albite composition,» *Am. J. Sci.*, vol. 258, pp. 209-217, 1960.
- [65] M. S. Newton y G. C. Kennedy, «Jadeite, analcime, nepheline and albite at high temperatures and pressures,» *Am. J. Sci.*, vol. 266, pp. 728-735, 1968.
- [66] I. Kushiro, «Clinopyroxene Solid Solutions Formed by Reactions between Diopside and Plagioclase at High Pressures,» *Mineral. Soc. Amer. Spec. Pap.*, vol. 2, pp. 179-191, 1969.
- [67] M. Cameron, S. Sueno, C. T. Prewitt and J. J. Papike, "High-Temperature Crystal Chemistry of Acmite, Diopside, Hedenbergite, Jadeite, Spodumene, and Ureyite," *Am. Mineral.*, vol. 58, no. 7-8, pp. 594-618, 1973.
- [68] R. Grant Cawthorn y K. D. Collerson, «The Recalculation of Pyroxene End-Member Parameters and the Estimation of Ferrous and Ferric Iron Content from Electron Microprobe Analyses,» *Am. Mineral.*, vol. 59, pp. 1203-1208, 1974.
- [69] L. G. Liu, "High-Pressure Phase Transformation of Albite, Jadeite and Nepheline," *Earth Planet. Sci. Lett.*, vol. 37, no. 3, pp. 438-444, 1978.
- [70] C. Trepmann y B. Stöckhert, «Mechanical twinning of jadeite - an indication of synseismic loading beneath the brittle-plastic transition,» *Int. J. Earth Sciences*, vol. 90, pp. 4-13, 2001.
- [71] A. P. Melo, M. E. G. Valerio y L. V. E. Caldas, «Thermoluminescent characteristics of mineral samples acquired as jade,» *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, vol. 218, pp. 198-201, 2004.
- [72] B. S. Hemingway, S. R. Bohlen, W. B. Hankins, E. F. Westrum Jr. y O. L. Kuskov, «Heat capacity and thermodynamic properties for coesite and jadeite, reexamination of the quartz-coesite equilibrium boundary,» *Am. Mineral.*, vol. 83, pp. 409-418, 1998.
- [73] M. Akaogi, A. Tanaka, M. Kobayashi, N. Fukushima and T. Suzuki, "High-pressure transformations in NaAlSiO₄ and thermodynamic properties of jadeite, nepheline, and calcium ferrite-type phase," *Phys. Earth Planet. Inter.*, vol. 130, no. 1-2, pp. 49-58, 2002.
- [74] E. Nakamura and I. Kushiro, "Trace element diffusion in jadeite and diopside melts at high pressures and its geochemical implications," *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 62, no. 18, pp. 3151-3160, 1998.
- [75] J. P. Hamilton, S. L. Brantley, C. G. Pantano, L. J. Criscenti and J. D. Kubucki, "Dissolution of nepheline, jadeite and albite glasses: Toward better models for aluminosilicate dissolution," *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 65, no. 21, pp. 3683-3702, 2001.
- [76] O. G. Safonov, L. L. Perchuk y Y. A. Litvin, «Interaction of Diopside and Jadeite with Potassium Chloride at 5 GPa,» *Dokl. Earth Sci.*, vol. 415, nº 5, pp. 789-793, 2007.
- [77] X. Wu, X. Fan, F. Qin, D. Meng, X. Zhang, L. Chen, W. Liu y J. Zheng, «Compressibility and Structural Properties of Jadeite, NaAlSi₂O₆ at High Pressure,» *Journal of Earth Science*, vol. 24, pp. 057-064, 2013.
- [78] G. Li, J. Wang, Y. D. Li, N. Chen, L. C. Chen, L. S. Guo, L. Zhao, X. Y. Miao, H. A. Ma y X. P. Jia, «Synthesis and characterization of NaAlSi₂O₆ jadeite under 3.5 GPa,» *Chin. Phys. B*, vol. 26, nº 6, p. 068202, 2017.
- [79] J. Yang, Y. Song, S. Zhou, B. Wu, G. Xu and M. Xiang, "First-principles investigations of crystal structures and physical properties jadeite under various pressures," *Phys. B (Amsterdam, Neth.)*, vol. 543, pp. 32-37, 2018.
- [80] M. Prencipe, «Simulation of vibrational spectra of crystals by ab initio calculations: an invaluable aid in the assignment and interpretation of the Raman signals. The case of jadeite (NaAlSi₂O₆),» *J. Raman Spectrosc.*, vol. 43, pp. 1567-1569, 2012.
- [81] M. Prencipe, L. Maschio, B. Kirtman, S. Salustro, A. Erba y R. Dovesi, «Raman spectrum of NaAlSi₂O₆ jadeite. A quantum mechanical simulation,» *J. Raman Spectrosc.*, vol. 45, pp. 703-709, 2014.

- [82] R. F. Barbosa, N. F. Cano, S. Watanabe, R. A. Guttler y F. Reichmann, «Thermoluminescence in two varieties of jadeite: Irradiation effects and application to high dose dosimetry,» *Radiat. Meas.*, vol. 71, pp. 36-38, 2014.
- [83] E. S. Posner, P. Dera, R. T. Downs, J. D. Lazarz y P. Irmen, «High-pressure single-crystal X-ray diffraction study of jadeite and kosmochlor,» *Phys. Chem. Minerals*, vol. 41, pp. 695-707, 2014.
- [84] T. Zhao, X. Yan, S. Cui and W. Niu, "The physical and chemical properties of synthetic and natural jadeite for jewellery," *J. Mater. Sci.*, vol. 29, no. 6, pp. 1514-1520, 1994.
- [85] L. Zhao, H. Ma, C. Fang, L. Ding and X. Jia, "Synthesis and characterization of purple NaAlSi₂O₆ jadeite under high pressure and high temperature," *J. Cryst. Growth*, vol. 499, pp. 30-34, 2018.
- [86] C. A. Johnson and G. E. Harlow, "Guatemala jadeitites and albitites were formed by deuterium-rich serpentinizing fluids deep within a subduction zone," *Geology*, vol. 27, no. 7, pp. 629-632, 1999.
- [87] G. E. Harlow, S. R. Hemming, H. G. Avé Lallemand, V. B. Sisson and S. S. Sorensen, "Two high-pressure-low-temperature serpentinite-matrix mélange belts, Motagua fault zone, Guatemala: A record of Aptian and Maastrichtian collisions," *Geology*, vol. 32, no. 1, pp. 17-20, 2004.
- [88] G. E. Harlow, V. B. Sisson and S. S. Sorensen, "Jadeitite from Guatemala: new observations and distinctions among multiple occurrences," *Geol. Acta*, vol. 9, no. 3-4, pp. 363-387, 2011.
- [89] G. U. Shi, P. Tropper, W. Cui, J. Tan and C. Wang, "Methane (CH₄)-bearing fluid inclusions in the Myanmar jadeitite," *Geochem. J.*, vol. 39, no. 6, pp. 503-516, 2005.
- [90] X. Wang, G. H. Shi, D. F. Qiu, J. Wang and W. Y. Cui, "Grossular-bearing jadeite omphacite rock in the Myanmar jadeite area: a king of jadeitized rodingite?," *Eur. J. Mineral.*, vol. 24, no. 2, pp. 237-246, 2012.
- [91] H. Yang, M. An, D. Ye and E. Zu, "Mineral Compositions and Textures of Jadeite Orebody and its Country Rock in Nammaw, Myanmar," *Key Eng. Mater.*, Vols. 512-515, pp. 652-656, 2012.
- [92] T. F. Yui, M. Fukuyama, Y. Iizuka, C. M. Wu, T. W. Wu, J. G. Liou and M. Grove, "Is Myanmar jadeitite of Jurassic age? A result from incompletely recrystallized inherited zircon," *Lithos*, Vols. 160-161, no. February, pp. 268-282, 2013.
- [93] Y. N. Ng, G. H. Shi and M. Santosh, "Titanite-bearing omphacitite from the Jade Tract, Myanmar: Interpretation from mineral and trace element compositions," *J. Asian Earth Sci.*, vol. 117, no. March, pp. 1-12, 2016.
- [94] Z. Qiu, F. Wu, S. Yang, M. Zhu, J. Sun and P. Yang, "Age and genesis of the Myanmar jadeite: Constraints from U-Pb ages and Hf isotopes of zircon inclusions," *Chin. Sci. Bull.*, vol. 54, no. 4, pp. 658-668, 2018.
- [95] J. G. Liou, R. Y. Zhang and B.-m. Jahn, "Petrology, geochemistry and isotope data on a ultrahigh-pressure jadeite quartzite from Shuanghe, Dabie Mountains, East-central China," *Lithos*, vol. 41, no. 1-3, pp. 59-78, 1997.
- [96] W. Su, Z. Ji, K. Ye, Z. You, J. Liu, J. Yu and B. Cong, "Distribution of hydrous components in jadeite of the Dabie Mountains," *Earth Planet. Sci. Lett.*, vol. 222, no. 1, pp. 85-100, 2004.
- [97] D. Meng, X. Wu, X. Fan, X. Meng, J. Zheng and R. Mason, "Submicron-sized fluid inclusions and distribution of hydrous components in jadeite, quartz and symplectite-forming minerals from UHP jadeite-quartzite in the Dabie Mountains, China: TEM and FTIR investigation," *Appl. Geochem.*, vol. 24, no. 4, pp. 517-526, 2009.
- [98] X. Y. Gao, Y. F. Zheng, Y. X. Chen, H. L. Tang y W. C. Li, «Zircon geochemistry records the action of metamorphic fluid on the formation of ultrahigh-pressure jadeite quartzite in the Dabie orogen,» *Chem. Geol.*, vol. 419, pp. 158-175, 2015.
- [99] R. G. Coleman, "Jadeite Deposits of the Clear Creek Area, New Idria District, San Benito County, California," *J. Petrol.*, vol. 2, no. 2, pp. 209-247, 1961.
- [100] M. Radvanec, S. Banno and W. G. Ernst, "Chemical microstructure of Franciscan jadeite from Pacheco Pass, California," *Am. Mineral.*, vol. 83, no. 3, pp. 273-279, 1998.

- [101] T. Tsujimori, J. G. Liou and R. G. Coleman, "Finding of high-grade tectonic blocks from the New Idria serpentinite body, Diablo Range, California: Petrologic constraints on the tectonic evolution of an active serpentinite diapir," in *Convergent Margin Terranes and Associated Regions: A Tribute to W.G. Ernst: Geological Society of America Special Paper 419*, Geological Society of America, Geological Society of America, 2007, pp. 67-80.
- [102] N. Takahashi, T. Tsujimori, M. Kayama and H. Nishido, "Cathodoluminescence petrography of P-type jadeitites from the New Idria serpentinite body, California," *J. Mineral. Petrol. Sci.*, vol. 112, no. 5, pp. 291-299, 2017.
- [103] N. Takahashi, T. Tsujimori, Q. Chang and J. I. Kimura, "In-situ lithium isotope geochemistry for a veined jadeitite from the New Idria serpentinite body, California: Constraints on slab-derived fluid and fluid-rock interaction," *Lithos*, Vols. 318-319, no. October, pp. 376-385, 2018.
- [104] Y. Seki, M. Aiba and C. Kato, "Jadeite and associated minerals of metagabbroic rocks in the Sibukawa District, Central Japan," *Am. Mineral.*, vol. 45, no. May-June, pp. 668-679, 1960.
- [105] T. Tsujimori, J. G. Liou, J. Wooden and T. Miyamoto, "U-Pb Dating of Large Zircons in Low-Temperature Jadeitite from the Osayama Serpentinite Mélange, Southwest Japan: Insights into the Timing of Serpentinization," *Int. Geol. Rev.*, vol. 47, no. 10, pp. 1048-1057, 2005.
- [106] M. Fukuyama, M. Ogasawara, K. Horie and D. C. Lee, "Genesis of jadeite-quartz rocks in the Yorii area of the Kanto Mountains, Japan," *J. Asian Earth Sci.*, vol. 63, no. February, pp. 206-217, 2013.
- [107] T. Hirajima, «Jadeite and jadeitite-bearing rock in the Sanbagawa and the Kamuikotan belts, Japan: A review,» *J. Mineral. Petrol. Sci.*, vol. 112, nº 5, pp. 1-10, 2017.
- [108] A. García-Casco, S. Knippenberg, R. Rodríguez-Ramos, G. E. Harlow, C. Hofman, J. C. Pomo and I. F. Blanco-Quintero, "Pre-Columbian jadeitite artifacts from the Golden Rock Site, St. Eustatius, Lesser Antilles, with special reference to jadeitite artifacts from Elliot's, Antigua: implications for potential source regions and long-distance exchange networks in the Greater," *J. Archaeol. Sci.*, vol. 40, no. 8, pp. 3153-3169, 2013.
- [109] J. Cárdenas-Párraga, A. García-Casco, K. Núñez-Cambra, A. Rodríguez-Vega, I. F. Blanco-Quintero, G. E. Harlow and C. Lázaro, "Jadeitite jade occurrence from the Sierra del Convento mélange (easter Cuba)," *Bol. Soc. Geol. Mex.*, vol. 62, no. 1, pp. 199-205, 2010.
- [110] J. Cárdenas-Párraga, A. García-Casco, G. E. Harlow, I. F. Blanco-Quintero, Y. Rojas Agramonte and A. Kröner, "Hydrothermal origin and age of jadeitites from Sierra del Convento Mélange (Eastern Cuba)," *Eur. J. Mineral.*, vol. 24, no. 2, pp. 313-331, 2012.
- [111] H. P. Schertl, W. V. Maresch, K. P. Stanek, A. Hertwig, M. Krebs, R. Baese and S. S. Sergeev, "New occurrences of jadeitite, jadeite quartzite and jadeite-lawsonite quartzite in the Dominican Republic, Hispaniola: petrological and geochronological overview," *Eur. J. Mineral.*, vol. 24, no. 2, pp. 199-216, 2012.
- [112] T. Kawamoto, A. Hertwig, H. P. Schertl and W. V. Maresch, "Fluid inclusions in jadeitite and jadeite-rich rock from serpentinite mélanges in northern Hispaniola: Trapped ambient fluids in a cold subduction channel," *Lithos*, Vols. 308-309, no. May, pp. 227-241, 2018.
- [113] C. D'Amico, E. Starnini, G. Gasparotto and M. Ghedini, "Eclogites, jades and other HP-metaophiolites employed for prehistoric polished stone implements in Italy and Europe," *Period. Mineral.*, vol. 73, pp. 17-42, 2003.
- [114] Y. Tuncer Arslanlar, J. Garcia-Guinea, R. Kibar, A. Certin, M. Ayvacikli and N. Can, "Luminescence behavior and Raman characterization of jade from Turkey," *Applied Radiations and Isotopes: including data, instrumentation and methods for use in agriculture, industry and medicine*, vol. 69, no. 2, pp. 1299-1306, 2011.
- [115] F. Meng, A. B. Makeyev and J. Yang, "Zircon U-Pb dating of jadeitite from the Syum-Keu ultramafic complex, Polar Urals, Russia: Constraints for subduction initiation," *J. Asian Earth Sci.*, vol. 42, no. 4, pp. 596-606, 2011.

- [116] F. W. Lange y R. L. Bishop, «Abstraction and jade exchange in precolumbian southern Mesoamerica and lower Central America,» de *Costa Rican Art and Archaeology: Essays in Honor of Frederick R. Mayer*, F. W. Lange, Ed., Boulder, University of Colorado, 1988, pp. 67-88.
- [117] R. L. Bishop, E. V. Sayre y J. Mishara, «Compositional and Structural Characterization of Maya and Costa Rican Jadeitites,» de *Precolumbian Jade: New Geological and Cultural Interpretations*, F. W. Lange, Ed., Salt Lake City, University of Utah Press, 1993, pp. 30-60.
- [118] G. E. Harlow, A. R. Murphy, D. J. Hozjan, C. N. De Mille y A. A. Levison, «Pre-Colombian Jadeite Axes from Antigua, West Indies: Description and Possible Sources,» *The Canadian Mineralogist*, vol. 44, pp. 305-321, 2006.
- [119] H. Neff, B. Kovacevich y R. L. Bishop, «Caracterización de los compuestos de la jadeíta mesoamericana: breve revisión a partir de los resultados obtenidos durante el estudio de la máscara de K'inich Janaab' Pakal,» de *Misterios de un rostro maya. La máscara funeraria de K'inich Janaab' Pakal de Palenque*, México, Instituto Nacional de Antropología e Historia, 2010, pp. 131-137.
- [120] T. G. Powis, S. Horn III, G. Iannone, P. F. Healy, J. F. Garber, J. J. Awe, S. Skaggs y L. A. Howie, «Middle Preclassic period Maya greenstone "triangulates": Forms, contexts, and geology of a unique Mesoamerican groundstone artifact type,» *Journal of Archaeological Science: Reports*, vol. 10, pp. 59-73, 2016.
- [121] P. F. Healy, M. C. Doran, R. B. Georg y R. E. March, «Mass spectrometric analysis of ancient Maya greenstone artifacts from Pacbitun, Belize,» *Journal of Archaeological Science: Reports*, vol. 19, pp. 526-537, 2018.
- [122] W. F. Foshag, «Chalchihuitl - a study in jade,» *Am. Mineral*, vol. 40, pp. 1062-1069, 1955.
- [123] T. Proskouriakoff, «Jades from the Cenote of Sacrifice, Chichen Itza, Yucatan,» *Cambridge, Mass.: Memoirs of the Peabody Museum of Archaeology and Ethnology*, vol. 10, nº 1, p. 218, 1974.
- [124] J. F. Garber, «Patterns of Jade Consumption and Disposal at Cerros, Northern Belize,» *Am. Antiq.*, vol. 48, nº 4, pp. 800-807, 1983.
- [125] E. Rochette, «Investigating Jade Prestige Goods Production, Middle Motagua Valley, Guatemala,» *Fundación para el Avance de los Estudios Mesoamericanos*, pp. 1-54, 2006.
- [126] C. Andrieu y M. Forné, «Producción y distribución del jade en el mundo Maya: Talleres, fuentes y rutas de intercambio en su contexto interregional vista desde Cancuen,» B. Arroyo, A. Linares y L. Paiz, Edits., Guatemala, Museo Nacional de Arqueología y Etnología, 2010, pp. 946-955.
- [127] M. F. Rojas, «El papel social del jade en las sociedades precolombinas,» *Herencia*, vol. 26, nº 1-2, pp. 105-112, 2013.
- [128] F. Gendron, D. Smith y A. Gendron-Badou, «Discovery of jadeite-jade in Guatemala confirmed by Non-Destructive Raman Spectroscopy,» *Journal of Archaeological Science*, pp. 837-851, 2002.
- [129] T. H. Chen, T. Calligaro, S. Pagès-Camagna and M. Menu, "Investigation of Chinese archaic jade by PIXE and microRaman spectrometry," *Appl. Phys. A*, vol. 79, no. 2, pp. 177-180, 2004.
- [130] H. S. Cheng, Z. Q. Zhang, B. Zhang and F. J. Yang, "Non-destructive analysis and identification of jade by PIXE," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, Vols. 219-220, no. 1, pp. 30-34, 2004.
- [131] D. C. Smith, "Case Study: Mesoamerican Jade," in *Raman Spectroscopy in Archaeology and Art History*, UK, Royal Society of Chemistry, 2005, pp. 412-426.
- [132] F. Casadio, J. G. Douglas and K. T. Faber, "Noninvasive methods for the investigation of ancient Chinese jades: an integrated analytical approach," *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 387, pp. 791-801, 2007.
- [133] J. L. Ruvalcaba Sil, L. Manzanilla, E. Melgar and R. Lozano Santa Cruz, "PIXE and ionoluminescence for Mesoamerican jadeite characterization," *X-Ray Spectrometry*, vol. 37, no. 2, pp. 96-99, 2008.

- [134] A. Mitrani Viggiano, J. L. Ruvalcaba Sil, M. D. Manrique Ortega and V. Corregidor Berdasco, "Non-Destructive Micro-Chemical and Micro-Luminescence Characterization of Jadeite," *Microsc. Microanal.*, vol. 22, no. 6, p. 1304–1315, 2016.
- [135] L. Filloy-Nadal, D. Magaloni-Kerpel, J. L. Ruvalcaba-Sil y R. Sánchez-Hernández, «Las materias primas utilizadas para la manufactura de las figurillas y hachas de la Ofrenda 4 de La Venta: caracterización y fuentes de origen,» de *La Ofrenda 4 de La Venta. Un tesoro olmeca reunido en el Museo Nacional de Antropología. Estudios y catálogo razonado*, México, Instituto Nacional de Antropología e Historia, 2013, pp. 103-130.
- [136] J. Robles-Camacho, R. Sánchez-Hernández y M. Reyes-Salas, «Mineralogía de la piedra verde,» de *Misterios de un rostro maya. La máscara funeraria de K'inich Janaab' Pakal de Palenque*, México, Instituto Nacional de Antropología e Historia, 2010, pp. 138-143.
- [137] M. Manrique-Ortega, P. Claes, E. Casanova-González, J. Ruvalcaba-Sil, M. García-Bucio y L. Lowe, «Non-Invasive Analysis of Green Stone Pieces from Tomb 1 of Chiapa de Corzo, Chiapas,» *MRS Proceedings*, pp. 17-29, 2014.
- [138] A. Delgado-Robles, J. Ruvalcaba-Sil, P. Claes, M. Manrique-Ortega, E. Casanova-González, M. Maynez-Rojas, M. Cuevas-García y S. García-Castillo, «Non-Destructive In Situ Spectroscopic Analysis of Greenstone Objects from Royal Burial Offerings of the Mayan site of Palenque, Mexico,» *Heritage Science*, 2015.
- [139] J. Ruvalcaba-Sil, A. Daneels, M. Vaggi y M. Aguilar-Franco, «Non-Desctructive Characterization of Green Stone Pieces from La Joya Site, Veracruz,» de *2nd Latin American Symposium on Physical and Chemical Methods in Archaeology, Art and Cultural Heritage Conservetion. Selected papaers*, México, Universidad Nacional Autónoma de México, Universidad Autónoma de Campeche, Instituto Nacional de Antropología e Historia, 2009, pp. 49-55.
- [140] M. D. Manrique Ortega, P. Claes, V. Aguilar Melo, M. Wong Rueda, J. L. Ruvalcaba Sil, E. Casanova González, E. R. Melgar Tisoc and R. B. Solis Ciriaco, "Non-Invasive Characterization of Stone Artifacts from the Great Temple of Tenochtitlan, Mexico," *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol. 1656, pp. 293-307, 2015.
- [141] E. M. Niespolo, *Mineralogy, Geochemistry, and Stable Isotopes of Guatemalan Jadeitites: A New Method to Determine the Provenance of Mesoamerican Jade Artifacts*, California: University of California, Berkeley, 2014.
- [142] Museo Mesoamericano del Jade, "Museo Mesoamericano del Jade," 2012. [Online]. Available: <http://www.eljade.com/>. [Accessed 14 03 2018].
- [143] S. d. R. d. C. Petroanálisis Ingeniería, «Petroanálisis Ingeniería,» 2015. [En línea]. Available: <http://petroanalisis.com/>. [Último acceso: 2015].
- [144] S. F. Ray, *Scientific Photography and Applied Imaging*, Oxford: Focal press, 1999.
- [145] O. Y. C. Mei, L. J. Qi, L. Hansheng and B. Kwok, "Recent studies on inky black omphacite jade, a new variety of pyroxene jade," *J. Gemmol.*, vol. 28, pp. 337-344, 2003.
- [146] A. Coccato, S. Karampelas, M. Wörle, S. Van Willigen and P. Pétrequin, "Gem quality and archaeological green 'jade jadeite' versus 'omphacite jade'," *J. Raman Spectrosc.*, vol. 45, pp. 1260-1265, 2014.
- [147] N. V. Chukanov, *Infrared spectra of minerals species*, Springer, Dordrecht, 2013.
- [148] M. Ostrooumov, *Espectrometría infrarroja de reflexión en mineralogía avanzada, gemología y arqueometría*, Mexico: Universidad Nacional Autónoma de México, 2007.
- [149] B. Lafuente, R. T. Downs, H. Yang and N. Stone, "The power of databases: the RRUFF project," in *Highlights in Mineralogical Crystallography*, Berlin, 2015, pp. 1-30.
- [150] M. L. Frezzotti, F. Tecce and A. Casagli, "Raman spectroscopy for fluid inclusions analysis," *J. Geochem. Explor.*, vol. 112, pp. 1-20, 2012.

- [151] M. A. Maynez-Rojas, E. Casanova-González y J. L. Ruvalcaba-Sil, «Identification of natural red and purple dyes on textiles by Fiber-optics Reflectance Spectroscopy,» *Spectrochim. Acta, Part A*, vol. 178, pp. 239-250, 2017.
- [152] J. L. Ruvalcaba Sil, D. Ramírez Miranda, V. Aguilar Melo and F. Picazo, "SANDRA: a portable XRF system for the study of Mexican cultural heritage," *X-Ray Spectrom.*, vol. 39, no. 5, pp. 338-345, 2010.
- [153] P. Van Espen, K. Janssens and J. Nobels, "AXIL-PC, Software for the Analysis of Complex X-Ray Spectra," *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, vol. 1, no. 1, pp. 109-114, 1986.
- [154] J. A. Maxwell, J. L. Campbell and W. J. Teesdale, "The Guelph PIXE Software Package," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, vol. 43, no. 2, pp. 218-230, 1989.
- [155] J. De Ment, *Handbook of Fluorescent Gems and Minerals: An Exposition and Catalog of the Fluorescent and Phosphorescent Gems and Minerals, Including the Uses of Ultra-violet Light in the Earth Sciences*, Brunauer Press, 2011.
- [156] B. C. Smith, *Infrared Spectral Interpretation. A Systematic Approach*, USA: CRC Press, 1999.
- [157] M. Bacci, «Fibre optics applications to work of art,» *Sens. Actuators, B*, vol. 29, pp. 190-196, 1995.
- [158] R. N. Clark, G. A. Swayze, A. Gallagher, T. V. King y W. M. Calvin, «The U.S. Geological Survey, Digital Spectra: Version 1: 0.2 to 3.0 micrometers,» *U.S. Geological Survey*, pp. 93-252, 1993.
- [159] C. Drouet, «Apatite formation: Why it may not work as planned, and how to conclusively identify apatite compounds,» *BioMed Res. Int.*, vol. 2013, n° 490946, pp. 1-12, 2013.
- [160] T. Calligaro, J. D. MacArthur and J. Salomon, "An improved experimental setup for the simultaneous PIXE analysis of heavy and light elements with a 3 MeV proton external beam," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, Vols. 109-110, pp. 125-128, 1996.
- [161] S. L. Hwang, P. Shen, H. T. Chu, T. F. Yui, J. G. Liou and N. V. Sobolev, "Kumdykolite, an orthorhombic polymorph of albite, from the Kokchetav ultrahigh-pressure massif, Kazakhstan," *Eur. J. Mineral.*, vol. 21, no. 6, pp. 1325-1334, 2009.
- [162] O. Juárez Rodríguez, D. Argote Espino, M. Santos Ramírez and P. López García, "Portable XRF analysis for the identification of raw materials of the Red Jaguar sculpture in Chichén Itzá, Mexico," *Quaternary International*, vol. 483, pp. 148-159, 2018.
- [163] W. F. Foshag and R. Leslie, "Jadeite from Manzanal, Guatemala," *Am. Antiq.*, vol. 21, no. 1, pp. 81-83, 1955.
- [164] A. McBirney, K. Aoki and M. Bass, "Eclogites and Jadeite from the Motagua Fault Zone, Guatemala," *Am. Mineral.*, vol. 52, no. May-June, pp. 908-918, 1967.
- [165] K. K. Simons, G. E. Harlow, H. K. Brueckner, S. L. Goldstein, S. S. Sorensen, N. G. Hemming and C. H. Langmuir, "Lithium isotopes in Guatemalan and Franciscan HP-LT rocks: Insights into the role of sediment-derived fluids during subduction," *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 74, no. 12, pp. 3621-3641, 2010.
- [166] T. Yui, K. Maki, T. Usuki, C. Lan, U. Martens, C. Wu, T. Wu and J. G. Liou, "Genesis of Guatemala jadeitite and related fluid characteristics: Insight from zircon," *Chem. Geol.*, vol. 270, no. 1-4, pp. 45-55, 2010.
- [167] C. Authemayou, G. Brocard, C. Teyssier, T. Simon-Labric, A. Gutiérrez, E. N. Chiquín and S. Morán, "The Caribbean-North America-Cocos Triple Junction and the dynamics of the Polochic-Motagua fault system: Pull-up and zipper models," *Tectonics*, vol. 30, no. 3, p. TC3010, 2011.
- [168] U. C. Martens, H. K. Brueckner, C. G. Mattinson, J. G. Liou and J. L. Wooden, "Timing of eclogite-facies metamorphism of the Chuacús complex, Central Guatemala: Record of Late Cretaceous continental subduction of North America's sialic basement," *Lithos*, Vols. 146-147, pp. 1-10, 2012.
- [169] G. E. Harlow, K. E. Flores and H. R. Marschall, "Fluid-mediated mass transfer from a paleosubduction channel to its mantle wedge: Evidence from jadeitite and related rocks from the Guatemala Suture Zone," *Lithos*, Vols. 258-259, pp. 15-36, 2016.

- [170] B. Kovacevich, H. Neff y R. L. Bishop, «Laser Ablation-ICP-MS Chemical Characterization of Jade from a Jade Workshop in Cancuen, Guatemala,» de *Laser Ablation-ICP-MS in Archaeological Research*, Albuquerque, University of New Mexico Press, 2005, pp. 39-58.
- [171] L. R. Manzanilla-Naim, «Agrupamientos sociales y gobierno en Teotihuacán, Centro de México,» de *Reconstruyendo la ciudad maya: urbanismo en las sociedades antiguas*, A. Ruiz-Ciudad, M. J. Iglesias-Ponce de León y M. C. Martínez, Edits., Madrid, Sociedad Española de Estudios Mayas, 2001, pp. 461-482.
- [172] INAH, «Zona arqueológica de Teotihuacán,» 2018. [En línea]. Available: <https://inah.gob.mx/zonas/23-zona-arqueologica-de-teotihuacan>. [Último acceso: 07 05 2019].
- [173] L. R. Manzanilla-Naim, Teotihuacán, ciudad excepcional de Mesoamérica, México: Opúsculos, 2017.
- [174] L. R. Manzanilla-Naim, R. Valadez-Azúa, B. Rodríguez-Galicia, G. Pérez-Roldán, A. Vázquez-Castro, B. Zúñiga y N. Valentín, «Producción de atavíos y tocados en un centro de barrio de Teotihuacán: el caso de Teopanazgo,» de *La producción artesanal y especializada en Mesoamérica: áreas de actividad y procesos productivos*, L. R. Manzanilla-Naim y K. G. Hirth, Edits., México, INAH-UNAM, 2011, pp. 59-85.
- [175] R. E. Blanton, G. M. Feinman, S. A. Kowalewski y P. N. Peregrine, «A dual-processual theory for the evolution of Mesoamerican civilization,» *Current Anthropology*, vol. 37, nº 1, pp. 1-14, 1996.
- [176] L. R. Manzanilla-Naim, «La zona del Altiplano central en el Clásico,» de *Historia antigua de México*, L. R. Manzanilla-Naim y L. López-Luján, Edits., México, Porrúa-UNAM, 2001, pp. 203-239.
- [177] L. R. Manzanilla-Naim, «Los grupos sociales de Teotihuacán. Perspectiva interdisciplinaria para su estudio,» México, 2011.
- [178] A. Ejarque-Gallardo, *Color y tratamientos mortuorios. Estudio arqueométrico, ritual y cultural de materias colorantes procedentes de tres contextos funerarios teotihuacanos: La Ventilla, Teopanazgo y el Barrio oaxaqueño*, México: Maestría en Estudios Mesoamericanos, Universidad Nacional Autónoma de México, 2017.
- [179] INAH, «Zona arqueológica de Teotihuacán,» 2019. [En línea]. Available: <https://www.teotihuacan.inah.gob.mx/index.php>. [Último acceso: 07 05 2019].
- [180] INAH, «Élite maya residió en Teotihuacan, revelan hallazgos en la Plaza de las Columnas,» 2018. [En línea]. Available: <https://www.inah.gob.mx/boletines/7579-elite-maya-residio-en-teotihuacan-revelan-hallazgos-en-la-plaza-de-las-columnas>. [Último acceso: 07 05 2019].
- [181] E. B. Chávez-Galván y N. Sugiyama, «Complejo Plaza de las Columnas,» 2015. [En línea]. Available: <http://ppctotihuacan.org/es/pagina-de-inicio/>. [Último acceso: 07 05 2019].
- [182] G. Mendoza, «Las pirámides de Teotihuacán,» de *Anales del Museo Nacional de México. Tomo I*, México, INAH, 1878, pp. 548-551.
- [183] N. Sugiyama, S. Sugiyama, V. Ortega y W. Fash, «¿Artistas mayas en Teotihuacan?,» *Arqueología mexicana*, nº 142, p. 8, 2016.
- [184] Hochella Jr., M. F. Hochella Jr., H. Kornishi, I. G. Lesci, A. S. Madden, N. Roveri y H. Xu, «Morphological and chemical-physical characterization of Fe-doped synthetic chrysotile nanotubes,» *Adv. Funct. Mater.*, vol. 15, pp. 1009-1016, 2005.
- [185] M. Shaban, M. R. Abukhadra, B. M. Jibali y A. A. P. Khan, «Removal of Congo red, methylene blue and Cr(VI) ions from water using natural serpentine,» *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 0, pp. 1-15, 2017.
- [186] M. C. Müller, A. Molinelli, M. Karlowatz, A. Aleksandrov, T. Orlando y B. Mizaikoff, «Infrared Attenuated Total Reflection Spectroscopy of Quartz and Silica Micro- and Nanoparticulate Films,» *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, nº 1, pp. 37-43, 2012.
- [187] P. Makreski y G. Jovanovski, «Minerals from Macedonia IX. Distinction between some rhombohedral carbonates by FTIR spectroscopy,» *Bull. Chem. Technol. Maced.*, vol. 22, pp. 25-32, 2003.

- [188] S. Gunasekaran, G. Anbalagan y S. Pandi, «Raman and infrared spectra of carbonates of calcite structure,» *J. Raman Spectrosc.*, vol. 37, pp. 892-899, 2006.
- [189] J. R. Petreglieri, E. Salvioli-Mariani, L. Mantovani, M. Tribaudino, P. P. Lottici, C. Laporte-Magoni y D. Bersani, «Micro-Raman mapping of the polymorphs of serpentine,» *J. of Raman Spectrosc.*, vol. 46, pp. 953-958, 2015.
- [190] K. J. Kingma y R. J. Hemley, «Raman spectroscopy study of microcrystalline silica,» *Am. Mineral.*, vol. 79, pp. 269-273, 1994.
- [191] P. Gillet, C. Biellman, B. Reynard y P. McMillan, «Raman spectroscopic studies of carbonates part 1: High pressure and high temperature behaviour of calcite, magnesite, dolomite and aragonite,» *Phys. Chem. Miner.*, vol. 20, pp. 1-18, 1993.
- [192] T. Calligaro, Y. Coquinot, I. Reiche, J. Castaing, J. Salomon, G. Ferrand y Y. Le Fur, «Dating study of two rock crystal carvings by surface microtopography and by ion beam analyses of hydrogen,» *Appl. Phys A*, vol. 94, pp. 871-878, 2009.