



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE CIENCIAS

**ANÁLISIS NO DESTRUCTIVO POR TÉCNICAS
ESPECTROSCÓPICAS DE LAS PIEDRAS VERDES
DEL AJUAR FUNERARIO DEL REY MAYA PAKAL**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

F Í S I C A

P R E S E N T A:

MANRIQUE ORTEGA MAYRA DAFNE



**DIRECTOR DE TESIS:
DR. JOSÉ LUIS RUVALCABA SIL
2012**



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

1. Datos del alumno.

Manrique

Ortega

Mayra Dafne

24 58 50 09

Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Ciencias

Física

406015307

2. Datos del tutor

Dr.

Ruvalcaba

Sil

José Luis

3. Datos del sinodal 1

Dr.

Saniger

Blesa

José Manuel

4. Datos del sinodal 2

Soler

Arechalde

Ana María

5. Datos del sinodal 3

Bucio

Galindo

Lauro

6. Datos del sinodal 4

Barba

Pingarrón

Luis Alberto

7. Datos de la tesis

Análisis No Destructivo por Técnicas

Espectroscópicas de las Piedras Verdes

del Ajuar Funerario del rey maya Pakal

241 p.

2012

“De las oscuras sombras surgió una visión de cuento de hadas, una visión fantástica y etérea de otro mundo.

La primera impresión fue la de contemplar un mosaico verde, rojo y blanco. Una calavera cubierta de pintura roja y de piezas de jade brotó de la oscuridad.”

– Alberto Ruz Lhuillier

Índice

Agradecimientos	ix
Resumen	xi
Introducción	1
Capítulo 1. Técnicas espectroscópicas	7
Capítulo 2. Espectroscopia atómica	20
Capítulo 3. Espectroscopia molecular y estructural	47
Capítulo 4. Colorimetría	72
Capítulo 5. El jade, los mayas y K'inich Janaab' Pakal	86
Capítulo 6. Metodología y resultados generales del estudio	108
Capítulo 7. Resultados particulares y discusión	148
Capítulo 8. Conclusiones	201
Apéndice 1. Relación de piezas analizadas	210
Apéndice 2. Fotografías original y ultravioleta de la frente y ambos perfiles de la máscara funeraria del rey Pakal II	219
Apéndice 3. Análisis de cúmulos y factores	222
<i>Referencias bibliográficas</i>	224

Índice detallado

Agradecimientos

Resumen

Introducción

Objeto de estudio

Hipótesis

Objetivos específicos

Capítulo 1. Técnicas espectroscópicas

1.1 Algunos antecedentes de la caracterización de piedras verdes por técnicas espectroscópicas no destructivas

1.1.1 Estudio no destructivo de objetos sacros de la Abadía benedictina de Einsiedeln (Suiza)

1.1.2 Análisis no destructivo de piedras verdes en contextos Romano – británico (Reino Unido)

1.1.3 Caracterización no destructiva de las piezas de piedras verdes del sitio La Joya, Veracruz (México)

1.1.4 Estudio no destructivo *in situ* de la máscara de Malinaltepec (México)

1.1.5 Análisis no destructivos de piezas de jade Chino

1.1.6 Caracterización no destructiva de piezas jade Mesoamericano

Capítulo 2. Espectroscopia atómica

2.1 Fundamentos teóricos

2.1.1 Estructura interna del átomo

2.1.2 Radiación electromagnética

2.1.3 Interacción de la radiación electromagnética con los átomos

2.1.4 Ley y coeficiente lineal de atenuación

2.1.5 Tipos de interacción

A. Efecto fotoeléctrico

Sección eficaz de Thomson

Sección eficaz del efecto fotoeléctrico

B. Efecto Compton

Sección eficaz del efecto Compton

2.2 Técnicas de espectroscopia atómica

2.2.1 Espectroscopia atómica por Fluorescencia Ultravioleta

2.2.2 Espectroscopia atómica por Fluorescencia de Rayos X (XRF)

A. Radiación Röntgen o rayos X

B. Ionización del átomo

C. Series espectrales

D. Líneas satélite y efectos de los electrones de valencia

E. Intensidad y rendimiento de la Fluorescencia de Rayos X

F. Fluorescencia de Rayos X como técnica de análisis

Capítulo 3. Espectroscopia molecular y estructural

3.1 Fundamentos teóricos

3.1.1 Estructura molecular

A. Enlaces químicos

Momento dipolar

B. Orbitales moleculares

3.1.2 Interacción de la radiación electromagnética con las moléculas

Modelo mecánico – cuántico de las transiciones vibracionales

3.1.3 Tipos de interacción

A. Reflexión, transmisión y dispersión de la luz

B. Ley de Beer – Lambert – Bouguer

3.2 Técnicas de espectroscopia molecular

3.2.1 Espectroscopia Raman

A. Modelo de transferencia de energía

B. Ruido en la espectroscopia Raman

3.2.2 Espectroscopia de reflexión infrarroja

A. Radiación infrarroja

B. Técnicas de reflexión en el infrarrojo

Equipos de espectroscopia por transformada de Fourier

3.2.3 Espectroscopias moleculares en el análisis de minerales

Capítulo 4. Colorimetría

4.1 Fundamentos teóricos

4.1.1 Explicación físico – química del color

4.1.2 Explicación perceptual del color

Mezclas cromáticas

4.2 Sistemas de especificación del color

4.2.1 CIE XYZ

4.2.2 CIE L*a*b*

El sistema CIELAB y las concentraciones químicas de una muestra

Capítulo 5. El jade, los mayas y K'inich Janaab' Pakal

5.1 Mineralogía y geología del jade

5.2 Civilización maya

5.3 K'inich Janaab' Pakal

5.2.1 El ajuar funerario de Pakal II

5.3.2 Hallazgo, reconstrucción y restauración del ajuar funerario de Pakal II

Capítulo 6. Metodología y resultados generales del estudio

6.1 Metodología

6.2 Resultados generales

6.2.1 Fluorescencia ultravioleta

A. Condiciones de estudio

B. Resultados

6.2.2 Espectroscopia Infrarroja

A. Condiciones de estudio

B. Resultados

6.2.3 Espectroscopia Raman

A. Condiciones de estudio

B. Resultados

6.2.4 Fluorescencia de Rayos X

A. Condiciones de estudio

B. Resultados

6.1.5 Colorimetría

A. Condiciones de estudio

B. Resultados

Capítulo 7. Resultados particulares y discusión

7.1 Máscara funeraria del rey Pakal II

Obsidiana de los ojos

7.2 Máscaras de cinturón de poder

7.2.1 Máscara del dios Itzamnaah joven

7.2.2 Máscara del dios Itzamnaah viejo

Comparativo de los equipos de fluorescencia de rayos X

7.2.3 Máscara del dios Chaak

7.2.4 Comparativo entre las máscaras funerarias de cinturón de poder

7.3 Accesorios mayores

7.3.1 Diadema de poder

Comparativo entre la diadema y aretes de jade de manufactura actual

7.3.2 Brazaletes 1

7.3.3 Brazaletes 2

Comparativo entre los brazaletes

7.3.4 Pectoral de cuentas tubulares

Comparativo entre el pectoral y los brazaletes

7.3.5 Collar de cuentas de jade

Comparativo entre collar y la diadema de poder

7.4 Elementos menores del ajuar

7.4.1 Accesorios, cuentas y fragmentos de jade analizados con SANDRA I

7.4.2 Accesorios y cuentas de jade analizados con SANDRA III

7.5 Hachuelas

Capítulo 8. Conclusiones

Apéndice 1. Relación de piezas analizadas

Apéndice 2. Fotografías original y ultravioleta de la frente y ambos perfiles de la máscara funeraria del rey Pakal II

Apéndice 3. Análisis de cúmulos y factores

Referencias bibliográficas

Agradecimientos

Al Dr. José Luis Ruvalcaba Sil por la oportunidad de trabajar en sus múltiples proyectos, así como el apoyo y la formación que me ha proporcionado. Le agradezco también la oportunidad de mostrar que la ciencia va más allá de la teoría y de los laboratorios, por ser una prueba de que la Ciencia Física puede incluir a muchas disciplinas y servir a muchos fines.

A la Dra. Laura Filloy Nadal y al Museo Nacional de Antropología e Historia por abrirnos las puertas para trabajar con tan importantes piezas como lo son las del ajuar funerario del rey Pakal el Grande. Por el apoyo y la documentación que amablemente me brindó la Dra. Filloy, además de sus interesantes preguntas y sus valiosas observaciones.

Le agradezco profundamente a mis sinodales – Dr. José Manuel Saniger Blesa, Dra. Ana María Soler Arechalde, Dr. Lauro Bucio Galindo y Dr. Luis Alberto Barba Pingarrón – por el tiempo que se tomaron el tiempo e interés de leer y corregir mi trabajo.

A los proyectos PAPIIT UNAM IN403210 y CONACYT 131944 MOVIL II, así como al Instituto de Física, la Facultad de Ciencias y, en general, la Universidad Nacional Autónoma de México por generar los medios y el ambiente que me permitieron formarme como estudiante y ser humano.

A María Angélica García Bucio, Malinalli Wong Rueda, Valentina Aguilar Melo y Edgar Casanova González por la ayuda en la adquisición de los datos presentados en este trabajo y por los útiles comentarios para el procesamiento de los mismos.

Agradecimientos

La gratitud es la virtud por la cual una persona reconoce, interior y exteriormente, los regalos recibidos y trata de corresponder en algo por lo que recibió.

A mis padres, J. Alberto y Rosario, por su infinito apoyo, comprensión y formación; ambos me enseñaron que aprender es un placer. Le agradezco su ejemplo de responsabilidad, dedicación y compromiso.

A mis hermanos, Rodrigo por mostrarme que no existen límites más allá de los que uno establece; a Belén por demostrarme que siempre podemos cambiar para mejorar y a Laura por ser un ejemplo de nobleza y buen corazón. A Nicolás por alegrar mi vida con su presencia, gracias por llenar de ruido a nuestra familia.

A mis amigos, todos y cada uno de ellos, por hacerme reír en tantos momentos difíciles y por ayudarme con el estrés que trae consigo la vida. So riesgo de omitir a alguno, mi muy especial agradecimiento a Elizabeth Velázquez por darme de comer, escucharme, aconsejarme y llevarme de paseo; a Maribel Contreras por también alimentarme y ubicarme en la extraña nube entre la telenovela de mi vida y el mundo real; a Giovanni Nepomuceno por ser siempre sincero y enseñarme todo aquello que usted no sabía, no preguntó y no quería saber; a Berenice Luna por darme un punto de vista alternativo; a Estefanía Posadas, Jenny Flores y Andrés Villanueva por aquellos efímeros pero sustanciales momentos de apoyo y diversión. Gracias a todos los antes mencionados por ayudarme a llegar a casa cuando me perdí en el camino o por al menos llevarme a un lugar seguro. Nuevamente y con amor desde Palenque, a Angélica Bucio, Malinalli Wong y Edgar Casanova por ser no sólo mis compañeros de trabajo sino también un apoyo en mis malos ratos. A Diego Carranza por haber sido mi centro cuando giré sin control.

Resumen

Las técnicas espectroscópicas no destructivas se basan en el uso de propiedades físicas o químicas de materiales para la evaluación indirecta de muestras sin alterar sus propiedades. En la década reciente, se ha intensificado su uso para el estudio de patrimonio cultural puesto que éste, debido a su intrínseco valor histórico, artístico y técnico, requiere de metodologías de punta, preferentemente, no destructivas y no invasivas.

Como herramienta para caracterizar piezas de patrimonio cultural estos análisis proveen el conocimiento sobre los materiales empleados, su procedencia, las tecnologías de fabricación, el estado y los mecanismos de degradación así como también intervenciones posteriores permitiendo determinar los procedimientos más adecuados para la conservación y restauración de un bien cultural.

Históricamente, el jade es un material verde ampliamente valorado por las culturas mesoamericanas no sólo por su color, su dureza y resistencia sino también por su relativa escasez. Estas culturas usaron del orden de una docena de variedades de minerales verdes con cuatro usos principales: funerario, ornamental, ritual y utilitario. Una de las mayores representaciones de su empleo es el suntuoso ajuar que componía la ofrenda funeraria del rey maya K'inich Janaab Pakal de Palenque. Por otra parte, químicamente, el jade es un mineral difícil de identificar y caracterizar debido a que su estructura química puede presentar distintos tipos de sustituciones que dan lugar a varias especies minerales diferentes dependiendo del elemento que sea sustituido y el elemento sustituyente.

Debido a su importancia histórica y su difícil caracterización, este trabajo estableció una metodología integral que permitió identificar y caracterizar las piedras verdes presentes en el ajuar funerario del gobernante Pakal a través de las técnicas no destructivas y no invasivas como son las técnicas de imagen con luz ultravioleta, espectroscopias Raman e Infrarroja, fluorescencia de rayos X y la colorimetría, para así contribuir con información relevante para fines arqueológicos, de conservación y de restauración.

Introducción

Las técnicas espectroscópicas no destructivas se basan en el uso de propiedades físicas o químicas de materiales para la evaluación indirecta de muestras sin alterar sus propiedades físicas, químicas, mecánicas o dimensionales [1]. En general, si se emplean equipos portátiles se obtiene información menos precisa que con los equipos fijos de laboratorio; sin embargo, su uso es adecuado para aquellos casos en los que la toma de muestras no es factible. Una de sus principales aplicaciones es la caracterización de materiales pues, debido a su carácter no invasivo, son ampliamente utilizadas en diversos campos del conocimiento.

En particular, en la década reciente, se ha intensificado su uso para el estudio de patrimonio cultural puesto que éste, debido a su intrínseco valor histórico, artístico y técnico, requiere de metodologías de punta, preferentemente, no destructivas y no invasivas. Además, en comparación con otras técnicas, éstas presentan como ventajas la exactitud, la precisión, la rapidez y, sobre todo, la reproducción de las medidas tomadas. Al mismo tiempo, como consecuencia de la gran variedad de técnicas de análisis para un mismo tipo de materiales, es posible elegir la más adecuada para cada caso concreto, teniendo en cuenta para ello la naturaleza y el tamaño de la muestra, su número, los objetivos del análisis, la precisión y sensibilidad del método, costo y rapidez del análisis y posibles fuentes de error [2].

Como herramienta para caracterizar piezas de patrimonio cultural este análisis provee el conocimiento sobre los materiales empleados, su procedencia, las tecnologías de fabricación, el estado y los mecanismos de degradación así como también intervenciones posteriores permitiendo determinar los procedimientos más adecuados para la conservación y restauración de un bien cultural. Por lo anterior, su uso de está ampliamente justificado y fundamentado, tanto en México como en otras

naciones, sobre todo mediante equipos portátiles. En este sentido, el poder llevar el laboratorio al acervo constituye un avance significativo.

El presente proyecto forma parte de una de las colaboraciones interdisciplinarias del Instituto de Física de la UNAM y del Museo Nacional de Antropología del INAH para desarrollar y aplicar técnicas no destructivas y no invasivas para el análisis *in situ* de patrimonio cultural. En este estudio se utilizaron diversas espectroscopias para analizar las piedras verdes del ajuar funerario del rey maya Pakal el Grande, aportando con ello nueva información para establecer su composición y así contribuir a determinar la identificación mineral, su procedencia, la tecnología de manufactura y su cronología.

Existe una gran cantidad de minerales de tonalidades verdes, entre ellos, uno de los más apreciados por las culturas mesoamericanas es el jade. El jade es un término genérico que se refiere a dos piedras mineralógicamente diferentes; en Mesoamérica sólo se ha encontrado, arqueológicamente, uno de estos tipos, jadeíta, mientras que la nefrita, muy usual en oriente, no ha sido encontrada, hasta ahora, en esta región. La jadeíta es uno de los miembros del grupo clinopiroxeno cuya estructura mineral puede tener numerosas sustituciones químicas que dan lugar a otras especies minerales y, en general, es difícil de identificar debido a que su mineralogía es compleja tanto estructural como químicamente [3, 4, 5, 6].

Pese a ello, las culturas mesoamericanas tenían un gran conocimiento de su entorno, podían hallar yacimientos de jadeíta y otras piedras verdes, y sabían diferenciar los distintos tipos de estos minerales eligiendo los de mejores cualidades (p. ej. el color) para uso exclusivo de la realeza y, aunque es posible hallar piezas de piedra verde en sepulcros de la aristocracia menor, éstas contendrán una menor cantidad de jadeíta pura. Por ejemplo, en el caso de la cultura mexicana, en los entierros de los caciques más pobres las piedras utilizadas fueron serpentina, crisoprasa y aventurita [7] que si bien eran símbolo de un alto poder, no eran comparadas con las joyas que poseía un rey como lo fue Pakal II.

Este personaje, conocido también como el Tutankamón de Mesoamérica por la magnificencia de su ajuar y la tumba en que se sepultó, destaca como figura central en la historia maya y, en general, en la historia mesoamericana. Su fama trascendió aún más tras el descubrimiento de su tumba en 1952,

donde, además de su osamenta, se encontraron una buena cantidad de joyas de piedra verde que iban a la par con la suntuosidad del sepulcro y con la jerarquía del personaje.

Así, debido a su importancia histórica y su difícil identificación, este trabajo busca establecer una metodología integral que permita identificar y caracterizar las piedras verdes presentes en el ajuar funerario del rey Pakal el Grande a través de las técnicas no destructivas y no invasivas como son las técnicas de imagen con luz ultravioleta, espectroscopias Raman e Infrarroja, fluorescencia de rayos X y la colorimetría, para así contribuir en la información referente a ellas de manera que ésta sea de utilidad para fines arqueológicos, de conservación y de restauración.

En un primer acercamiento a las piezas del ajuar, las imágenes UV evidencian diferencias entre las componentes de cada material que pueden o no ser identificables a simple vista permitiendo establecer zonas específicas de análisis. Las espectroscopias Raman e Infrarroja (FTIR) permiten la identificación mineralógica de la muestra; la fluorescencia de rayos X (FRX) proporciona la información elemental necesaria para distinguir entre un material y otro a partir de los elementos mayores y trazas; mientras que la colorimetría brinda información comparativa entre el color de los componentes visibles de la muestra y permite relacionar sus tonalidades con la composición obtenida.

Por lo anterior, en la primera parte de este trabajo se hace una descripción de las técnicas espectroscópicas y de su uso previo en la identificación y clasificación de minerales, se establecen los principios físicos que las rigen y se realiza una descripción de las técnicas utilizadas. Posteriormente se describen las estructuras minerales de las piedras verdes, así como el contexto histórico que presentan en el ajuar funerario del rey Pakal II con un breve resumen de la vida este personaje. Finalmente se presentan las especificaciones técnicas para los análisis efectuados y los datos obtenidos, se realiza una discusión sobre los mismos para establecer la veracidad de las hipótesis primarias y generar nueva información que permita esclarecer la naturaleza, tipo y procedencia de las piedras verdes del ajuar funerario del rey maya Pakal el Grande.

OBJETO DE ESTUDIO

El jade es una denominación que reúne dos distintas rocas metamórficas: jadeíta y nefrita. La nefrita es más abundante que la jadeíta [3]; sin embargo, hasta el momento, sólo se han hallado yacimientos de jadeíta en Mesoamérica y uno de los principales se encuentra en la rivera del Valle de Motagua, Guatemala [3, 4, 5].

La jadeíta es un piroxeno rico en sodio de la familia del jade; en general, se presenta como una roca verde, tono que debe a la inclusión de distintos componentes minerales, sin embargo también se le puede hallar en coloraciones azules, grises, rojas o blancas. Es un mineral difícil de identificar debido a que su estructura química puede presentar distintos tipos de sustituciones que dan lugar a varias especies minerales diferentes (p. ej. albita, kosmochlor, serpentina) dependiendo del elemento que sea sustituido y el elemento sustituyente [3, 4, 5, 6].

Históricamente, el jade es un material ampliamente valorado no sólo por su dureza y resistencia sino también por su relativa escasez. Para las culturas mesoamericanas este material tuvo cuatro usos principales: funerario, ornamental, ritual y utilitario; representaba sus deseos de eternidad y estaba reservado para uso exclusivo de la aristocracia. Los mayas, por ejemplo, usaron todas las formas posibles de adornos de jade y un rey podría ser representado usando entre ocho y diez kilogramos de jade en forma de joyería [7]; un ejemplo de ello es el ajuar funerario del rey maya Pakal el Grande.

K'inich Janaab' Pakal II o Pakal el Grande, gobernante del estado maya *B'aakal*, vivió de 603 a 683 y ascendió al trono en el año 615 en una época turbulenta y de crisis para su pueblo. Durante su mandato, Pakal el Grande convirtió la región de Palenque en una de las principales ciudades de su época y la proveyó de una gran cantidad de edificaciones, entre ellas El Palacio, el Templo Olvidado y su propio mausoleo – Templo de las Inscripciones [8].

La fama de este soberano palencano ha trascendido debido al descubrimiento de su tumba por el arqueólogo Alberto Ruz Lhuillier en 1952. En el mausoleo encontrado al interior del Templo de las

Inscripciones, además de hallarse los restos óseos del gobernante maya, se halló un ajuar funerario y una ofrenda compuesta principalmente por cuentas de jade.

El ajuar funerario localizado en la cripta consta de una máscara que representa el rostro del gobernante, una diadema, un collar, una pechera, dos brazaletes, dos orejeras, diez anillos de dedo, cuatro cuentas de jade, dos figurillas antropomorfas y dos máscaras de cinturón de poder, cada una de ellas con su respectivo grupo de hachuelas. En total, se trata de una cantidad de teselas, cuentas y piezas superior a mil, todas y cada una de ellas destinadas a facilitar el viaje del rey al inframundo [9].

El ajuar funerario ha sufrido varias modificaciones desde su hallazgo, la más reciente de ellas es el esfuerzo conjunto y multidisciplinario que realizó el INAH para darle una nueva apariencia al ajuar, procurando devolverle sus valores estéticos y su significado ritual [10]. Como parte de esta labor, se realizaron diversos estudios para conocer más sobre los secretos de dicho arte palencano; y si bien muchos de ellos dieron respuesta a preguntas antiguas, también hicieron surgir nuevas dudas con respecto a Pakal II y su historia, así como también en lo referente a los materiales de los cuales está compuesto el ajuar y su tan famosa máscara, algunas de las cuales pretenden ser esclarecidas en este trabajo.

HIPÓTESIS

Las metodología combinada de fotografía con iluminación ultravioleta junto con las técnicas espectroscópicas de fluorescencia de rayos X, espectroscopia Raman e infrarroja, y colorimetría pueden identificar de manera no invasiva y/o destructiva las piedras verdes del ajuar funerario de Pakal el Grande, y permiten obtener información característica de su procedencia.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

De acuerdo a diversos estudios previos con técnicas basadas en muestreos, las piedras verdes que componen el ajuar funerario del rey Pakal el Grande son tres diferentes tipos de jadeíta: albita y kosmochlor (ureyita) [11]. Y, debido a la situación histórica de la cultura maya durante el reinado de Pakal el Grande, se ha propuesto que estos minerales provienen de la región de Motagua, Guatemala pues, hasta donde se sabe, en ella se encuentran los únicos yacimientos de jadeíta de Mesoamérica [12].

El objetivo del presente trabajo es utilizar las técnicas espectroscópicas no destructivas y no invasivas antes mencionadas para establecer la composición y diferencias químicas de los minerales presentes en el ajuar funerario de Pakal II, determinar de qué minerales se trata, comprobar si es posible o no que estos minerales provengan de los yacimientos de Motagua, Guatemala; y, finalmente, verificar si el color verde de las piezas está relacionado con las concentraciones de elementos específicos como el cromo (Cr), cobre (Cu), hierro (Fe), níquel (Ni) y zinc (Zn) presentes en ellas.

Capítulo 1. Técnicas espectroscópicas

El análisis de muestras por técnicas espectroscópicas se basa en la observación de las interacciones entre la materia y la radiación electromagnética, haciendo objeto de su estudio la emisión o absorción de dicha radiación para detectar y cuantificar la presencia de ciertos analitos en una muestra [13].

Las radiaciones electromagnéticas vistas como un fenómeno ondulatorio se caracterizan por su longitud de onda, su frecuencia y su energía. Por otra parte, analizadas desde el punto de vista corpuscular, el cambio energético de estas radiaciones sólo puede producirse por medio de transiciones entre niveles de energía distintos que generan la emisión o absorción de radiación.

Aprovechándose de ello, las técnicas espectroscópicas se basan en la medida de la intensidad y longitud de onda de la energía radiante debida a las transiciones entre diferentes niveles de energía de los sistemas y, por consiguiente, en el cambio de frecuencia de la radiación. Si la intensidad de la radiación resultante es menor que la de la radiación incidente el resultado será un espectro de absorción, el cual se obtiene al hacer incidir sobre una muestra una fuente estable, continua e intensa de radiación y en él se analizan las longitudes de onda eliminadas por el material.

Por el contrario, si lo que se obtiene es un cambio de un estado excitado a otro más bajo, dicha transición energética da lugar a una radiación cuya frecuencia será igual a la absorbida anteriormente, siendo éste un espectro de emisión que se referirá al rango de radiaciones que emite la muestra cuando es irradiada por electrones o iones, absorbe fotones o es calentada.

Ambos tipos de espectros pueden producirse debido a la interacción de la radiación con los átomos o las moléculas del material a analizar, para cada caso son distintos debido a diversos factores

y, mientras que los átomos presentarán ambos espectros, las moléculas sólo presentarán, en general, espectros de absorción.

Los espectros atómicos son, por lo general, de tipo electrónico y se deben al cambio en la energía de los diferentes estados electrónicos del sistema. Consisten en líneas de emisión, absorción o difracción muy estrechas que se denominan “espectros de líneas” y son ampliamente utilizados en la identificación de materiales inorgánicos, determinando los diversos elementos que componen al material.

Un sistema molecular, por otra parte, presenta distintos tipos de energía debidos a los grados de libertad de la molécula. Ignorando la energía de traslación que no origina tránsitos espectroscópicos, los tipos de energía que contribuyen a los espectros de una molécula son rotacionales, vibracionales y electrónicos [14, 15]; y, a causa de la interferencia entre ellos, los espectros moleculares son “espectros de bandas”. La espectroscopia molecular permite identificar compuestos orgánicos formados por pocos elementos y de estructura molecular muy variada; en algunos casos, sirve también para analizar algunos materiales inorgánicos pero debido a la polaridad de estas moléculas, este tipo de identificación es menos factible.

Según la longitud de onda emitida o absorbida por la materia y el tipo de análisis que se desee llevar a cabo, los espectros pueden ser de rayos X, gamma (γ), ultravioleta (UV), visible (V), infrarrojo (IR), etc. y la especificidad de la detección del analito obedecerá a la sección de la longitud de onda de la radiación emitida o absorbida.

Por otra parte, según el tipo de detector utilizado, los aparatos se denominarán *espectrógrafo* (sistema fotográfico de detección); *espectroscópico* (con detector visible); *espectrómetro* (indican directamente la frecuencia o la longitud de onda de la radiación); o *espectrofotómetros* (además de medir frecuencia o longitud, miden la intensidad de la radiación).

En general, los sistemas espectroscópicos utilizados para realizar este tipo de estudios constan de los siguientes sistemas: 1. Emisor de la radiación, 2. Selector de la longitud de onda de la radiación empleada, 3. Posicionador de la muestra en el haz de la radiación, 4. Detector, que mide la intensidad

de la radiación recibida tras interactuar con la muestra, y 5. Un sistema electrónico que se establezca una relación entre la radiación emitida por la fuente y la radiación recibida por el detector.

En el caso de la espectroscopia atómica, los sistemas más utilizados implican el uso de rayos X, mientras que para la espectroscopia molecular los sistemas más utilizados para el análisis de compuestos son la espectroscopia infrarroja y la espectroscopia Raman.

Debido a que ambos espectros son resultado de la cesión o captación de la energía de sus electrones, son únicos para cada molécula o elemento químico y la técnica de detección de sustancias a partir del examen de los espectros es muy sensible por lo que sólo se necesita estudiar una pequeña sección de la muestra para producir una cantidad suficiente de su radiación característica para que sea detectada.

1.1 ALGUNOS ANTECEDENTES DE CARACTERIZACIÓN DE PIEDRAS VERDES POR TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS NO DESTRUCTIVAS

Las características antes mencionadas convierten a las técnicas espectroscópicas en elementos ideales para el estudio de patrimonio cultural. Existen algunos trabajos previos de caracterización de diversas piedras verdes por medio de este tipo técnicas, tanto a nivel nacional como a nivel mundial.

1.1.1 Análisis no destructivos de objetos sacros de la Abadía de Einsiedeln (Suiza)

Este estudio, realizado en el Museo Nacional Suizo, se enfocó en uno de los cálices pertenecientes al acervo de la Abadía. Esta pieza fue fabricada en oro y esmalte y adornada con diversas gemas (Fig. 1.1). El objetivo del estudio fue identificar tanto la aleación como las gemas utilizadas, además de comparar y verificar los datos obtenidos con los inventarios del sacerdote Eustach Tonassini, clérigo a cargo de la tesorería de la Abadía durante la fabricación de dicha pieza en el siglo XVI.

La identificación de las gemas se realizó por espectroscopia Raman y fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (EDXRF). Las medidas de espectroscopia Raman se realizaron utilizando

longitudes de onda de excitación de 532 nm (láser de Nd:YAG), 633 nm (láser de He:Ne) y 785 nm (láser de diodo); y se compararon con la base de datos del proyecto RRUFF [16].

De los resultados obtenidos, en lo referente a las piedras verdes, se determinó que las cuatro piedras verdes que Tonassini denota como “*chrysolith*” (crisolito) así como seis de las ocho piedras que denomina “*smaragd*” (esmeraldas) se identificaron como olivino o peridot; mientras que las últimas dos de las ocho “*smaragd*” concuerdan con la designación de esmeraldas. El resto de las gemas del cáliz también se identificaron mediante espectroscopia Raman resultando ser granates, zafiros, rubíes, citrinos, amatistas, diamantes y perlas. Asimismo, con estos análisis y, dado que todas las piedras presentan cortes antiguos, se determinó que no existen evidencias de que alguna de las gemas sea una sustitución.



Fig. 1.1 Cáliz de la Abadía de Einsiedeln: i) Dibujo en el inventario elaborado por E. Tonassini; ii) Fotografía para el estudio [16].

También se llevó a cabo un examen semi – cuantitativo por medio del espectrómetro de fluorescencia de rayos X para caracterizar la aleación con la cual se fabricó el cáliz. Este estudio reveló que se trata de una aleación de oro (86 – 87 %), plata (7 – 8 %) y cobre (~ 5 %), mientras que las aleaciones de unión contienen entre 8 – 10 % más de plata y cobre. Todo lo anterior, demuestra que las técnicas no destructivas de espectroscopia Raman y EDXRF son adecuadas para identificar y autenticar piedras verdes, sino también otro tipo de gemas y aleaciones metálicas.

1.1.2 Análisis no destructivo de piedras verdes en contextos Romano – británicos (Reino Unido)

Este estudio se realizó bajo la dirección del Museo Británico en las tierras de Grange Farme en Gillingham, Kent; donde se halló una fosa romano – británica con los restos de una adolescente y dos collares de oro como únicos bienes (Fig. 1.2). Los análisis se realizaron con la finalidad de informar sobre estos objetos al juez de instrucción conforme a la Ley de Tesoros británica; sin embargo, los interesantes hallazgos llevaron a la elaboración de análisis más profundos, mediante microscopía óptica, fluorescencia de rayos X (XRF), micro – espectroscopia Raman y difracción de rayos X (XRD) [17].



Fig. 1.2 Collares de oro hallados en una fosa en Grange Farm, Kent [17].

Por medio del análisis XRF se identificaron las aleaciones de ambos collares, que resultaron ser de oro – plata – cobre, en concentraciones de: 85 – 88 % Au, 7 – 10 % Ag, 3 – 6 % Cu respectivamente para el collar más largo (Fig. 1.2.i); y de 90 – 93 % Au, 3 – 6 % Ag, 1 – 3 % Cu para el collar más pequeño (Fig. 1.2.ii).

Para la identificación de las gemas se utilizó un espectrómetro Raman con láseres de 532 nm (Nd:YAG) y 785 nm (láser de diodo) respectivamente; comparando los espectros obtenidos con la base de datos del Museo Británico. El análisis de las piedras del collar mostrado en la Fig. 1.2.i identificó las piedras rojas como granates y las piedras verdes de tonalidad clara como esmeraldas. Sin embargo, el estudio mediante espectroscopia Raman de las piedras verde oscuro del collar más corto (Fig. 1.2.ii) no resultó concluyente pues no se obtuvo ningún espectro útil.

Con referencia a este collar, el estudio de mediante el microscopio hizo pensar que se trataba de vidrio coloreado; no obstante la identificación de altas concentraciones de aluminio (Al) y fósforo (P), muy baja concentración de silicio (Si) y pequeñas cantidades de potasio (K), titanio (Ti), cromo (Cr) y vanadio (V), por medio de XRF, identificaron estas piedras como varicitas. Conclusión que fue sustentada mediante XRD.

Si bien el hallazgo de joyería realizada con piedras como esmeraldas y granates es común en contextos arqueológicos romano – británicos; la aparición de varicita es poco habitual aunque no aislada. Este estudio sentó una base para la revisión de hallazgos previos de varicita en contextos arqueológicos romano – británicos, pues esta piedra suele confundirse comúnmente con los vidrios coloreados.

1.1.3 Caracterización no destructiva de las piezas de piedras verdes del sitio La Joya, Veracruz (México)

La Joya es una de los pocos sitios de la zona centro de Veracruz donde se han encontrado vestigios de piedra verdes en contextos arqueológicos (Fig. 1.3). Este estudio fue realizado por el Instituto de Física (IF) y el Instituto de Investigaciones Antropológicas (IIA), ambos de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), con la finalidad de investigar más a fondo el estilo de vida de las comunidades élite en sociedades del periodo clásico en la zona del Golfo de México. Los estudios se realizaron en instalaciones del IF – UNAM y para el análisis se utilizaron las técnicas no destructivas de XRD, espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia Raman, colorimetría, emisión de rayos X inducida por protones (PIXE) y ionoluminiscencia [18, 19].

En este caso, el estudio de Raman no permitió una identificación clara de ninguno de los minerales presentes debido a la gran cantidad de fluorescencia en el espectro con el láser rojo de 785 nm y a que las piezas tienen una superficie muy pulida. Los estudios de XRD llevados a cabo en sólo 4 de las 14 piezas, las más planas, revelaron la presencia de antigorita, amazonita, diópsido, serpentina y jade con albita; el FTIR a su vez, identificó las especies minerales anteriores, además de serpentina y jade + albita. La ionoluminiscencia confirmó el jade con albita y amazonitas.

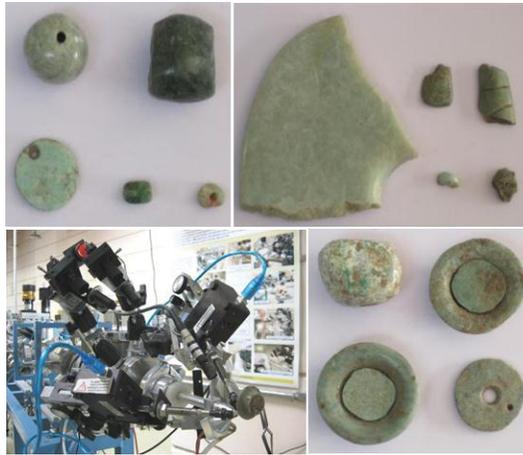


Fig. 1.3 Algunas de las piezas de La Joya, Veracruz y su análisis con el Acelerador Pelletron del IFUNAM [18].

El estudio estadístico de los datos obtenidos mediante PIXE reveló que las piezas de jade provienen del Valle de Motagua, Guatemala; que la serpentinita tiene posible fuente en Cuicatlán, Oaxaca mientras que las amazonitas provienen, probablemente, del sudoeste de los Estados Unidos. Con este estudio, las técnicas antes mencionadas resultaron complementarias para establecer la identificación de minerales; asimismo, la técnica de espectroscopia atómica PIXE permitió establecer una probable ubicación geográfica de los yacimientos de los cuales provienen algunos de los minerales analizados.

1.1.4 Estudio no destructivo in situ de la máscara de Malinaltepec

La máscara de Malinaltepec es una pieza de estilo Teotihuacano tallada en piedra verde y recubierta con un mosaico de piedras azules y teselas color naranja (Fig. 1.4). Es uno de los objetos más representativos y emblemáticos del patrimonio prehispánico de México. Esta pieza fue descubierta en el sur de México (Guerrero) en 1921 y se perdió su contexto arqueológico. Debido a sus características y que se trata de una pieza única en su género, persistió durante años la creencia de que era una pieza falsa o una replica [20, 21].

Los estudios se realizaron como parte de la Exposición Ciudad de los Dioses con el Museo Nacional de Antropología e Historia (INAH), en coordinación con el IF – UNAM. Los objetivos principales del análisis fueron la identificación de las piedras utilizadas para la elaboración de la

máscara así como mostrar el potencial y alcances de los equipos portátiles de análisis no destructivo y no invasivo utilizados. Las técnicas utilizadas fueron de imagen infrarroja, espectroscopias de fluorescencia de rayos X (XRF), Raman e Infrarroja (FTIR).



Fig. 1.4 En ella se muestran las distintas técnicas aplicadas en el estudio de la máscara de Malinaltepec: XRF (izquierda), imagen infrarroja (centro) y análisis FTIR (derecha) [20].

Por medio de las imágenes infrarrojas se observó que, de acuerdo con su materialidad, las teselas presentan, en general, un mismo comportamiento de absorción y reflexión de esta luz. El comportamiento observado en los minerales presentes corresponde con algunas piedras identificadas previamente con técnicas invasivas; las teselas azules se muestran opacas y de tonos grises igual que las amazonitas y turquesas, mientras que las teselas naranjas aparecen claras como se espera para las conchas.

El análisis XRF se realizó con el equipo portátil SANDRA, desarrollado por el IF – UNAM [lxx]. Mediante esta técnica confirmaron las identificaciones previas de algunas pocas muestras pues las composiciones obtenidas corresponden con amazonitas (mayoritariamente Al, Si y K, con elementos traza Fe, Ga y Pb), turquesas (Al, P, Fe, Cu, Zn y As) y conchas (Ca con trazas de Sr y Fe). La única tesela cuyo comportamiento ante la radiación infrarroja no coincide con el de otras teselas del mismo color presenta también una composición distinta, rica en Si, Al y Fe con pequeñas cantidades de K, Ca, Ti, Mn Cr, Ni y Ga. Las piezas de la esclerótica de los ojos corresponden a madreperla, mientras que el iris coincide con hematita. La piedra verde sobre la cual están colocadas las teselas contiene Si, S, K,

Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni y Zn. Con esta técnica se identificaron 125 amazonitas y 27 turquesas de las 152 teselas de color azul analizadas.

El análisis FTIR se realizó en 48 teselas y 4 regiones de la piedra de soporte. Así, se confirmaron 7 teselas de turquesa y de 28 teselas de amazonita, sólo la mitad se identificó como tal mientras que la otra mitad se identificó como microclina. Las piezas de concha no coinciden a la perfección ni con los espectros de calcita ni con los de aragonito pues contienen proporciones diversas de ambos minerales; y la piedra verde de la máscara se muestra como una mezcla mineral que contiene clinoclorita. La tesela naranja de composición distinta no pudo ser identificada con un mineral específico.

En lo referente al estudio por espectroscopia Raman, sólo se observó que las teselas de concha coinciden sobretodo con la calcita; no se obtuvieron más resultados para el resto de las teselas debido a que con esta técnica se presenta problemas para superficies muy pulidas. Finalmente, los resultados obtenidos demostraron que la metodología empleada presenta un notable potencial en el estudio *in situ* del patrimonio cultural permitiendo determinar, de manera no destructiva, la composición de los materiales.

1.1.5 Estudios no destructivos en piezas de jade chino

El jade en China ha sido muy apreciado y ampliamente utilizado para objetos rituales, decorativos y utilitarios desde la época de la temprana dinastía Hong – Shan (alrededor de 3000 A. C.). A causa de ello, este mineral está estrechamente ligado con el desarrollo de la civilización y religión chinas a tal grado que ningún otro material ha logrado superar la posición espiritual adquirida por él en la conciencia colectiva (Fig. 1.5).

La mayoría de los artículos de jade chino fueron manufacturados con jade del tipo nefrita; aunque, debido al alto concepto que tiene esta cultura por las piedras verdes también es posible encontrar artículos fabricados con serpentina y cuarzo. La nefrita pertenece, en su mayoría, a la variedad de la tremolita – actinolita de la serie de anfíboles que se compone de cristales fibrosos entrelazados. Y si bien es posible encontrar jadeíta en artefactos Chinos, su uso es reciente pues los

yacimientos de este mineral se encontraron después de iniciado el siglo XIX en algunas regiones de Myanmar.



Fig. 1.5 i) Ornamento de jade chino de la Dinastía Jin (1115 – 1234 A. C.), Museo de Shangai; ii) Cabeza de caballo, Dinastía Han (206 A. C. – 220 D. C.), Museo de Victoria y Albert, Londres.

La importancia previa y actual del jade, en el ámbito del patrimonio cultural, lo han hecho un recurrente objeto de estudio; su investigación se ha realizado por diversos métodos analíticos con la finalidad de llevar a cabo la identificación mineralógica, así como también determinar el origen geológico, las distintas adiciones en la superficie, los primeros métodos de talla y los efectos del calentamiento durante la manufactura. En esta vía se ha tratado de ahondar y extender la aplicación de métodos espectroscópicos para el análisis de los jades, especialmente en la identificación mineralógica básica, principalmente mediante espectroscopia μ Raman y XRD [22, 23, 24, 25].

Para la obtener información con respecto al origen geológico del jade en China se han utilizado técnicas como XRF [22], PIXE [23, 24] y μ Raman [24]. Los tratamientos y las adiciones en la superficie (pátina) se han realizado también con PIXE mientras que las alteraciones del jade a causa del calor se han estudiado con XRD, FTIR y μ Raman [25]. Los métodos de manufactura y talla del jade por antiguas civilizaciones chinas se han realizado principalmente con métodos de microscopia como SEM (microscopia electrónica de barrido) [25].

Dado que la calidad y el color fueron los dos parámetros fundamentales utilizados para juzgar la "virtud" del jade y considerando que en el arte chino existen tres tipo de jade: "jade sangrante", de

tonalidades rojizas, “jade verde” con tonos claros u oliva, y “jade blanco”, que es el jade en estado puro y por tanto el más difícil de hallar; se han realizado diversos esfuerzos para comprender el color que posee este mineral.

Un ejemplo de este tipo de estudios es la investigación de la distribución catiónica de las dos especies de hierro (Fe^{2+} , Fe^{3+}) en la nefrita con la finalidad de comprender mejor los mecanismos de coloración de la misma [22, 24]. Los resultados de estos estudios permitieron relacionar la distribución de cationes obtenida por PIXE y la cantidad de hierro medida con μ Raman con la coloración de ciertas piezas manufacturadas con este mineral, encontrando que una mayor concentración de Fe^{3+} implica tonos marrones en las piezas.

En conjunto, las técnicas espectroscópicas han proporcionado una poderosa herramienta para la caracterización de los materiales de jade utilizados por los antiguos habitantes de China, asimismo facilitan la construcción de una base de datos que permitirá el estudio de jades “chinos” cuyas fuentes de procedencia y explotación son, hasta el momento, desconocida o de ubicación poco precisa.

1.1.6 Estudio de jade mesoamericano

El jade y sus variaciones así como muchas otras piedras verdes y azules tenían un importante significado y uso en la vida cotidiana de las culturas Mesoamericanas. Es por ello que estos minerales representan una fuente de información de múltiples aspectos en la vida prehispánica; como por ejemplo la vida ritual y funeraria de una comunidad, la jerarquía de los habitantes y el poder adquisitivo de las élites de una ciudad (Fig. 1.6).

Las piedras verdes utilizadas por las culturas precolombinas son variadas, entre ellas se encuentran minerales como la serpentina, cuarzo verde, amazonitas y jade. Por su dureza, durabilidad y belleza, uno de los más preciados si no es que el más valorado mineral verde era la jadeíta, cuyas fuentes específicas aún no han sido del todo determinadas.



Fig. 1.6 i) Maya. Collar, Instituto de Antropología e Historia, Guatemala; ii) Olmeca. Ofrenda 4, Museo Nacional de Antropología e Historia, México, iii) Azteca. Figura del dios Tláloc, Museo de Arte, Cleveland.

En lo que a esto se refiere, se considera que geológicamente los únicos yacimientos posibles de jadeíta en Mesoamérica se encuentran a lo largo del Valle de Motagua, Guatemala; por lo que múltiples estudios han buscado relacionar objetos arqueológicos de jade con muestras de dicho sitio o de talleres relacionados con esta área. Es por ello que no sólo ha sido necesario realizar un estudio amplio de las piedras verdes encontradas en sitios arqueológicos, sino que también ha sido necesario realizar una caracterización integral de los yacimientos de jade conocidos actualmente, y estudios prospectivos en las regiones de Mesoamérica donde se pueda encontrar.

Para lograr lo anterior se han llevado a cabo una serie de investigaciones que han requerido el uso tanto de técnicas invasivas y destructivas (XRD [3, 12, 26], LA – ICP – MS* [6, 11], espectroscopia por catoluminiscencia [6], espectroscopia Mössbauer [6]) como de técnicas no invasivas y no destructivas (SEM [3, 6], XRF [3, 6], espectroscopia Raman [4], PIXE [27], espectroscopia de reflectancia en el visible e infrarrojo cercano [3]) con la finalidad de generar un compendio que permita la ubicación de las fuentes y el estudio del origen geológico del jade mesoamericano.

Por otra parte, se han realizado múltiples esfuerzos para caracterizar la jadeíta utilizado en diversos talleres prehispánicos de los cuales aún se conservan restos del proceso de producción, tal es

* LA – ICP – MS es la abreviación de ablación láser (LA) acoplada a la espectrometría de masas (MS) con fuente de plasma acoplada por inducción (ICP).

el caso del taller de Cancuén y Alta Verapaz, Guatemala*. Con estos datos se pretende generar primero una base de datos de los distintos tipos de jade mesoamericano, posteriormente establecer las fuentes utilizadas por los distintos talleres, para finalmente determinar las rutas de intercambio utilizadas en una determinada época.

Con respecto a la talla del jade, esta técnica ha sido ampliamente estudiada pues, afortunadamente, aún existen talleres y familias dedicadas a la talla del jade con fines artesanales. Con este propósito se han aplicado también métodos de arqueología experimental y estudios de microscopía que permiten observar a detalle los cortes y efectos de pulido empleados.

Como se puede observar, la identificación, clasificación y origen del jade tanto mesoamericano, como de otras regiones del mundo† están profundamente cimentados al igual que el uso de técnicas espectroscópicas para este fin. Ciertamente aún son necesarios muchos más estudios con respecto a este tema, sobre todo considerando que las bases de datos aún están inconclusas a causa de la variabilidad del jade.

Por otra parte, los estudios de colecciones de piedras verdes arqueológicas realizados en el Instituto de Física de la UNAM, en conjunción con otras instituciones, han resultado muy adecuados para su caracterización. Además, gracias a la realización de trabajos previos se conocen las limitantes, ventajas y desventajas de los equipos que dicha institución posee. Todo lo anterior, fundamenta la caracterización de los materiales con los cuales se realizó el ajuar funerario del rey maya Pakal el Grande mediante técnicas espectroscópicas utilizando los equipos proporcionados por el IF – UNAM. Dado el notable valor intrínseco de este ajuar y lo que representa para el patrimonio cultural de nuestro país se justifica ampliamente la realización de este estudio.

* Sobre este tema se pueden revisar los estudios realizados por ANDRIEU C., M. Forné & A. Demarest, 2010, “*El valor del jade: producción y distribución del jade en el área maya a partir del taller de Cancuén*”

† Otros ejemplos de ello son diversos estudios elaborados en Nueva Zelanda [24] e Italia [28], donde se han utilizado técnicas espectroscópicas como son espectroscopia infrarroja, absorción óptica, espectroscopia Mössbauer y otros tipos de espectroscopia atómica para el análisis de muestras de jade de dichas regiones.

Capítulo 2. Espectroscopia Atómica

La espectroscopia atómica consiste en el análisis de la radiación emitida por una colectividad de átomos previamente excitados. Este tipo de espectroscopia se puede realizar por emisión, absorción o fluorescencia atómica y se obtiene utilizando las regiones ultravioleta, visible y de rayos X del espectro electromagnético. Una de sus principales ventajas es la sensibilidad y selectividad que presenta pues está basada en transiciones electrónicas de los átomos que se producen de forma definida y única para cada elemento. Dentro de las múltiples técnicas espectroscópicas atómicas empleadas, las técnicas basadas en fluorescencia son ampliamente utilizadas y recomendadas para el análisis de materiales debido a que son de carácter no destructivo y no invasivo.

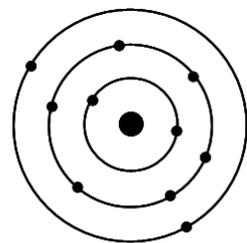
2.1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Los fundamentos teóricos que sustentan la espectroscopia atómica se basan en distintas formas de excitación electrónica, ya sea que los electrones transiten a un estado energético mayor o sean expulsados del átomo y la vacante sea ocupada por otro electrón de una órbita superior, estos procesos provocan la liberación de energía que puede cuantificarse para describir un material. Estas características posibilitan la identificación visual de distintas componentes en un material o de, en principio, aproximadamente, setenta u ochenta elementos de la tabla periódica en una sola medida y prácticamente sin interferencias; además de permitir la detección de elementos traza en cantidades de partes por millón.

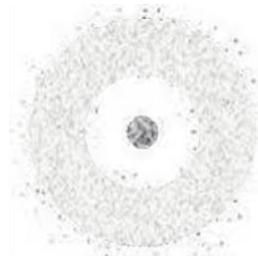
2.1.1 Estructura interna del átomo

Para comprender los fenómenos de espectroscopia atómica es necesario estudiar primero la estructura del átomo que los genera. Si bien en la actualidad se piensa al átomo como una entidad con un núcleo positivo a cuyo alrededor giran electrones en órbitas definidas por densidades de probabilidad (modelo atómico de Schrödinger); para el estudio de estos procesos, el modelo atómico a considerar es el modelo de Bohr (Fig. 2.1).

Este modelo es mucho más simple pues, mientras que el modelo de Schrödinger está basado en la teoría cuántica y define a las órbitas como la probabilidad de encontrar al electrón en un cierto nivel energético; el modelo de Bohr establece que los electrones giran alrededor del núcleo en órbitas circulares fijas sustentadas en la teoría electromagnética clásica (modelo planetario).



Modelo atómico de Bohr



Modelo atómico de Schrödinger

Fig. 2.1 Esquematización de las diferencias entre el modelo atómico de Bohr y el de Schrödinger.

La introducción del modelo de Bohr se realizó para explicar cómo los electrones pueden tener órbitas estables alrededor del núcleo, para ello fue necesario que Bohr estableciera los siguientes postulados:

- Los electrones están restringidos a ciertas órbitas específicas caracterizadas por su nivel energético. Éstas se caracterizan por un valor de la energía; el estado de mínima energía se conoce como “estado fundamental” y aquellos cuya energía es gradualmente más elevada, “estados excitados”.
- Los electrones orbitales no emiten radiación electromagnética.

- Los electrones sólo pueden transitar de una órbita de mayor a otra de menor energía y en este proceso emiten fotones cuya energía es igual a la diferencia energética entre los orbitales.

Estas restricciones establecen la primera proposición de la cuantización atómica y permiten además explicar el fenómeno de emisión espectral característica observada en ciertos elementos y compuestos pues la justificación teórica para los espectros de emisión atómica se basa en los niveles energéticos que definen a los orbitales atómicos.

Los orbitales atómicos pueden caracterizarse a su vez con los números cuánticos pues estos determinan la distancia del electrón al núcleo (número cuántico principal n), su forma y el subnivel en el que se encuentra el electrón (número cuántico azimutal o del momento angular l), la orientación espacial del subnivel energético (número cuántico magnético m), el sentido del giro del campo magnético que produce el electrón al girar sobre su eje (número cuántico de spin s) y el número máximo de electrones en una subnivel (número cuántico magnético total j).

2.1.2 Radiación electromagnética

La fuente de excitación en las técnicas espectroscópicas es la radiación electromagnética que ondulatoriamente se representa como la combinación de un campo eléctrico y otro magnético en fase que se propagan a través del espacio transportando energía. Algunas de las propiedades de la radiación electromagnética, como son la difracción, interferencia y polarización, sólo pueden explicarse utilizando la teoría ondulatoria; sin embargo, dicho modelo falla al intentar explicar fenómenos asociados con la absorción y emisión de energía radiante, para estos fenómenos la radiación electromagnética se comporta como un flujo de partículas discretas (fotones) cuya energía es proporcional a la frecuencia de la radiación.

En ambos casos, la luz muestra una y sólo una de estas naturalezas por lo que deben considerarse ambas teorías como ciertas y complementarias; pues, por un lado, la teoría ondulatoria explica la propagación de la radiación y, por otro, la teoría corpuscular explica la transferencia de energía entre la radiación y la materia.

Con esta doble naturaleza la radiación electromagnética puede caracterizarse por su longitud de onda (λ), frecuencia (ν) o energía; definiendo así un amplio espectro continuo denominado espectro electromagnético cuyas divisiones clasifican a la luz de acuerdo con los métodos que se precisan para generar y detectar diversas clases de radiación (Fig. 2.2).

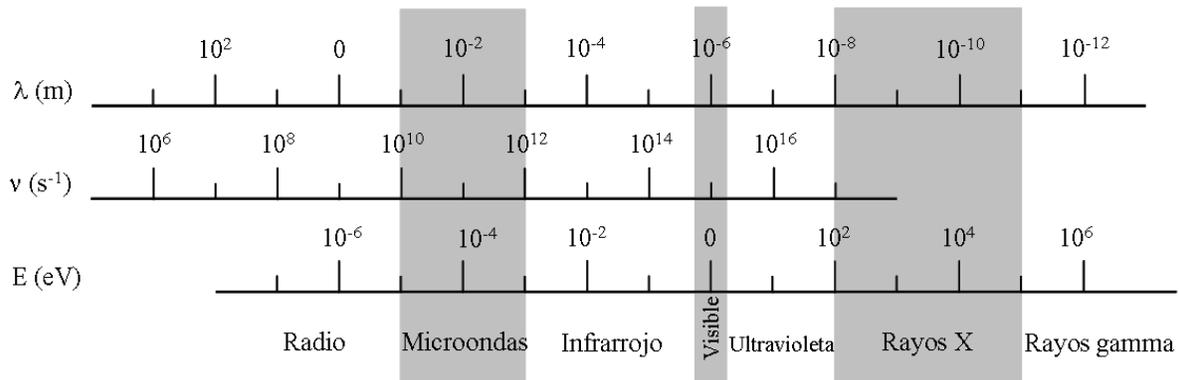


Fig. 2.2 Divisiones del espectro electromagnético de acuerdo con su longitud de onda (λ), frecuencia (ν) y energía (E). Debido al extenso intervalo que constituye, es representado en escala logarítmica.

2.1.3 Interacción de la radiación con la materia

En un primer acercamiento se puede decir que existen dos tipos de interacción de la radiación con la materia: ionizante y no ionizante. La radiación ionizante es aquella suficientemente energética como para que, al incidir ésta sobre la materia, la interacción entre ambas resulte en la expulsión de electrones de las capas internas del átomo radiado. La radiación no ionizante no será lo suficientemente energética como para ello.

Para el estudio de ambos casos, se considera un haz de fotones (radiación electromagnética) que incide sobre un material con un espesor determinado, proceso en el que puede suceder que los fotones:

- se transmitan, es decir, atraviesen el material y no sufran ninguna interacción;
- interaccionen, cedan toda su energía en el proceso y no atraviesen el material;
- interaccionen con parte de su energía y, tras la colisión, cambien su dirección generando un fenómeno de atenuación.

Este último fenómeno es el que incumbe a los estudios espectroscópicos, pues la atenuación es resultado del proceso de absorción y dispersión de fotones incidentes.

2.1.4 Ley y coeficiente lineal de atenuación

En general, cuando la radiación electromagnética interacciona con la materia, se presentan los tres fenómenos anteriores, por tanto, siempre que un haz de fotones incide sobre la materia será atenuado por los procesos de absorción y emisión. Este fenómeno es cuantificado por la *ley de atenuación* que establece que la cantidad de fotones atenuados al atravesar un material de espesor unitario es proporcional a la cantidad de fotones incidentes como:

$$\frac{dI}{dx} = -\mu I \quad (2.1)$$

con I , la cantidad de fotones incidentes; dI , la cantidad de fotones atenuados al atravesar el material; dx , el espesor del material y μ , el *coeficiente de atenuación lineal*, que representa la probabilidad que tienen los fotones incidentes de atenuarse por unidad de espesor del material atravesado.

En otras palabras, la intensidad de radiación que atraviesa el material (I) es proporcional a la intensidad de la radiación incidente (I_0) como:

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (2.2)$$

Con base en lo anterior, se deduce que el proceso de interacción de la radiación electromagnética con la materia depende de la energía de la radiación incidente y del tipo de material sobre el que incide.

El coeficiente de atenuación lineal también estará ligado a la energía del haz incidente, la densidad (ρ) y el número atómico del material (A). Además, dependerá de la probabilidad de interacción de los fotones incidentes con las partículas del material (sección eficaz, σ) que es diferente

para cada uno de los distintos tipos de interacción de la radiación con la materia^{*}. Considerando esto, el coeficiente de atenuación lineal puede expresarse como:

$$\mu = \frac{\rho N_A}{A} \sum \sigma_i \quad (2.3) [29]$$

donde N_A es el número de Avogadro y σ_i representa la sección eficaz de cada uno de los procesos involucrados.

La ecuación anterior describe el coeficiente de atenuación de un solo compuesto, sin embargo, el material absorbedor será la mezcla de varios compuestos cada uno de los cuales presentará una contribución distinta pues reaccionará a la radiación de manera particular dependiendo de sus propiedades. Entonces, si la composición es homogénea, el coeficiente de atenuación tomará la forma:

$$\mu = \sum \alpha_i \mu_i \quad (2.4)$$

donde μ_i es el coeficiente de atenuación de cada uno de los elementos presentes y α_i representa la fracción de volumen de cada componente que es igual a: $\alpha_i = \omega_i \rho_i$, con ρ_i , la densidad, y ω_i , la fracción de peso de cada componente.

Por otra parte, si la mezcla es heterogénea [29], el coeficiente de atenuación lineal estará dado por la atenuación a lo largo del material y, por tanto, la intensidad será:

$$I = I_0 e^{-\int_0^x \mu(l) dl} \quad (2.5)$$

Estas ecuaciones (2.4 y 2.5) son conocidas como la *ley de mezclas* para describir la atenuación de la radiación en un material; ninguna de las dos contempla los cambios en la estructura atómica,

^{*} Posteriormente se hará una descripción de los distintos tipos de interacción de la radiación con la materia que interesan a este trabajo, para cada uno de ellos se especificará la sección eficaz correspondiente.

molecular o cristalina del medio por lo que sólo aproximan el valor esperado de la atenuación observada.

2.1.5 Tipos de interacción

Como lo expresa claramente la ecuación 2.3, la ley de atenuación está sujeta, indirectamente, a la sección eficaz del material y ésta a su vez depende del tipo de interacción que tienen los fotones con la muestra. Entonces, es necesario considerar que los fotones al interactuar con: (1) electrones, (2) núcleos, o (3) átomos o moléculas, presentan una: (a) absorción total, (b) dispersión elástica, o (c) dispersión inelástica.

Cada una de las distintas combinaciones de interacción – fenómeno, da lugar a un proceso diferente entre los cuales se encuentran: efecto fotoeléctrico (1.a), el efecto Compton (1.c), dispersión Rayleigh (3.b), dispersión Raman (3.c), producción de pares (2.a), Bremsstrahlung inverso (1.a), dispersión Thomson (1 y 2.b), entre otras. Para efectos de este trabajo, se desarrollará la teoría necesaria para comprender los distintos fenómenos que dan lugar a los espectros atómicos (efecto fotoeléctrico y Compton).

A. Efecto fotoeléctrico

Como ya se mencionó antes, la naturaleza de la luz se explica mediante dos teorías: ondulatoria y corpuscular; cada una de ellas da explicación a un fenómeno distinto que no puede, de ninguna manera, ser justificado por la otra. Sin embargo, esta doble naturaleza no fue establecida, justificada y aceptada sino hasta a finales del siglo XIX y principios del siglo XX cuando, utilizando las predicciones realizadas para la radiación del cuerpo negro de M. Planck y las observaciones de H. Hertz, W. Hallwachs, J. J. Thompson y P. Lenard [30], A. Einstein formuló una nueva teoría basada en la mecánica cuántica.

En esta teoría, Einstein supuso que la radiación incidente consistía en paquetes de energía localizados que viajaban a la velocidad de la luz. Así, cuando los fotones interactuaban con una superficie, podía ocurrir que: fueran reflejados de acuerdo con las leyes de la óptica o presentaran una colisión inelástica y liberaran un electrón de las capas internas del átomo. Este último tipo de

interacción es conocida como el efecto fotoeléctrico y la explicación de este fenómeno representó las bases para establecer la dualidad onda – partícula de la luz (Fig. 2.3).

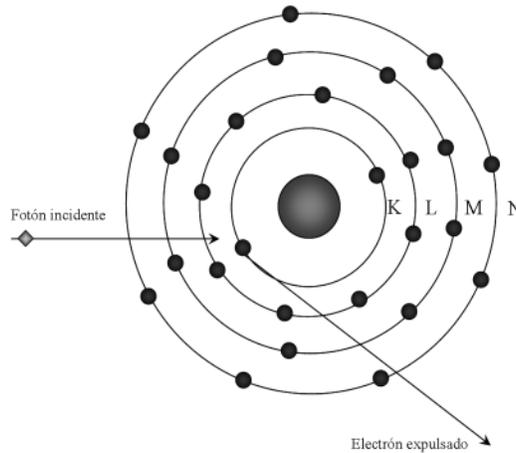


Fig. 2.3 Esquema del efecto fotoeléctrico.

Más detalladamente, en el proceso del efecto fotoeléctrico, el fotón incidente colisiona con un electrón de las capas internas del átomo cediéndole toda su energía; el fotón desaparece y la energía cedida se emplea en arrancar y expulsar dicho electrón de su órbita atómica. Para vencer la energía de ligadura que retiene al electrón en su respectivo nivel atómico, es necesario que el fotón incidente tenga un valor mínimo por debajo del cual dicho fenómeno no es posible. Einstein estableció entonces que la energía máxima requerida para expulsar un electrón debe ser mayor que la barrera de potencial, V_0 , que lo mantiene en su órbita, es decir:

$$E_{max} = h\nu - \phi_0 \tag{2.6}$$

donde $\phi_0 = eV_0$ es la función de trabajo.

Una vez expulsado el electrón, se crea una vacante en su órbita (E_1) que será ocupada por un electrón en un nivel superior (E_2) liberando una cantidad de energía igual a la diferencia energética entre los niveles involucrados:

$$E = E_2 - E_1 = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.7)$$

siendo ν , la frecuencia característica de la radiación resultante; h , la constante de Planck ($6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$) y con la restricción de que $E_1 < E_2$.

Esta ecuación expresa la cuantificación del espectro electromagnético, fue propuesta en 1900 por M. Planck para explicar el comportamiento observado en la distribución energética de la radiación de cuerpo negro y permitió a Einstein considerar que la energía de un haz luminoso viajaba en paquetes llamados fotones y que éstos corresponden a la radiación con frecuencia ν , estableciendo con ello la cuantización de la energía. Este pensamiento trajo además como consecuencia la deducción de que los procesos de emisión y absorción se realizan de manera discreta y que son resultado de la creación y destrucción de fotones.

Sección eficaz de Thomson [31]

Una primera descripción teórica de los procesos dispersivos fue dada por J. J. Thomson al tratar de describir la dispersión entre un fotón de rayos gamma y un electrón; para ello supuso que el electrón oscila libremente por la acción del vector eléctrico de la radiación electromagnética incidente, y emite un fotón con la misma energía. Thomson dedujo entonces que la sección eficaz diferencial por electrón del fotón dispersado un ángulo φ , por unidad de ángulo sólido, puede expresarse como:

$$\frac{d\sigma_{Th}}{d\Omega_\varphi} = \frac{r_0^2}{2} (1 + \cos^2 \varphi) \quad (2.8)$$

con r_0 , el valor constante del “radio clásico del electrón” dado por:
 $r_0 = e^2/m_0c^2 = 2.818 \times 10^{-13} \text{ cm}$. La ecuación anterior es expresada habitualmente en unidades de cm^2/sr por electrón, con sr la abreviación de estereorradián unidad de medida del ángulo sólido.

La sección eficaz de Thompson total por electrón se obtiene integrando la ecuación anterior y considerando que la distribución angular de los fotones dispersados es simétrica de acuerdo con la predicción de Thompson; lo que significa que, si el haz de fotones es no polarizado, esta simetría será cilíndrica alrededor del eje del haz, por lo que $0 \leq \varphi \leq \pi$. Entonces, integrando la ecuación 2.8 en todos los ángulos posibles de dispersión φ :

$$\sigma_{Th} = \int_{\varphi=0}^{\pi} d\Omega_{\varphi} = \pi r_0^2 \int_{\varphi=0}^{\pi} (1 + \cos^2 \varphi) \sin \varphi d\varphi = \frac{8\pi r_0^2}{3} \quad (2.9)$$

Esta sección eficaz es numéricamente igual a la probabilidad de dispersión Thompson para un fotón individual que pasa a través de una superficie que contiene un electrón por cm^2 y sienta las bases para calcular otras secciones eficaces como es la del efecto fotoeléctrico.

Sección eficaz del efecto fotoeléctrico

El cálculo de la sección eficaz de este efecto es complejo pues depende del orbital que se esté considerando; dependiendo del alcance que tenga el fotón, habrá una sección eficaz correspondiente a la capa K, otra correspondiente a la capa L y así sucesivamente, siendo la sección eficaz total la suma de las secciones eficaces para cada capa. Por encima de la capa K pero con $h\nu < m_e c^2$, en la aproximación de Born, la sección eficaz del efecto fotoeléctrico tiene la forma:

$$\tau = \sigma_{Th} 4\sqrt{2}\alpha^2 Z^2 \left(\frac{m_e c^2}{E}\right) \quad (2.10) [32]$$

con σ_{Th} , la sección eficaz de Thompson; $\alpha = 1/137$, la constante de la estructura fina*; Z el número atómico y $E = h\nu$, la energía del fotón emitido.

* La constante de estructura fina es la constante física fundamental que caracteriza la interacción entre las partículas con carga eléctrica. Es una cantidad adimensional que habitualmente se designa con la letra griega alpha (α) [33].

B. Efecto Compton

En su trabajo referente a la cuantización de la energía, Einstein no abordó el tema de la cantidad de movimiento que transporta la luz más allá de un artículo escrito en 1906 en el que literalmente escribió: “si un haz de radiación provoca que una molécula emita o absorba un paquete de energía $h\nu$, entonces se transfiere a la molécula un momento igual a $p = h\nu/c$, dirigido a lo largo de la línea de movimiento del haz en la absorción y que se opone a la línea de movimiento del haz en la emisión” [34].

Esta teoría debió esperar hasta 1923 para ser desarrollada por P. Debye y A. H. Compton quienes se percataron, de manera independiente, que la dispersión de fotones de rayos X a partir de electrones podía explicarse al considerar a los fotones como partículas puntuales con energía $h\nu$ y cantidad de momento que guardan las leyes de conservación [34]. Con este descubrimiento se completa la representación corpuscular de la luz, la cual no sólo transporta energía en forma de fotones sino que también transporta una cantidad de movimiento y se dispersa como una partícula.

Estos conceptos permitieron establecer cómo es que los fotones pueden interactuar con los electrones de las capas externas del átomo. La probabilidad de esta interacción con electrones individuales, que pueden considerarse libres, depende de la energía y de la frecuencia con que éstos se emitan; si ambas son suficientemente elevadas la probabilidad es mayor.

En este proceso, conocido como efecto o dispersión Compton (Fig. 2.4), la energía de incidencia del fotón debe ser mayor que la energía de ligadura del electrón al átomo, de manera que al colisionar pueda transferirle la energía cinética suficiente como para expulsarlo de su órbita. Entonces, como resultado se tendrá: (i) un electrón libre con una velocidad y energía proporcionales a las del fotón incidente, (ii) un fotón dispersado con menor energía que la radiación incidente y (iii) la ionización del átomo.

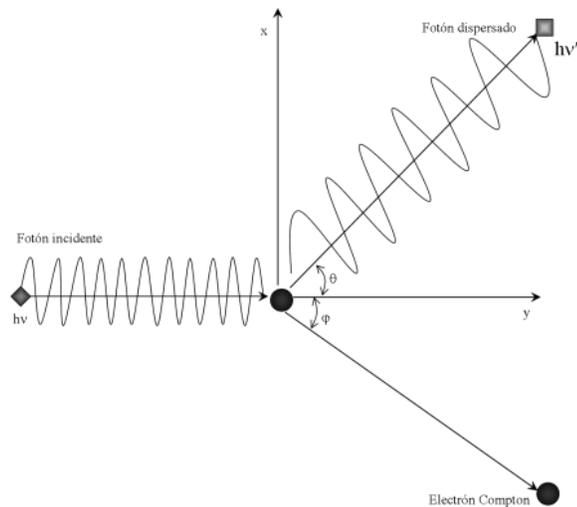


Fig. 2.4 Esquema de interacción de la dispersión Compton [35].

Antes de la colisión el fotón tiene una energía $h\nu$ y un momento $h\nu/c$ mientras que el electrón se encuentra en reposo ($p = 0$). Después de la colisión, el electrón se dispersa con un ángulo θ , una energía W y un momento p ; por otra parte, el fotón se dispersa un ángulo φ , pierde una cantidad de energía $h\nu'$ y, por tanto, su momento es $h\nu'/c$. Así, utilizando las leyes de conservación, es posible expresar el comportamiento de la dispersión Compton matemáticamente* y demostrar lo que Compton descubrió con sus experimentos: que el desplazamiento de la longitud de onda de los rayos X dispersados a un ángulo dado es absolutamente independiente de la intensidad de la radiación y del tiempo de exposición y que sólo depende del ángulo de dispersión [34].

Sección eficaz del efecto Compton

La sección eficaz del efecto Compton puede deducirse con mayor facilidad que la sección eficaz del efecto fotoeléctrico, para ello se desarrolla la teoría relativista de Dirac tal y como lo hicieron Klein y Nishina en 1928, cuya propuesta tiene un gran éxito en la predicción del comportamiento experimental de los electrones Compton.

* Para efectos de este trabajo no se expone esta descripción matemática, si se desea saber más de la misma véase 34.

La deducción puede realizarse a partir de la sección eficaz propuesta por Thompson y descrita anteriormente; para ello se escribe la ecuación 2.8 en la forma:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega_\varphi} = \frac{r_0^2}{2} \left(\frac{h\nu'}{h\nu} \right)^2 \left(\frac{h\nu}{h\nu'} + \frac{h\nu'}{h\nu} - \sin^2 \varphi \right) \quad (2.11)$$

que se reduce a la sección eficaz de Thompson para energías bajas para las cuales $h\nu \cong h\nu'$. Así, la sección eficaz total por electrón de Klein – Nishina se obtiene de la integración de la ecuación 2.11 para todos los ángulos de dispersión φ :

$$\begin{aligned} \sigma &= 2\pi \int_{\varphi=0}^{\pi} \frac{d\sigma}{d\Omega_\varphi} \sin \varphi d\varphi = \pi r_0^2 \int_{\varphi=0}^{\pi} \left(\frac{h\nu'}{h\nu} \right)^2 \left(\frac{h\nu}{h\nu'} + \frac{h\nu'}{h\nu} - \sin^2 \varphi \right) \sin \varphi d\varphi \\ &= 2\pi r_0^2 \left\{ \frac{1+\gamma}{\gamma^2} \left[\frac{2(1+\gamma)}{1+2\gamma} - \frac{\ln(1+2\gamma)}{\gamma} \right] + \frac{\ln(1+2\gamma)}{2\gamma} - \frac{1+3\gamma}{(1+2\gamma)^2} \right\} \end{aligned} \quad (2.12)$$

Por otro lado, la sección eficaz diferencial de transferencia de Klein – Nishina se obtiene modificando la ecuación 2.12 de manera que:

$$\frac{d\sigma_{tr}}{d\Omega_\varphi} = \frac{d\sigma}{d\Omega_\varphi} \frac{h\nu - h\nu'}{h\nu} = \frac{r_0^2}{2} \left(\frac{h\nu'}{h\nu} \right)^2 \left(\frac{h\nu}{h\nu'} + \frac{h\nu'}{h\nu} - \sin^2 \varphi \right) \left(\frac{h\nu - h\nu'}{h\nu} \right) \quad (2.13)$$

relación que al integrarse da como resultado la sección eficaz de transferencia de Klein – Nishina es:

$$\sigma_{tr} = 2\pi r_0^2 \left[\frac{2(1+\gamma)^2}{\gamma^2(1+2\gamma)} - \frac{1+3\gamma}{(1+2\gamma)^2} - \frac{(1+\gamma)(2\gamma^2-2\gamma-1)}{\gamma^2(1+2\gamma)^2} - \frac{4\gamma^2}{3(1+2\gamma)^2} - \left(\frac{1+\gamma}{\gamma^2} - \frac{1}{2\gamma} + \frac{1}{2\gamma^2} \right) \ln(1+2\gamma) \right] \quad (2.14)$$

La sección eficaz total de esparcimiento Klein – Nishina para radiación no polarizada está definida como la razón de la cantidad de energía esparcida en una dirección sobre la energía de los fotones incidentes:

$$\frac{d\sigma_s}{d\Omega_\varphi} = \frac{h\nu}{h\nu'} \frac{d\sigma}{d\Omega_\varphi} \quad (2.15)$$

Por lo que, finalmente, la sección eficaz total del efecto Compton es:

$$\sigma_s = \int_{\varphi=0}^{\pi} \frac{d\sigma_s}{d\Omega_\varphi} \sin \varphi d\varphi = \pi r_0^2 \left[\frac{\ln(1+2\gamma)}{\gamma^3} + \frac{2(1+\gamma)(2\gamma^2-2\gamma-1)}{\gamma^2(1+2\gamma)^2} + \frac{8\gamma^3}{3(1+2\gamma)^3} \right] \quad (2.16)$$

que, al multiplicarse por unidad de grosor, puede interpretarse como la fracción del flujo de la energía incidente transportada por un haz de fotones monoenergéticos que presentarán desviaciones por las interacciones Compton al pasar a través de una capa de material.

2.2 TÉCNICAS DE ESPECTROSCOPIA ATÓMICA

Un material al ser incidido por radiaciones electromagnéticas de una determinada longitud de onda, además de presentar los consabidos fenómenos ondulatorios puede ser excitado por dichas radiaciones, en cuyo caso emitirá radiaciones de longitud de onda mayor. Esta excitación resulta en varios tipos de fenómenos de fluorescencia.

A nivel molecular la excitación resulta en la absorción de la energía de radiación por los átomos de las moléculas del material, de manera que los electrones de las capas interiores transiten a niveles energéticos más altos. Posteriormente, estos electrones retornan a su estado original, transformando el exceso energético en otras formas de menor energía, como es la vibración y emisión de radiación electromagnética de longitud de onda mayor que la incidente (p. ej. fluorescencia visible generada por excitación ultravioleta).

A nivel atómico, puede suceder que se remuevan electrones del interior del átomo por procesos como los antes descritos de efecto fotoeléctrico o dispersión Compton, obteniendo como resultado una vacante que debe ser ocupada por otro electrón de un estado superior y cuya transición viene acompañada por la emisión de rayos X de fluorescencia.

Ambos fenómenos son de gran utilidad pues proporcionan técnicas analíticas que favorecen el estudio de materiales. El primer tipo de excitación, por ejemplo, permite el registro de imágenes reflejadas o emitidas por un objeto incidido por radiaciones de manera que el material presenta una vista diferente de la habitual y proporciona información interesante sobre aspectos técnicos de la elaboración, elementos constituyentes del material y localización de algunas alteraciones [36, 37, 38, 39].

Por otra parte, la segunda forma de excitación es la base de una de las técnicas analíticas no destructivas de análisis de materiales, fluorescencia de rayos X (FRX o XRF por sus siglas en inglés); ésta permite conocer los elementos constituyentes del material basándose en el carácter único de la cesión y captación de la energía de los electrones para cada molécula o elemento químico.

2.2.1 Espectroscopia atómica por Fluorescencia Ultravioleta

La luz ultravioleta fue descubierta en 1802 por J. W. Ritter. Dentro del espectro electromagnético, comprende el intervalo de 10 a 400 nm y se divide generalmente en cuatro regiones:

- Onda larga, mejor conocida como UV – A o LW (long wave), que comprende el intervalo de 320 a 400 nm.
- Onda media, UV – B, que se ubica entre 280 y 320 nm.
- Onda corta, también llamada UV – C o SH (short wave), comprendida entre 180 y 280 nm.
- UV vacío, ubicada entre 10 y 180 nm.

Existen varias fuentes de este tipo de radiación comenzando con la luz solar, lámparas incandescentes de tungsteno y tungsteno – halógeno, arcos continuos de descarga de carbono o de electrodos metálicos, y lámparas de descarga. No todas estas fuentes son aptas para usarse como fuentes UV de inspección, actualmente las lámparas de descarga de gas son las más utilizadas y proporcionan una amplia gama de opciones para elegir la adecuada dependiendo del estudio a realizar.

La radiación UV utilizada para inspección debe poseer energía suficiente como para ser absorbida por los materiales y generar transiciones en los electrones enlazantes que resultan en un fenómeno óptico por el cual un material irradiado con determinada longitud de onda es capaz de emitir radiaciones de una longitud de onda mayor. Este fenómeno recibe el nombre de luminiscencia y puede ser temporal adquiriendo el nombre de fluorescencia, o bien, puede persistir después de que haya cesado la acción de la radiación llamándose fosforescencia.

Al emplear como radiación excitante la luz ultravioleta, se obtiene como resultado un fenómeno de fluorescencia que se manifiesta en gran parte de la región del espectro visible, que es la zona de longitudes de onda inmediatamente por encima de las UV. Esta fluorescencia se conoce normalmente como fluorescencia ultravioleta y se presenta como una luz coloreada, generalmente débil, con tonos del verde amarillo claro al naranja claro.

Al exponer un material a la radiación ultravioleta, este la absorberá o reflejará selectivamente dependiendo de las sustancias que lo componen. Aprovechando que la fluorescencia ultravioleta es directamente observable, las respuestas características en los distintos materiales componentes de la muestra permitirán, en un principio, identificarlos a simple vista sin la necesidad de toma de muestras o análisis más elaborados.

Estas características favorecen el uso de la fluorescencia ultravioleta como una técnica fotográfica especial cuyo nombre designa a aquellos métodos de registro fotográfico de los fenómenos ópticos producidos por las radiaciones reflejadas, transmitidas o emitidas por la materia cuando la misma es incidida por radiaciones diferentes a la luz visible, aunque próximas a ésta en el espectro electromagnético.

Con ello se obtiene un registro visual que proporciona un primer acercamiento a un objeto cuyos materiales se desean caracterizar y proporciona una herramienta efectiva para discriminar materiales y así seleccionar posibles puntos de análisis o de muestreo para otras técnicas ya sean destructivas o no.

2.2.2 Espectroscopia atómica por Fluorescencia de Rayos X

La fluorescencia de rayos X (FRX) es una técnica espectroscópica ampliamente utilizada en el análisis elemental de materiales. Es considerada una técnica de espectroscopia atómica debido a que los rayos X característicos que se obtienen son generados a nivel atómico. Este método presenta varias ventajas que lo convierten en una herramienta adecuada para analizar materiales, entre estas se tiene que: no requiere la toma de muestras o la destrucción del material, es posible analizar muestras de tamaño reducido o de gran tamaño pues se cuenta con equipos portátiles que evitan la movilización de la muestra, se opera a bajo costo y con relativa rapidez; además, es un método bien establecido para la determinación de elementos, tanto de altas como bajas concentraciones así como también de los elementos traza, por lo que se conocen y comprenden muchas de sus limitantes.

A. Radiación Röntgen o rayos X

Los rayos X fueron descubiertos en 1895 por W. C. Röntgen. Son un tipo de radiación electromagnética de longitud de onda corta que comprende aproximadamente de 10^{-5} hasta 100 \AA ; aunque la espectroscopia de rayos X convencional se limita, en su mayor parte, a la región de 0.1 a 25 \AA .

En un principio se pensó que los rayos X no formaban parte del espectro electromagnético ya que Röntgen no observó ninguna característica particular de este tipo de radiación, ésta es una de las razones de su nombre pues X designaba el término “desconocido”. Posteriormente, los estudios de C. G. Barkla y W. H. Bragg (1906) establecieron su naturaleza ondulatoria y corpuscular respectivamente; sin embargo, su denominación como radiación electromagnética fue establecida en 1912 por M. Laue, W. Friedrich y P. Knipping.

En 1908, C. G. Barkla y Sandler dedujeron la existencia de componentes características en la radiación X, denominando a éstas *K* y *L*. Cinco años después, en 1913, H. G. J. Moseley observó la radiación característica (FRX) de los materiales de una muestra y el uso de esta radiación como herramienta para caracterizar materiales se propuso 1931 cuando G. Hevesy, D. Coster y otros

investigadores presentaron la posibilidad de utilizar FRX para la caracterización cualitativa y cuantitativa de elementos en un material [40].

Para fines analíticos, los rayos X pueden obtenerse de cuatro maneras diferentes*:

1. por irradiación de un blanco metálico con un haz de electrones de elevada energía;
2. por exposición de una sustancia a un haz primario de rayos X con el objetivo de generar un haz secundario de FRX;
3. utilizando una fuente radiactiva cuya desintegración da lugar a la emisión de rayos X;
4. y a partir de una fuente de radiación sincrotrón.

En el caso del inciso 1, la producción de rayos X se realiza en un tubo que consta de un cátodo que, al ponerse incandescente, produce una nube de electrones a su alrededor (efecto termoiónico). Estos electrones son acelerados mediante una elevada diferencia de potencial, y se les lleva a chocar contra el ánodo donde son frenados liberando su energía cinética como fotones de rayos X. El efecto de frenado por el cual se producen los rayos X se debe a la interacción de los electrones con el campo coulombiano del núcleo y a esta pérdida de energía se le conoce como *bremstrahlung*[†].

Los rayos X obtenidos se presentarán entonces como un espectro continuo a consecuencia del *bremstrahlung* y una radiación característica[‡] de las componentes del ánodo debida a transiciones atómicas provocadas por los electrones (Fig. 2.5).

* Para este trabajo sólo se analizarán las emisiones de rayos X de los puntos 1 y 2, debido a que el interés se centra en la fluorescencia de rayos X.

[†] Para ver más detalles referentes a la radiación de frenado o *bremstrahlung* tales como su longitud de onda asociada o la intensidad total de dicha radiación, véase 40.

[‡] La justificación teórica para esta radiación característica se dará en el apartado siguiente.

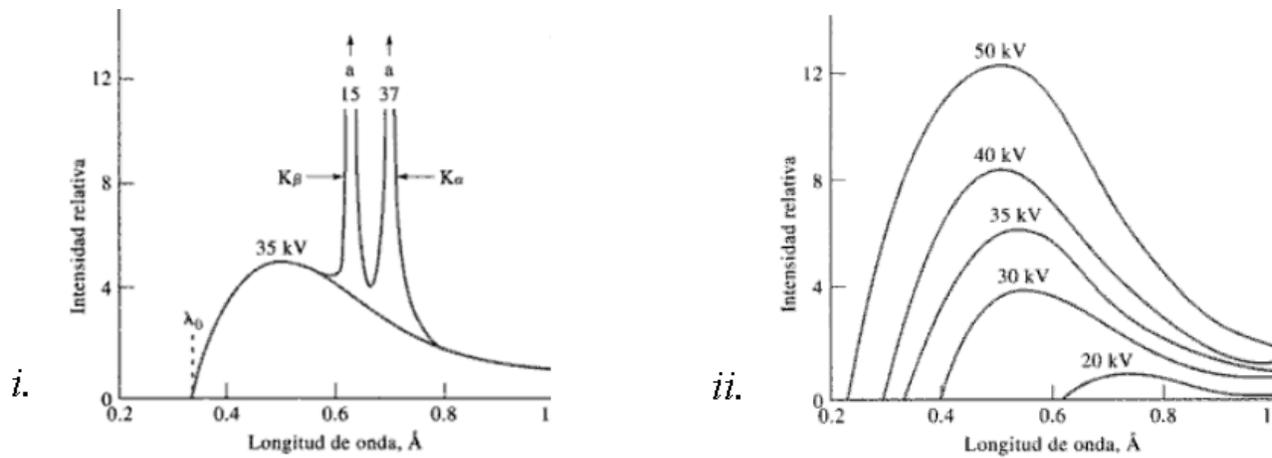


Fig. 2.5 Espectros de rayos X. En la figura 6.i esquematiza la radiación característica de un blanco de molibdeno mientras que en la figura 6.ii se muestra el espectro continuo de rayos X (bremsstrahlung) de un blanco de wolframio [13].

B. Ionización del átomo

Al bombardear una muestra ya sea con partículas cargadas o bien con rayos X suficientemente energéticos* es posible provocar una ionización en las capas internas de los átomos que la componen. Este fenómeno, conocido como fotoionización, se presenta gracias a la estructura del átomo antes descrita y produce un desequilibrio momentáneo (por un tiempo estimado de 10^{-15} s) en la distribución de los electrones ya que las partículas cargadas o los fotones incidentes remueven electrones de las capas internas del átomo dejando una vacante que será ocupada por electrones de las capas externas.

Este proceso ocurre, en general, por absorción fotoeléctrica que es de especial importancia para fotones de baja energía (del orden de $h\nu \ll m_e c^2$) pues si la energía del fotón que va a ser absorbido en un determinado nivel electrónico es igual que la energía de ligadura de dicho nivel ($E = h\nu$), da lugar a las denominadas bandas de absorción características de cada elemento. Entonces, al ser absorbido el fotón y emitido el fotoelectrón correspondiente, el átomo queda excitado y van a tener lugar dos procesos competitivos entre sí:

* Si la fotoionización es producto de las partículas cargadas dentro del tubo de rayos X entonces se habla de una primera fluorescencia. Por el contrario, si es producto de la radiación de un material con rayos X entonces se refiere a la segunda fluorescencia.

- i. la emisión de un *fotón de fluorescencia*. Cuando un electrón de algún nivel electrónico más exterior al nivel de donde se ha emitido el fotoelectrón ocupa la vacante dejada por el fotón emitido. Para que esto ocurra la energía del fotón incidente debe ser mayor que la energía de ligadura de los electrones en el interior del átomo. Esta transición violaría el principio de conservación de la energía de no ser porque se emite un fotón cuya energía es la diferencia entre las energías de los dos niveles electrónicos.

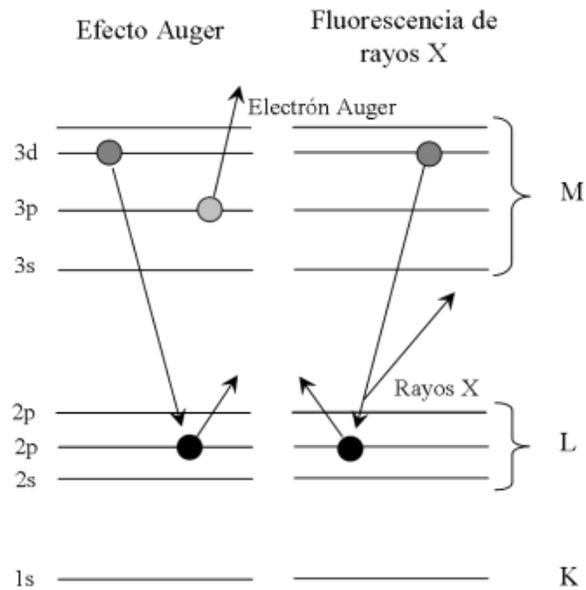


Fig. 2.6 Esquema que ilustra la diferencia entre el efecto Auger y FRX.

- ii. la emisión de un *electrón Auger*. En este proceso el átomo regresa a su configuración electrónica inicial mediante la emisión de un electrón de un nivel electrónico más externo. Este efecto provee al átomo de un mecanismo alternativo para aquellos casos en los cuales la energía del fotón incidente no es suficiente como para remover al electrón de su órbita, entonces la energía de colisión se utiliza para expulsar uno o más electrones con energía cinética suficiente como para contrarrestar el exceso energético. Este efecto es más común en elementos cuyo número atómico es pequeño.

La probabilidad de interacción de FRX o sección eficaz de interés para este trabajo es aquella para la segunda FRX; ésta se obtiene, como antes ya se mencionó, de la suma de los procesos que la generan, es decir, de la suma de las secciones eficaces del efecto fotoeléctrico (ecuación 2.10) y de la

dispersión Compton (ecuación 2.16). Por otra parte, la sección eficaz de la fotoionización de las capas internas del átomo por electrones para un elemento i (primera FRX) está dada por [40]:

$$Q_i = \pi e^4 n_s b_s \frac{\ln U}{U E_{c,i}^2} \quad (2.17)$$

donde $U = E/E_{c,i}$ es definida como el cociente entre la energía instantánea del electrón en cada punto de la trayectoria (E) y la energía necesaria para ionizar un átomo del elemento i (energía crítica de ionización, $E_{c,i}$), con n_s, b_s constantes para cada orbital.

C. Series espectrales

Los saltos cuantizados de los electrones entre los niveles de energía provocan una serie de líneas espectrales relacionadas por su frecuencia y conocidas como espectro de líneas o radiación característica. Debido a que no existen dos elementos que emitan el mismo espectro de líneas, las series espectrales son únicas y permiten identificar la presencia de ciertos elementos en una muestra.

La frecuencia que define a cada línea espectral está dada por la ecuación 2.7. Mientras que las energías de los niveles E se pueden representar utilizando el número atómico y los números cuánticos de la siguiente manera [40]:

$$E = Rh \left\{ \frac{(Z - S_{n,l})^2}{n^2} + \alpha^2 \frac{(Z - d_{n,l,j})^2}{n^3} \left[\left(\frac{2}{2l+1} - \frac{3}{4n} \right) - (Z - d_{n,l,j})^2 \frac{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)}{2l(l+\frac{1}{2})(l+1)} \right] \right\} \quad (2.18)$$

con $S_{n,l}$ y $d_{n,l,j}$ son constantes que deben introducirse para corregir los efectos de los electrones en el campo del átomo, R es la constante universal de Rydberg* y α , la constante de la estructura fina.

* Esta constante sólo es válida para elementos cuyo número atómico es mayor a 5.

Esta ecuación evidencia además que el proceso de radiación característica, por su dependencia con los números cuánticos del elemento, está gobernado por las reglas de selección y seguirá las siguientes restricciones [41]:

- No existirán transiciones en el mismo nivel energético. Por los postulados de Bohr, las transiciones electrónicas sólo ocurrirán de un nivel energético mayor a otro menor, entonces: $\Delta n \geq 1$.
- Debido a que las líneas más intensas crean un dipolo eléctrico, las transiciones estarán gobernadas por: $\Delta l = \pm 1$; $\Delta j = 0, \pm 1$.

Por otra parte, H. G. J. Moseley (1914) demostró que es posible establecer una relación entre la longitud de onda de dichas líneas (y por tanto la frecuencia) con el número atómico del elemento:

$$\frac{1}{\lambda} = k(Z - \sigma)^2 \quad (2.19)$$

con k una constante particular de cada serie espectral y σ la constante de apantallamiento para la corrección debida a la repulsión de otros electrones en el átomo.

Cabe decir también que la radiación característica de elementos de número atómico mayor a 23*, presentará dos series de líneas llamadas K y L , cuyos nombres provienen de las palabras alemanas *kurtz* y *lang*, que significan corto y largo respectivamente; y designan el tipo de longitud de onda que los caracteriza. Los espectros de longitud de onda corta K se deberán a transiciones electrónicas entre los niveles más energéticos y la capa K ; análogamente para los espectros de longitud de onda larga L que se producirán por transiciones energéticas entre el segundo nivel energético L y los niveles de energía mayores.

* Los elementos con número atómico menor a 23 sólo producen una serie K mientras que los elementos con número atómico mayor a 35 producen series adicionales (M, N y sucesivas) a longitudes de onda más largas.

En la Fig. 2.7 se muestran las posibles transiciones entre las capas K, L, M y N. La escala mostrada en este diagrama es logarítmica, por lo que la diferencia de energía entre los niveles *L* y *K* es mayor que entre los niveles *M* y *L*. Estas diferencias de energía entre niveles aumentan regularmente con el número atómico debido al aumento de carga del núcleo; por esa razón la radiación de las series *K* tiene lugar a longitudes de onda corta para los elementos más pesados. Este efecto también se observa en el aumento del potencial mínimo requerido para producir la excitación de estos elementos.

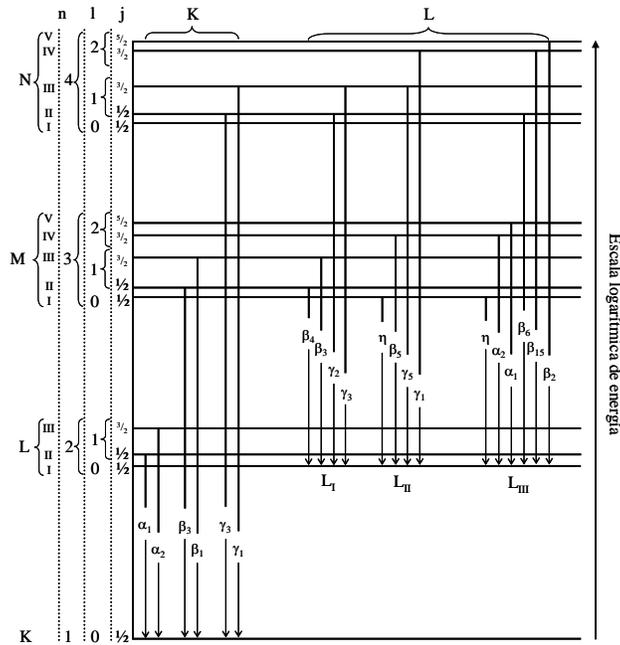


Fig. 2.7 Diagrama de niveles de energía que muestra algunas de las transiciones que habitualmente se producen con radiación X*.

La probabilidad de transición para la capa *K* está igualmente ligada con el número atómico del elemento de estudio y, de acuerdo con una propuesta de J. Wernisch (1985), puede escribirse como:

$$p_{K\alpha,i} = \begin{cases} 1.05 - 4.39 \times 10^{-4} Z_i^2 & 11 \leq Z_i \leq 19 \\ 0.896 - 6.575 \times 10^{-4} Z_i^2 & 20 \leq Z_i \leq 29 \\ 1.037 - 6.82 \times 10^{-3} Z_i + 4.815 \times 10^{-5} Z_i^2 & 30 \leq Z_i \leq 60 \end{cases} \quad (2.20)$$

* La diferencia de energía entre las transiciones designadas como α₁ y α₂ al igual que entre las β₁ y β₂ son tan pequeñas que, experimentalmente, sólo se observa con espectrómetros de alta resolución

Mientras que la probabilidad de transición para la capa L, definida como la fracción de transiciones que resultan en una radiación L_{α_1} y L_{α_2} del total de transiciones posibles dentro de la capa L_3 es:

$$p_{L_{\alpha_i}} = \begin{cases} 0.944 & 39 \leq Z_i \leq 44 \\ -0.45 + 0.055Z_i - 7.72 \times 10^{-4}Z_i^2 + 3.525 \times 10^{-6}Z_i^2 & 45 \leq Z_i \leq 82 \end{cases} \quad (2.21)$$

Debido a que la vacante electrónica tiene un cierto tiempo de vida, tanto los niveles energéticos como las líneas de la radiación característica tendrán un ancho natural que será la suma de los anchos de los niveles atómicos.

Finalmente, es importante señalar que para todos los elementos, excepto los más ligeros ($Z < 5$), las longitudes de onda de las líneas de rayos X características son independientes del estado físico y químico del elemento, ya que las transiciones responsables de estas líneas implica electrones que no intervienen en el enlace. Así, la posición de las líneas es la misma independientemente de si el elemento se encuentra en su estado puro, en una mezcla o compuesto.

D. Líneas satélite y efectos de los electrones de valencia

La ionización del átomo debido a su interacción ya sea con otras partículas cargadas o con radiación electromagnética también puede ser doble o múltiple en distintas capas del átomo. En ambos casos, el átomo volverá al equilibrio después de una transición electrónica múltiple que resultará en un fotón de energía mayor que la radiación característica que se obtiene en condiciones de ionización sencilla. Habitualmente, las líneas satélite se observan en la capa K de elementos ligeros* y se denotan como K_{α_1} y K_{α_2} .

Por otra parte, debido a que la radiación característica es un proceso en el cual intervienen los electrones de las capas internas del átomo, existirá también una interacción pequeña con los electrones

* Se denota como elemento ligero a aquellos elementos químicos con un número atómico bajo. Para estos elementos la ionización múltiple es mucho más probable que para elementos medios o pesados.

de valencia sobre todo para los elementos pesados. Experimentalmente, los electrones de valencia generan cambios observables en el espectro de emisión y éstos son de tres tipos:

- i. Cambios en la longitud de onda, tanto larga como corta, que resultan de los cambios y del apantallamiento electrónico cuando los electrones de valencia se sumergen en un enlace.
- ii. Distorsiones en la forma de las líneas. Esta característica proporciona una aproximación de la distribución energética de los electrones en, o cercanos a, la capa de valencia.
- iii. Cambios en las intensidades resultado de las alteraciones en las probabilidades de excitación de los electrones sometidos a transiciones.

Asimismo, ciertas líneas o bandas aparecen o desaparecen con algunas combinaciones químicas.

E. Intensidad y rendimiento de la Fluorescencia de Rayos X

En su interacción con la materia, la radiación electromagnética puede provocar o no la emisión de radiación, por tanto, dentro del átomo encontraremos procesos sin emisión de radiación que afectarán el rendimiento y la intensidad de las interacciones radiantes.

El rendimiento del FRX se define como la probabilidad de que una vacante en una capa o subcapa atómica sea ocupada mediante una transición que implique la emisión de radiación. Existen varias aproximaciones para calcular el rendimiento del FRX, algunas de ellas consideran únicamente la energía radiante obtenida. Esta primera aproximación del rendimiento promedio de la fluorescencia de rayos X debe dar un valor fijo pues no se considera la ionización de la capa, pese a ello, no es una propiedad intrínseca del átomo pues depende del rendimiento de las subcapas y del número de vacantes primarias en el átomo.

También existen aproximaciones del rendimiento cuando se supone que la capa está ionizada, en este caso, se considera también cómo es que está ionizada pues éstas contienen más de una subcapa razón por la cual puede presentar además transiciones Coster - Kroning^{*}. Para este cálculo existen dos

^{*} Las transiciones Coster – Kroning son aquellas en las cuales ocurren transiciones no radiantes entre los subniveles atómicos con igual número cuántico principal. Véase 42.

aproximaciones, una que considera al rendimiento como una combinación lineal del rendimiento de las subcapas incluyendo los procesos no radiantes; mientras que la segunda aproximación se realiza considerando al rendimiento promedio como la combinación lineal del número relativo de vacantes*.

Una vez obtenida la aproximación para el rendimiento del FRX, es posible calcular la intensidad esperada de los rayos X característicos obtenidos por excitación fotónica. Entonces, suponiendo que se radia con un haz policromático una muestra delgada compuesta de un solo elemento i y considerando que no existen efectos de incremento[†]; la intensidad de la radiación característica por unidad de ángulo sólido, tanto de radiación incidente ($d\Omega_1$) como de radiación emitida ($d\Omega_2$), está descrita por:

$$I_i(E_i)d\Omega_1d\Omega_2 = \frac{d\Omega_1d\Omega_2}{4\pi} \frac{\varepsilon(E_i)}{\sin \psi_i} \int_{E_{c,i}}^{E_{max}} \alpha_i(E_0) \frac{1 - e^{-\rho T(\mu(E_0) \csc \psi_1 + \mu_i(E_i) \csc \psi_2)}}{\mu(E_0) \csc \psi_1 + \mu_i(E_i) \csc \psi_2} I_0(E_0) dE_0 \quad (2.22)$$

donde $\varepsilon(E_i)$ es la eficiencia intrínseca del detector para la energía E_i ; $E_{c,i}$, es la energía crítica de absorción del elemento i ; E_{max} es la energía máxima de excitación del espectro; ρ , es la densidad de la muestra; ψ_i son los ángulos efectivos de incidencia y salida; $\mu_i(E_i)$ son los coeficientes másicos de atenuación total para las energías E_i ; $I_0(E_0)dE_0$ es el número de fotones incidentes por segundo por estereorradián en el intervalo de energía $(E_0, E_0 + dE_0)$; y con α_i dada por:

$$\alpha_i(E_0) = W_i \tau'_i(E_0) \omega_i p_i \left(1 - \frac{1}{j_i}\right) \quad (2.23)$$

con W_i , la fracción de peso del i – ésimo elemento; $\tau'_i(E_0)$, el coeficiente másico de absorción del efecto fotoeléctrico del i – ésimo elemento para la energía E_0 ; ω_i , es el rendimiento de la fluorescencia; p_i es la probabilidad de transición y j_i es la razón de salto en los límites de absorción fotoeléctrica.

* Para analizar con detalle el rendimiento de la fluorescencia de rayos X, véase 40.

[†] El efecto de incremento consiste en una excitación extra del elemento en cuestión debido a la radiación característica del elemento(s) presente en el ánodo.

F. Fluorescencia de Rayos X como técnica de análisis

Como ya se ha puesto de manifiesto, la técnica de FRX ha sido ampliamente estudiada y se han realizado numerosas aproximaciones sobre su comportamiento que se ajustan correctamente a los análisis experimentales, todo ello posibilita el análisis elemental cualitativo y cuantitativo de materiales. Debido a sus limitantes en la excitación de elementos ligeros, esta técnica permite el estudio de todos los elementos con número atómico entre 11 y 92; es decir, ideal para el estudio de materiales inorgánicos (como metales y minerales) pero es deficiente para el examinar materiales compuestos por elementos ligeros como son aquellos de origen orgánico (C, H, O, N, P, S). Cualitativamente este tipo de estudio tiene una elevada sensibilidad ($\mu\text{g/g}$), y permite distinguir elementos presentes en una mezcla en proporciones de pocas partes por millón. Los análisis cuantitativos resultan, sin embargo, menos precisos y más laboriosos. Por tanto, la fluorescencia de rayos X es una espectroscopia atómica que permite afrontar a la perfección cualquier exploración elemental de minerales de cualquier naturaleza. Estos exámenes servirán a su vez para realizar una agrupación de concentraciones y elementos similares en una muestra, para así determinar el tipo de material y la procedencia mediante análisis estadísticos.

Capítulo 3. Espectroscopia molecular y estructural

Las espectroscopias molecular y estructural son técnicas dedicadas al estudio de la interacción de las moléculas con la radiación electromagnética, utilizando para ello los procesos conocidos de absorción, emisión y dispersión de la radiación. La radiación utilizada va del intervalo que comprende del ultravioleta a las microondas, provocando espectros rotacionales, vibracionales o electrónicos. El análisis molecular resulta más complicado que el estudio atómico debido a que están implicadas muchas más variables; pese a ello, existe una base de datos que, si bien no es completa, permite identificación certera de muchas especies moleculares. Así, técnicas como la espectroscopia Raman o la espectroscopia infrarroja, que se cuentan como una mezcla de ambos sistemas, permiten, en la actualidad, caracterizar directamente e identificar moléculas, compuestos o sólidos cristalinos con la ventaja de que no requieren de ningún tipo de muestreo.

3.1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

El objeto de estudio en la espectroscopia molecular y estructural es la absorción, emisión o dispersión de radiación a causa de los cambios cuantizados de la energía en los orbitales moleculares del analito. Estas transiciones vienen dadas por el paso de un nivel cuántico bajo en energía a otro superior (absorción) o viceversa (emisión), o bien, mediante variaciones en la radiación dispersada. Sea cual sea el proceso que se lleve a cabo, permitirá determinar una gran parte de los componentes de la molécula, caracterizando con ello a toda la estructura.

3.1.1 Estructura molecular

Una molécula es un conjunto finito de átomos unidos entre sí mediante enlaces químicos; siendo la unidad menor de un compuesto que puede existir manteniendo sus propiedades químicas. Existen varios tipos de enlaces químicos, cada uno de ellos determina el tipo de unión entre los átomos y una geometría molecular. Los cambios cuánticos en las energías implicadas en los enlaces moleculares son las que permiten identificar una estructura pues la interacción de la radiación es única para cada especie química.

A. Enlaces químicos

Para definir cómo es que se genera una estructura molecular, es necesario a su vez comprender qué son y cómo se crean los enlaces químicos (Fig. 3.1). Un enlace químico se define como la unión de átomos, formándose si la disposición resultante de los núcleos y de los electrones tiene una energía menor que la energía total de los átomos separados. Si esta configuración puede lograrse mediante la transferencia completa de electrones se forman iones y el compuesto permanece unido por las atracciones electrostáticas entre éstos (enlace iónico). Si la energía menor se logra compartiendo electrones, entonces los átomos se unen mediante un enlace covalente y forman moléculas individuales. O bien, el enlace químico se logra mediante la unión de un gran número de cationes capturados por un mar de electrones (enlace metálico) [43].

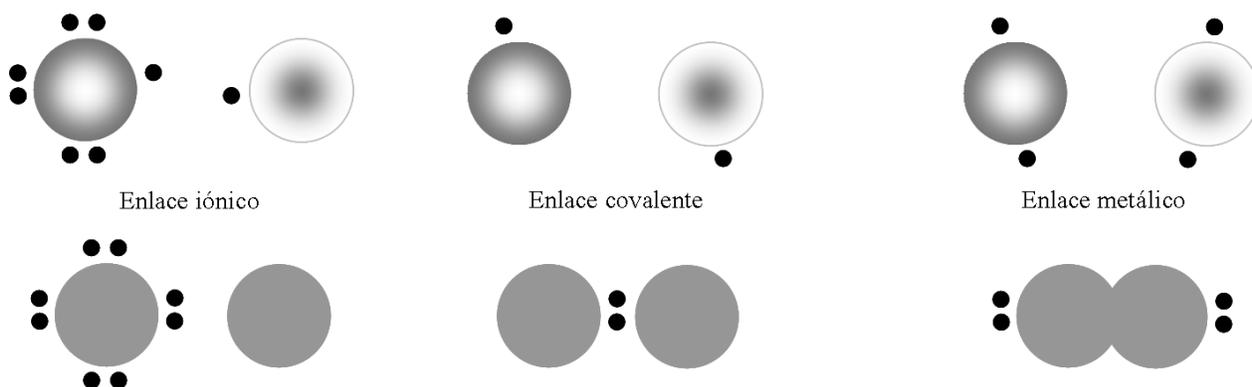


Fig. 3.1 Diagrama de los distintos tipos de enlace. Los círculos grandes representan a los núcleos y los círculos pequeños negros a los electrones de valencia.

En los sólidos cristalinos no puede identificarse moléculas individuales pues todo cristal, formado por aniones y cationes, es en sí mismo una molécula gigantesca. Asimismo, los enlaces metálicos forman aleaciones, más o menos complicadas, que producen sólidos metálicos en los que tampoco pueden identificarse moléculas individualizadas [44].

Cada tipo de enlaces determina la estructura molecular, es decir, determina la disposición tridimensional de los átomos de una molécula; afectando sus propiedades físicas y químicas. Esto debido a que cada enlace químico determinará la magnitud, dirección y sentido de la repulsión electrónica de los electrones a manera de que se adopte la configuración que implique la repulsión mínima, definiendo con ello su geometría [43].

El estudio de la distribución geométrica de los pares electrónicos que rodean al átomo central en términos de la repulsión electrostática entre dichos pares se conoce como modelo de la repulsión de los pares electrónicos de la capa de valencia (RPECV), la cual predice la geometría de las moléculas o iones de manera sistemática.

Momento dipolar

El momento dipolar representa una medida cuantitativa de la polaridad de un enlace. La ecuación que describe al momento dipolar (μ) es el producto de la carga (Q) y la distancia (r) entre las cargas:

$$\mu = Q \times r \quad (3.1)$$

En concordancia con ello, una molécula diatómica de elementos diferentes tienen momento dipolar y su enlace es polar*. Las moléculas con los mismos elementos son moléculas no polares† y no presentan momento dipolar. Esto es debido a que, para mantener la neutralidad eléctrica, es necesario que las cargas de ambos extremos de una molécula diatómica tengan signo opuesto y sean iguales en magnitud.

* Los enlaces polares se refieren a una unión en la cual los electrones pasan más tiempo en la vecindad de un átomo que del otro.

† Los enlaces no polares son aquellos en los que los electrones comparten de forma equitativa a los electrones.

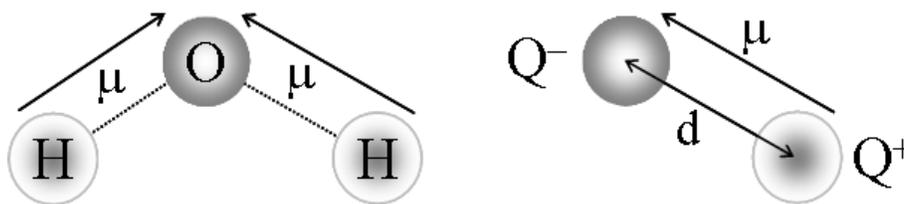


Fig. 3.2 Diagrama del momento bipolar de una molécula de agua.

En el caso de moléculas poliatómicas, el momento dipolar está determinado por la polaridad de sus enlaces así como por su geometría; siendo el momento dipolar la resultante de los momentos dipolares individuales de los enlaces polares. Pese a ello, la presencia de enlaces polares no necesariamente implica que la molécula presente un momento dipolar. Esta propiedad es de gran utilidad para distinguir entre aquellas moléculas que tienen la misma fórmula y estructuras diferentes [43].

B. Orbitales moleculares

Una vez comprendido el enlace molecular, es necesario describir a los orbitales moleculares. Hoy en día, se han utilizado con éxito dos teorías mecánico – cuánticas que explican la formación de enlaces y la estructura electrónica de las moléculas.

Una de estas teorías es la teoría del enlace de valencia (EV), en ella se supone que los electrones de la molécula ocupan orbitales atómicos de los átomos individuales conservando la imagen de ellos en la formación del enlace. La otra teoría propone la formación de orbitales moleculares a partir de los orbitales atómicos y es conocida como la teoría de los orbitales moleculares (OM). Ambas contribuyen a la comprensión de muchas de las propiedades moleculares que se observan, aunque ninguna de las dos explica perfectamente todos los aspectos del enlace.

La teoría del enlace de valencia indica que una molécula estable se forma a partir de reacción de los átomos, cuando la energía potencial del sistema ha disminuido al mínimo. La teoría EV explica los cambios en la energía potencial a medida que cambia la distancia entre los átomos que reaccionan.

Para explicar la mezcla de los orbitales atómicos en un átomo, la teoría EV establece orbitales híbridos, los cuales son orbitales atómicos que se obtienen cuando dos o más orbitales no equivalentes del mismo átomo se combinan preparándose para la formación del enlace. Matemáticamente, los orbitales híbridos son una combinación lineal de las ecuaciones de onda de los orbitales individuales de sus componentes.

El magnetismo y otras propiedades moleculares se explican mejor con la teoría OM; según la cual, el enlace se describe en términos de los orbitales moleculares que son el resultado de la interacción de los orbitales atómicos que se enlazan y están relacionados con la molécula entera [43].

La teoría OM establece que el solapamiento de los orbitales conduce a la formación de un orbital molecular de enlace y otro orbital molecular de antienlace. Considerando que los electrones tienen propiedades ondulatorias, la formación de enlaces moleculares de enlace se puede describir como una interferencia constructiva donde el aumento de amplitud es análogo al aumento de la densidad electrónica entre los núcleos. De manera similar, la formación de enlaces moleculares de antienlace corresponde a una interferencia destructiva y en ella la densidad electrónica disminuye hasta cero entre los núcleos.

En esta teoría se clasifican tres tipos de enlace (Fig. 3.3): orbitales moleculares σ , en los cuales la densidad electrónica se concentra simétricamente alrededor de una línea entre los núcleos de los átomos que se enlazan; orbitales moleculares π , cuya densidad electrónica se concentra por arriba y por debajo de la línea imaginaria entre los dos núcleos que se enlazan; y orbitales moleculares deslocalizados, en los que, los electrones tienen libertad para moverse alrededor de toda la molécula o de un grupo de átomos.

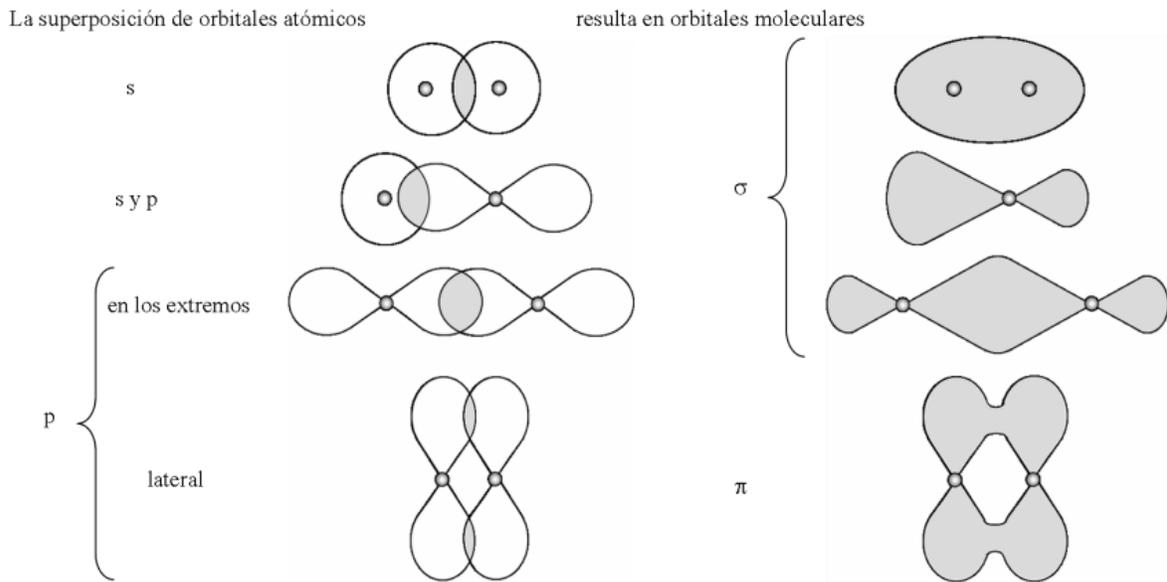


Fig. 3.3 Tipos de orbital molecular de acuerdo con el orbital atómico de procedencia.

3.1.2 Interacción de la radiación electromagnética con las moléculas

Una molécula con N átomos posee $3N$ grados de libertad, tres de ellos son de traslación, dos o tres son de rotación (dependiendo de si la molécula es lineal o no) y el resto son de vibración ($3N - 6$ ó $3N - 5$, para moléculas lineales). Ignorando las transiciones de traslación, la energía total de una molécula puede expresarse como la suma de las energías rotacionales, vibracionales y electrónicas, que son independientes entre sí.

La magnitud de estas energías sigue el orden $E_{rot} < E_{vib} \ll E_{elec}$, y la magnitud relativa de los cambios de energía es proporcional de la siguiente forma $\Delta E_{rot} \cdot 10^6 \cong \Delta E_{vib} \cdot 10^3 \cong \Delta E_{elec}$ [14]. Cada una de estas energías genera un tránsito cuantizado distinto, siendo éste descrito por la ecuación 2.7.

Las transiciones rotacionales, como su nombre lo indica, son producidas por los cambios de rotación de las moléculas o grupos moleculares y sólo se presentan en moléculas con momento dipolar permanente. La separación entre los niveles de rotación es del rango de las microondas y genera espectros formados por grupos de líneas.

Las moléculas lineales sólo tienen dos maneras de girar y las dos rotaciones son las mismas, salvo que los ejes de rotación varían 90° . Los niveles de energía de los movimientos de rotación pura en este tipo de moléculas se encuentran cuantizados y están dados, en un buen grado de aproximación, por la expresión de la energía de un rotor rígido tridimensional. Por su parte, las moléculas no lineales pueden girar en tres direcciones independientes, mutuamente perpendiculares.

Las transiciones electrónicas son debidas a que, en los enlaces químicos, las moléculas poseen electrones que, generalmente, se encuentran en su nivel más bajo de energía y que al absorber energía pueden pasar a otros niveles de energía más elevada. La distancia entre estos niveles es del orden de la radiación visible o ultravioleta, y, en general, los cambios entre ellos presentan espectros de bandas anchas*.

Los cambios en los niveles vibracionales son derivados de la interacción de la radiación y los modos vibracionales de las moléculas o cristales y sólo se dan en aquellos casos en que se produce un cambio del momento dipolar de la molécula. El espacio entre niveles vibracionales se encuentra en el intervalo del infrarrojo y los espectros obtenidos por las transiciones entre ellos son bandas sin estructura definida.

Las transiciones vibracionales también están cuantizadas y pueden distinguirse dos categorías básicas: de tensión y de flexión. Las vibraciones de tensión suponen un cambio en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace. Las vibraciones de flexión se caracterizan por un cambio en el ángulo entre los enlaces y pueden ser de tijereo, balanceo, aleteo \forall torsión (Fig. 3.4).

Para provocar una transición, sin importar de qué naturaleza sea, es necesario que exista un mecanismo físico que convierta la energía electromagnética en energía de rotación, vibración, etc. Esto se consigue por interacción entre el campo electromagnético de la radiación y las cargas eléctricas de la molécula, que, normalmente, son equivalentes a un dipolo eléctrico. A causa de ello, el momento dipolar de la molécula debe ser distinto de cero ya que debe orientarse en la dirección del campo eléctrico de la radiación, de otra manera la transición será nula.

* La teoría detallada de estas transiciones se describe en el capítulo anterior.

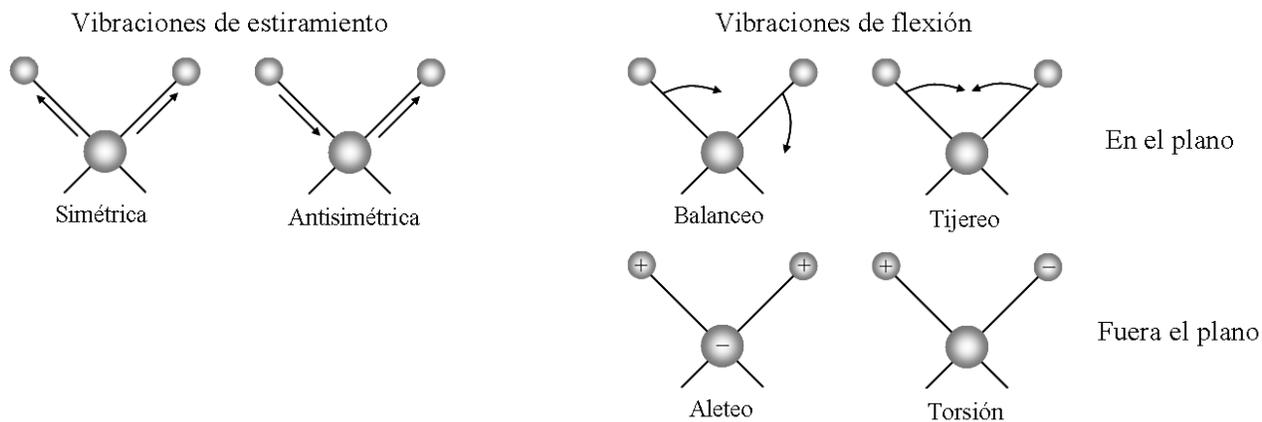


Fig. 3.4 Modos de vibración

Finalmente, es necesario distinguir entre las radiaciones prohibidas y permitidas, ya que la interacción radiación – materia sólo puede ocurrir bajo ciertas condiciones. De manera general, el cálculo de las probabilidades permite enunciar ciertas reglas de selección para las transiciones permitidas que, en el caso de la absorción, son aquéllas en las que el estado electrónico, vibracional y rotacional cambia ± 1 .

A. Modelo mecánico – cuántico de las transiciones vibracionales [13, 45]

Las transiciones que atañen a las espectroscopias descritas en el presente trabajo son las transiciones vibracionales. Para comprender las vibraciones moleculares se consideran primero las vibraciones aisladas representadas por el modelo clásico de oscilador armónico simple, con la finalidad de aproximar las características de una vibración de tensión entre dos átomos.

Entonces, si primero se piensa que se tiene una masa (átomo) unida a un resorte (enlace) con un desplazamiento “y” de su posición de equilibrio (vibración de tensión), de acuerdo con la ley de Hooke, al aplicar una fuerza a lo largo del eje del resorte, la fuerza restauradora F es proporcional al desplazamiento como:

$$F = -ky \tag{3.2}$$

con k , la constante de elasticidad.

Al extender o comprimir el resorte, la variación de energía potencial (dE) del sistema es proporcional al trabajo requerido para desplazar la masa de y a $y + dy$, es decir:

$$dE = -Fdy \quad (3.3)$$

Ecuación que al resolverse describe a la energía potencial como:

$$E = \frac{1}{2}ky^2 \quad (3.4)$$

Del análisis clásico de la ecuación 3.2, se obtiene además que la función de desplazamiento debe expresarse como:

$$y = A \cos 2\pi\nu_m t \quad (3.5)$$

con A , la amplitud máxima de movimiento, y ν_m la frecuencia natural de vibración, dada por:

$$\nu_m = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (3.6)$$

A partir de estas ecuaciones se deducen las ecuaciones de la mecánica cuántica, determinando con ello la naturaleza cuantizada de las energías vibracionales de las moléculas. De este análisis, las soluciones a las ecuaciones de onda para las energías potenciales tienen la siguiente forma:

$$E = \left(\nu + \frac{1}{2}\right) \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \left(\nu + \frac{1}{2}\right) \nu_m \quad (3.7)$$

donde ν es el número cuántico vibracional ($\nu \geq 0$), y μ^* es la masa reducida de las moléculas involucradas en el enlace.

Acorde con esta descripción cuántica, los niveles vibracionales se encuentran igualmente espaciados y las transiciones que pueden ocurrir entre niveles adyacentes deben diferir una unidad (absorción, +1; emisión, -1). Desafortunadamente, si bien el comportamiento molecular puede ser predicho con gran exactitud por el oscilador armónico simple, en muchas ocasiones presenta un comportamiento de oscilador anarmónico – con espaciamientos irregulares entre niveles –, o, espectroscópicamente, se observa la combinación de más de una banda, por lo que $\Delta\nu > 1$.

De la ecuación 3.6, se obtiene la frecuencia de la radiación ν que produce el cambio entre el estado base y el primer estado excitado es idéntica a la frecuencia de vibración clásica del enlace ν_m , entonces $\nu = \nu_m$. Con lo que, si se desea expresar la radiación en número de onda se tiene que:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (3.8)$$

En último lugar, esta ecuación permite calcular el número de onda de los picos de absorción o emisión fundamental de una molécula específica.

3.1.3 Tipos de interacción

Una molécula sólo puede absorber o emitir radiación cuando la energía del fotón incidente es igual a la diferencia entre el estado de la molécula y un estado mayor de energía. En los procesos de absorción de la radiación por una entidad molecular la interacción se producen entre la radiación incidente y moléculas, generalmente, en su estado base; mientras que en los procesos de emisión se genera radiación por parte de moléculas en estados excitados.

* La masa reducida está descrita por: $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ y su definición permite resolver el problema de dos cuerpos como si fuese uno.

Ambos procesos de interacción fueron descritos previamente para especies atómicas y debido a que el tratamiento para especies moleculares es muy similar, no se ahondará más en estas interacciones. Sin embargo, existen otros tipos de interacciones entre la materia y la radiación que son de interés para la espectroscopia molecular pues también generan tránsitos espectroscópicos; entre ellos se encuentra la reflexión y la dispersión de radiación incidente. La primera justifica el fenómeno presente en la espectroscopia Raman mientras que la segunda permite explicar el tipo de espectroscopia infrarroja utilizada en este trabajo.

A. Reflexión, transmisión y dispersión de la luz

Al viajar a través de un medio la luz es devuelta al mismo medio del que procede después de perder parte de su energía. La pérdida de energía corresponde a la luz absorbida por el material, mientras que la luz devuelta determina el fenómeno de reflexión de la luz.

Si una superficie es suficientemente lisa o está pulida, la pérdida de energía es mínima y el comportamiento corpuscular de la luz provoca que se comporte como una esfera perfectamente elástica. En este caso, considerando una línea perpendicular a la superficie de incidencia, el ángulo de incidencia y el ángulo de reflexión son iguales y ambos pertenecen al mismo plano (reflexión especular). Si, por otra parte, la superficie es rugosa, la luz incidente se refleja en muchas direcciones con una conducta inelástica (reflexión difusa).

En ocasiones, la naturaleza de la materia en la que incide la luz la deja pasar a través (transmisión). La transmisión de la radiación a través de la materia puede representarse como una retención momentánea de la energía radiante por los átomos, iones o moléculas, seguida de una reemisión de la radiación en todas las direcciones cuando las partículas vuelven a su estado inicial [13].

Para estructuras atómicas o moleculares pequeñas con respecto a la longitud de onda incidente, la mayor parte de la radiación reemitida se elimina por la interferencia destructiva; aunque existe una mínima porción que se desplaza en la dirección inicial del haz, haciendo parecer que la trayectoria del

haz permanece intacta. Sin embargo, una fracción de la radiación se transmite en todas direcciones a partir de la trayectoria inicial (dispersión).

La intensidad de la radiación dispersada aumenta con el tamaño de la partícula y existen dos tipos de dispersión: Rayleigh y Raman. La dispersión Rayleigh es debida a la dispersión molecular de dimensiones menores que la longitud de onda de la radiación incidente. La dispersión Raman es aquella en la cual parte de la radiación dispersada sufre cambios cuantizados de frecuencia como resultado de transiciones entre niveles de energía vibracionales de una molécula producto del proceso de polarización.

En términos del dipolo eléctrico, la dispersión se define como una emisión secundaria causada por el dipolo inducido en la molécula en su interacción con la radiación electromagnética. Dependiendo de la naturaleza de los átomos y del enlace químico, el campo eléctrico oscilante de la radiación (E) induce un momento dipolar (P) en la molécula, aprovechando que las nubes electrónicas se polarizan* a ángulos variables. Entonces, la magnitud del momento dipolar (P) es directamente proporcional al campo eléctrico incidente (E) y a la polarizabilidad†:

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu t) + \frac{1}{2} \Delta\alpha E_0 [\cos 2\pi(\nu + \nu_v)t + \cos 2\pi(\nu - \nu_v)t] \quad (3.9) [45]$$

con ν , la frecuencia de la radiación incidente, el campo eléctrico dado por $E = E_0 \cos(2\pi\nu t)$ y la polarizabilidad descrita como el cambio en la función de la frecuencia de vibración, es decir, $\alpha = \alpha_0 + \Delta\alpha \cos(2\pi\nu t)$, donde α_0 es la polarizabilidad en la posición de equilibrio, $\Delta\alpha$ es la variación máxima de polarizabilidad y ν_v es la frecuencia vibracional. El primer término de la ecuación anterior corresponde a la dispersión elástica de la luz (Rayleigh) pues la frecuencia dispersada es la misma que

* En este caso, se habla de polarización eléctrica molecular en la cual la interacción con el campo eléctrico provoca que las moléculas se comporten como dipolos eléctricos variando su momento dipolar, ya sea reorientando los polos o por el cambio en las distancias entre los centros de gravedad de las cargas opuestas del dipolo [46].

† La polarizabilidad de una molécula es una tendencia relativa de la nube electrónica de un átomo o molécula, o de cualquier otro tipo de distribución de cargas, a ser distorsionada de su forma normal por un campo eléctrico externo.

la frecuencia incidente; la segunda parte se refiere a la interacción inelástica de la molécula con la luz (dispersión Raman).

En último lugar, las leyes del electromagnetismo clásico establecen que un dipolo oscilante irradia a la misma frecuencia de oscilación en todas las direcciones, excepto a lo largo del eje del dipolo; por lo que la energía total irradiada está dada por:

$$I = \frac{16}{3} \frac{(\pi\nu)^4}{c^3} \alpha^2 E^2 = \frac{16}{3} \frac{(\pi\nu)^4}{c^3} P^2 \quad (3.10) [45]$$

Con esta ecuación, queda de manifiesto que un fenómeno será más o menos favorable dependiendo de la frecuencia de la radiación incidente.

B. Leyes de Beer – Lambert – Bouguer

Los espectros de absorción, emisión y reflexión de especies moleculares se pueden explicar asumiendo que todos son el resultado de los distintos cambios energéticos producidos en las transiciones en las moléculas de unos estados de energía vibracionales y rotacionales a otros. La ley de Beer – Lambert – Bouguer determina la intensidad de la absorción y con ello proporciona información relativa al resto de los procesos de interacción.

La ley de Beer – Lambert – Bouguer [47] establece que la proporción de radiación absorbida por un medio es independiente de la intensidad (I) de la luz incidente y cada capa sucesiva del medio (dl) absorbe igual fracción de luz incidente:

$$\frac{dI}{I} = -\alpha dl \quad (3.11)$$

con α el coeficiente característico de absorción. Si I_0 es la intensidad de la luz incidente e I la intensidad de la luz que atraviesa el medio, se tiene que:

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (3.12)$$

Para predecir el efecto de la concentración de un sistema sobre la fracción de radiación que éste absorbe, se determinó que la probabilidad de tal interacción es directamente proporcional al número de moléculas absorbentes a través de las cuales la luz pasa. En una mezcla, si la sustancia absorbente de concentración c , la absorción será proporcional a:

$$\ln\left(\frac{I_0}{I}\right) = -\alpha l c \quad (3.13)$$

Si se transforma el logaritmo neperiano en logaritmo decimal, la expresión anterior determina la absorbancia (A) característica de un material:

$$A = -\frac{\ln\left(\frac{I_0}{I}\right)}{2.303} = \frac{\alpha l c}{2.303} = \epsilon l c \quad (3.14)$$

donde ϵ es el coeficiente de absorción molar que, para una molécula concreta, varía con la longitud de onda. Esta ley puede aplicarse a mezclas de diferentes tipos de moléculas absorbentes, pues, siempre que su absorción se produzca de manera independiente.

En sus diferentes versiones, esta ley establece que la intensidad de la radiación transmitida a través de una muestra decrece exponencialmente con el espesor de la capa; siendo la principal ventaja de utilizar la absorbancia que la relación es lineal, aunque la concentración es una función exponencial de la señal medida.

3.2 TÉCNICAS DE ESPECTROSCOPIA MOLECULAR Y ESTRUCTURAL

Al incidir una molécula con radiaciones electromagnéticas, se obtiene un espectro característico de los movimientos nucleares y electrónicos de la misma. Este espectro permitirá determinar ciertos aspectos de la geometría molecular (longitud de los enlaces) y los estados energéticos de los cuales se obtienen finalmente las fuerzas de enlace.

Los espectros moleculares pueden ser de tres tipos: rotacional, vibracional y electrónico. Por lo general, aquello que se observa experimentalmente es una mezcla de al menos dos de ellos pues las energías que los generan se traslapan en ciertos intervalos. En cualquier caso, estos cambios cuantizados en la energía proveen herramientas útiles para generar técnicas analíticas no destructivas que contribuyen a la caracterización de materiales.

Los espectros vibracionales – electrónicos se consiguen por efecto Raman a partir de radiación electromagnética en el rango visible o del infrarrojo cercano, obteniendo información molecular mediante el proceso de dispersión. Por su parte, los espectros rotacionales – vibracionales se logran por la interacción de la radiación electromagnética infrarroja y los modos vibracionales – rotacionales característicos de cada estructura.

Estas dos técnicas permiten entonces caracterizar una especie molecular y si bien podría pensarse que estas técnicas compiten entre sí, en realidad se complementan pues una proporciona datos que la otra no y viceversa; permitiendo con ello obtener la impresión específica de las componentes de un material.

3.2.1 Espectroscopia Raman

El fenómeno conocido como efecto Raman debe su nombre al físico hindú C. V. Raman quien, en 1928, lo descubrió y describió tras varios estudios inspirados en los trabajos previos de J. W. Strutt sobre la dispersión de la luz (dispersión Rayleigh). La espectroscopia Raman, basada en el mencionado efecto Raman, es una técnica de alta resolución que en poco tiempo suministra información química y estructural de casi cualquier compuesto; permitiendo su identificación al realizar un perfil gráfico que es característico del material analizado e independiente de la frecuencia de la luz incidente, y representa la intensidad óptica dispersada en función del número de onda al que se produce.

La espectroscopia Raman posee múltiples ventajas entre las cuales se cuenta que no requiere preparación ni contacto con el analito, permite el análisis de muestras en distintos estados de agregación u opacidad, además de poseer un amplio rango de trabajo, alta resolución y rapidez. Aunque

también existen varios factores que obstaculizan la toma de medidas como la luminiscencia, la opacidad del material para la radiación de excitación y la fluorescencia. El uso de esta espectroscopia como técnica analítica se vio favorecido por la invención del láser, ya que éste resulta ser la fuente idónea de excitación Raman por sus propiedades de intensidad, coherencia, monocromaticidad y elevada direccionalidad.

A. Modelo de transferencia de energía

La exploración con espectroscopia Raman se basa en hacer incidir un haz de luz monocromática, generalmente en el intervalo de luz visible o infrarroja*, sobre una muestra cuyas características moleculares se desconocen con la finalidad de estudiar la dispersión de la luz por el material. Si la dispersión es inelástica, se tiene una distorsión momentánea de los electrones distribuidos alrededor del enlace de la molécula (polarización); seguida por una relajación y reemisión de la radiación cuando el enlace vuelve a su estado normal.

Antes de que la radiación interactúe con el sistema molecular, la radiación incidente tiene n fotones, cada uno de ellos con energía $h\nu_0$, y la molécula se encuentra en un estado inicial i con energía E_i . La interacción de la radiación con la molécula conduce a la aniquilación de un fotón de energía $h\nu_0$ y la creación de un fotón de energía $h\nu_s$; entonces la radiación contiene $(n - 1)$ fotones con energía $h\nu_0$ y un nuevo fotón $h\nu_s$, y la molécula transita al estado f con energía E_f .

La radiación incidente tiene como objetivo perturbar a la molécula y abrir la posibilidad de una transición, por lo que puede o no generar tránsitos espectroscópicos. Dado que las oscilaciones entre niveles se realizan a frecuencias bien definidas en función de las masas de las partículas que

* Las características particulares de la luz infrarroja se realizarán en la sección 3.2.2 mientras que la descripción de la región visible del espectro electromagnético se dejará para el siguiente capítulo.

intervienen y del comportamiento dinámico de los enlaces existentes, les corresponde un valor determinado de energía molecular, por lo cual, es necesario que la energía $h\nu_0$ sea mayor que la diferencia de energía entre dos niveles rotacionales, vibracionales o electrónico.

La variación energética debida a la excitación espectral por efecto Raman no es un proceso cuantizado, razón por la cual, en función de la frecuencia de la radiación de la fuente, la energía de la molécula puede tomar cualquiera de los infinitos valores entre un estado y otro (*estados virtuales*) que no respetan las leyes de conservación de la energía.

Comúnmente, el fenómeno más probable en la interacción de los fotones con las moléculas es la transferencia de energía a moléculas en un estado específico y la reemisión al retornar a dicho estado (Fig. 3.5). Eso significa que la radiación dispersada mantiene la misma frecuencia que la radiación incidente ($\nu_s = \nu_0$), por lo que no existe tránsito en los estados de la molécula ($f = i$) y no se posee información sobre la composición de la muestra analizada (dispersión Rayleigh).

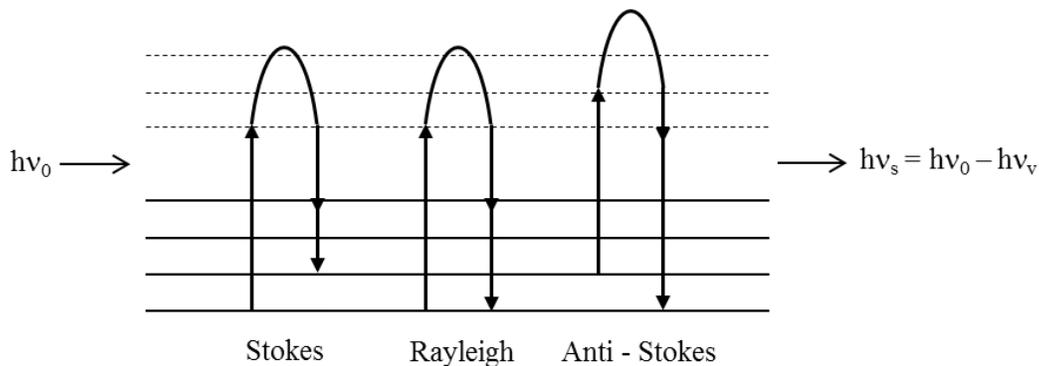


Fig. 3.5 Diagrama energético en el que las líneas horizontales representan distintos estados vibracionales reales o virtuales (líneas punteadas), y en el que se muestran transiciones entre estados energéticos para las distintas interacciones de dispersión Raman.

En contraposición, la dispersión Raman sí presentan transitos en los estados de la molécula ($f \neq i$) y, de acuerdo con la segunda parte de la ecuación 3.8, las frecuencias pueden ser mayores o

menores que la frecuencia de excitación ($\nu_s = \nu_0 \pm \nu_m$)*. Si la frecuencia es mayor que la frecuencia incidente ($\nu_s = \nu_0 + \nu_m$) y el tránsito es entre un estado de energía menor a otro de mayor energía ($E_f > E_i$), se denominan transiciones Stokes. Si, por otra parte, la transición es de mayor a menor energía ($E_f < E_i$) y la frecuencia es menor ($\nu_s = \nu_0 - \nu_m$) que la frecuencia incidente, la transición se designan anti – Stokes†.

También de la ecuación 3.8 se advierte que las bandas de Raman de una vibración particular dependen del cambio de la polarizabilidad en función de la distancia. Mientras que la intensidad de la dispersión Raman estará dada por la ecuación 3.9, siendo proporcional a la cuarta potencia de la frecuencia ($\nu_0 \pm \nu_m$)⁴, definiendo el signo el tipo de dispersión Raman obtenida.

Una alternativa útil al tratamiento anterior es considerar que la radiación electromagnética incidente posee una frecuencia circular ω_0 . Cuando la molécula no está vibrando, la polarizabilidad molecular α es independiente del tiempo y el dipolo eléctrico p posee la misma frecuencia circular que la radiación incidente (dispersión Rayleigh). Sin embargo, si la molécula está vibrando, con una frecuencia circular ω_M la polarizabilidad adquiere una parte que depende del tiempo; como resultado, el dipolo eléctrico inducido adquiere componentes de frecuencia circular $\omega_0 \pm \omega_M$ que generan radiación con frecuencia $\omega_0 \pm \omega_M$. Así, el acoplamiento necesario entre los movimientos nucleares y el campo electrónico está dado por éstos últimos, cuyo reordenamiento con el movimiento nuclear impone una variación armónica en la polarizabilidad [48].

La información anterior representa el contenido de número de onda de la radiación dispersada, no da información sobre la naturaleza de la interacción entre la radiación incidente y una molécula, o los factores que determinan las transiciones moleculares que pueden participar en la dispersión Raman.

* La frecuencia ν_m está asociada con las distintas transiciones entre niveles de energía rotacionales, vibracionales y electrónicos.

† Esta denominación se usa debido a que, según la ley de Stokes, el número de onda de una radiación fluorescente es siempre menor o, a lo más, igual que el de la radiación de excitación. Las transiciones tipo Stokes respetan este principio, mientras que las tipo anti – Stokes no. A temperatura ambiente y según la ley de distribución de energía de Maxwell – Boltzman, la mayoría de las moléculas tienen una probabilidad mayor de presentar las transiciones tipo Stokes, ya que se encuentran en el estado vibracional de menor energía.

B. Ruido en la espectroscopia Raman

En la adquisición de señales, la captación de ruido de fondo es siempre inevitable. En el caso de la espectroscopia Raman, los ruidos más habituales son: el ruido shot, el ruido generado por la muestra, el ruido generado por la instrumentación, el ruido computacional y el ruido generado por fuentes externas. De ellos, los más habituales son el ruido shot, resultado de la naturaleza aleatoria de la luz; el ruido por fuentes externas generalmente es causado por alguna fuente de luz externa que contamina la señal; y el ruido generado por la muestra que incluye emisiones ópticas no deseadas y generadas por la misma muestra como es el caso de la fluorescencia. Este último encierra también los cambios de intensidad debidos a la concentración y el ruido a causa de la heterogeneidad de la muestra. El ruido computacional se debe a la digitalización de la señal y el ruido causado por la instrumentación depende del tipo de arreglo utilizado; éste incluye el ruido térmico, el ruido de lectura y la dependencia de la eficiencia del detector con la longitud de onda.

Dado que la identificación por espectroscopia Raman requiere de una localización precisa de la posición de las bandas características de cada compuesto, la identificación y minimización – en la medida de lo posible – de estos ruidos permitirá una mayor eficiencia de dicha técnica.

3.2.2 Espectroscopia de reflexión en el infrarrojo

A la región del infrarrojo del espectro le corresponden a longitudes de onda de 0.78 a 1 000 μm . Por cuestiones prácticas, este intervalo del espectro se divide en tres regiones: infrarrojo cercano (0.78 a 2.5 μm), medio (2.5 a 50 μm) y lejano (50 a 1 000 μm). Las técnicas y las aplicaciones de los métodos basados en cada una de las tres regiones del espectro infrarrojo difieren considerablemente. Los estudios en el rango del infrarrojo cercano han sido más comunes y están mucho mejor cimentados, siendo sus aplicaciones más importantes el proceso de control y análisis de materiales industriales y agrícolas. El uso de la región del infrarrojo medio y lejano, en el pasado, se vio limitado a consecuencia de dificultades experimentales e instrumentales, sin embargo, el desarrollo de instrumentos del tipo de transformada de Fourier ha incrementado su utilidad. De estas dos regiones, el infrarrojo lejano se ha usado en el estudio de compuesto orgánico – metálicos e inorgánicos (átomos pesados, enlaces débiles) mientras que la más explotada ha sido la región del infrarrojo medio que

ahora se utiliza en el análisis cuantitativo de muestras compleja y tiene aplicaciones en los estudios microscópicos de superficies, análisis de sólidos mediante reflectancia total atenuada y difusa, medidas fotoacústicas y otras.

A. Radiación infrarroja

La región infrarroja del espectro electromagnético está del lado del extremo de baja frecuencia, o de longitud de onda larga. Su existencia fue descubierta en 1800 por W. Herschel mediante los efectos térmicos de la misma y posteriormente G. Kirchhoff, W. Wien y J. Stephan estudiaron de forma experimental sus leyes y propiedades.

La radiación infrarroja es radiación térmica producida por los cuerpos calientes como consecuencia de las variaciones en los estados de energía de electrones orbitales en los átomos o en los estados vibracionales y rotacionales de los estados moleculares. Cualquier objeto que tenga una temperatura superior al cero absoluto – incluyendo a aquellos que no tienen la temperatura suficiente para irradiar en el espectro visible -, emite la mayoría de su energía en este intervalo; esto debido a que tanto átomos como moléculas se encuentran constantemente, en mayor o menor medida, en vibración.

La intensidad y frecuencia de la radiación infrarroja emitida por un cuerpo caliente son proporcionales a la temperatura de éste, mientras que la longitud de onda es inversamente proporcional a esta (*ley de Wien*) [49].

La principal fuente natural de radiación infrarroja es el Sol y, como ya se mencionó, todos los cuerpos calientes emiten esta radiación. En su uso para la identificación se puede utilizar esta radiación emitida como método de inspección, aunque también se han generado fuentes artificiales de producción de radiación infrarroja con la finalidad de excitar los modos de vibración de las componentes de un analito para obtener un espectro característico de ellos.

Las fuentes artificiales de infrarrojo son de dos tipos: emisores luminosos y no luminosos. Los emisores luminosos son lámparas constituidas por filamentos de tungsteno o carbono dispuestos en una ampolla de cristal que contiene gas inerte a baja presión, con un reflector para mejorar la

direccionalidad del haz. Este filamento se calienta hasta temperaturas de 1 900 °C y emite gran cantidad radiación en el infrarrojo cercano (entre 0.76 y 1.5 μm), además de abundante luz visible.

Los emisores no luminosos consisten en resistencias eléctricas dispuestas, generalmente, en espiral, sobre una superficie refractaria cerámica o, menos frecuentemente, en forma de varillas o barras de resistencia rodeadas de una superficie reflectante. Estas fuentes emiten gran cantidad de fotones de infrarrojo, entre los 1.5 y 12.5 μm , aunque también emiten cierta cantidad en el infrarrojo cercano [50]. Entre estas fuentes se encuentra el emisor de Nernst y fuente Globar.

La radiación infrarroja es, en general, fácilmente absorbida aunque existen sustancias que son transparentes a ésta. Si bien no es observable, se puede percibir en forma de calor por lo que puede detectarse termométricamente; pese a ello, su aplicación práctica se pospuso hasta fines del siglo XIX ya que se presentaron varias dificultades para construir un detector adecuado de radiación infrarroja.

Los primeros espectros infrarrojos fueron obtenidos con W. Coblentz quien, en primera década del siglo XX, también descubrió que la absorción infrarroja sólo ocurre a frecuencias específicas, características del grupo atómico [45]. Con ello se determinó parte del potencial de la radiación infrarroja para sustentar una espectroscopia vibracional que permitiera identificar las estructuras químicas. En el desarrollo de esta espectroscopia, tres avances fueron altamente significativos: el descubrimiento del láser, el desarrollo de detectores tipo CCD y la introducción de la técnica de transformada de Fourier.

Los primeros dos facilitaron los sistemas de excitación y detección, mientras que el procedimiento de transformada de Fourier, basado en el interferómetro de Michelson y en el método matemático de Fourier, permite convertir la información obtenida en un espectro (interferograma).

B. Técnicas de reflexión en el infrarrojo [51, 13]

La espectroscopia IR puede ser utilizada para estudiar una amplia variedad de materiales y ha encontrado varias aplicaciones, particularmente en aquellos casos en los que los tratamientos utilizados

para la preparación de las muestras pueden resultar perjudiciales o simplemente impracticables. Los espectros de reflexión en el infrarrojo medio, aunque no son idénticos a los correspondientes espectros de absorción, en general, son de apariencia muy similar, proporcionan la misma información y pueden utilizarse tanto para el análisis cualitativo como cuantitativo.

La técnica de espectroscopia de reflexión utiliza el hecho de que si una superficie contiene una sustancia capaz de absorber radiación infrarroja, la intensidad relativa de la reflexión es menor en las longitudes de onda en las que no hay reflexión. Dentro de esta técnica existen variantes dependiendo del tipo de reflexión que se utilice (especular, difusa, interna y total atenuada); esto permite un análisis más completo de materiales con características ópticas distintas.

La reflectancia se define como la relación entre las intensidades de luz reflejada e incidente y, por tanto, las mediciones de reflectancia especular involucran la determinación de la intensidad de la reflexión directa de la radiación incidente sobre la superficie de la muestra o de algún sustrato reflector.

La reflexión especular es la más simple de las técnicas basadas en la reflexión. Sin embargo, las reflectancias absolutas son difíciles de medir y, en realidad, el objeto de interés son los cambios producidos por las variaciones que ocurren en la superficie de la misma muestra. En una medición experimental se determinan las variaciones de la intensidad de la luz reflejada manteniendo la intensidad de la luz incidente constante. Los datos experimentales se grafican en función de las variables de interés: tiempo, potencial, longitud de onda, etc.

Por otra parte, en términos más rigurosos, la energía total reflejada por una muestra, es la suma de la reflexión especular más la reflexión difusa (Fig. 3.6).

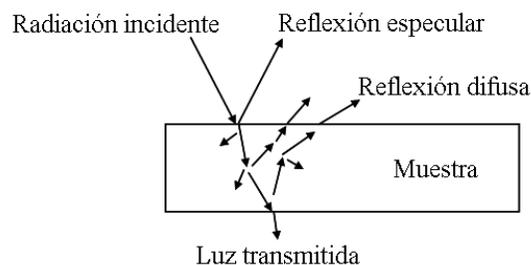


Fig. 3.6 Esquema de las radiaciones especular y difusa.

La reflexión difusa también es aprovechada por otra espectroscopia que lleva el mismo nombre, en ella el medio dispersante absorbe selectivamente algunas frecuencias de la radiación incidente que estarán atenuadas o no se encontrarán en la radiación dispersada. Pese a que la espectroscopia de reflectancia difusa se utiliza esencialmente con propósitos cualitativos, se han desarrollado diversos modelos cuantitativos para describir la intensidad de la radiación reflejada difusa, aprovechando que ésta es, más o menos, independiente del ángulo de visión. De estos métodos, el más utilizado es el de Kubelka y Munk; el cual requiere transformar el espectro de reflexión a las unidades del mismo nombre, proporcionales a la concentración del medio dispersante. La ventaja más significativa de la técnica de reflexión difusa es que permite registrar espectros infrarrojos de muestras sólidas prácticamente sin tener que realizar manipulación alguna de la muestra.

Existe otra técnica más de reflectancia, ésta es la espectroscopia de reflectancia total atenuada (ATR) basada en la reflexión interna que sufre la radiación electromagnética al propagarse con un ángulo mayor que el ángulo crítico en la interfase de un medio ópticamente denso con un medio enrarecido (de menor índice de refracción). En el proceso, el haz se comporta como si penetrase una cierta distancia en el medio menos denso antes de reflejarse (onda evanescente). Así, el medio menos denso absorbe la radiación evanescente y se produce una atenuación del haz en longitudes de onda de las bandas de absorción.

Equipos de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier

Una considerable mejora en la instrumentación de la espectroscopia infrarroja, fue la implementación de técnicas de interferometría. Éstas están basadas en el modelo de interferómetro de Michelson; el cual consiste en dos espejos planos, uno de ellos fijo (M_2) y el otro móvil (M_1), y un dispersor de haz (Fig. 3.7). En este sistema la radiación de excitación se hace incidir sobre el dispersor con un ángulo de 45° , la mitad de la radiación se transmitirá al espejo M_1 y la otra mitad se reflejará al espejo M_2 . Ambos espejos reflejan la radiación hacia el dispersor de haz, de manera que si ambos espejos están en posición, los haces reflejado y transmitido se recombinan por fenómenos de interferencia.

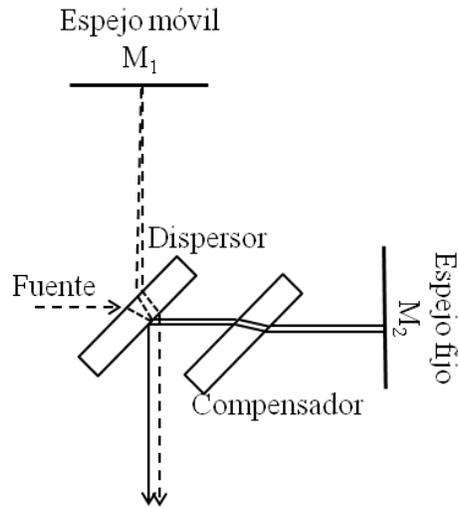


Fig. 3.7 Diagrama del interferómetro de Michelson

Si los espejos están equidistantes, la interferencia constructiva en el haz se dirige al detector y la interferencia destructiva retorna a la fuente, siendo la diferencia de pasos ópticos (retardo, p) nula. Para una fuente de radiación monocromática, si a partir de esta posición se desplaza el espejo M_1 , la respuesta del detector será la función coseno del retardo, con máximos a valores enteros de λ y mínimos a valores semienteros de λ :

$$I(p) = I(\bar{\nu})(1 + \cos 2\pi p\bar{\nu}) = I(\lambda) \left(1 + \cos 2\pi \frac{p}{\lambda}\right) \quad (3.15)$$

La radiación total que entra al separador procedente de los dos espejos es constante, independientemente del retardo, lo que significa que la radiación total que se dirige de regreso a la fuente y al detector es constante. La representación de esta función se denomina interferograma y a partir de éste pueden obtenerse los espectros en función de la intensidad y del número de onda, mediante transformación de Fourier:

$$I(\bar{\nu}) = 4 \int_0^\infty \left[I(p) - \frac{1}{2} I(0) \right] \cos 2\pi p\bar{\nu} dp \quad (3.16)$$

Finalmente, para obtener el espectro de transmitancia o absorbancia es necesario dividir punto a punto las intensidades del espectro medido con el espectro de la fuente o del blanco.

Las ventajas que ofrecen la técnica de transformada de Fourier (rapidez, mediciones simultáneas, etc.) aunadas a que muchas sustancias se comportan como reflectores difusos y que la mayoría de los espectros de reflectancia no requiere ningún tipo de preparación para muestras sólidas, convierten a la espectroscopia por reflectancia difusa en una técnica directa de análisis no destructivo *in situ*, ideal para el tratamiento de muchas especies naturales.

3.2.3 Espectroscopias moleculares en el análisis de minerales

Tanto la espectroscopia Raman como la espectroscopia infrarroja han conseguido un lugar relevante entre las técnicas no destructivas para el estudio de minerales, sobre todo en sus aspectos cristalquímicos, geoquímicos y petrológicos. Las principales ventajas de ambas técnicas radican en su carácter no destructivo, alta resolución, rapidez y bajo costo. Como se mencionó en el Capítulo 1, existen variados ejemplos de la aplicación de estas espectroscopias en la identificación, caracterización y estudio de especies o fases minerales por lo que, en la actualidad, ambas constituyen métodos adecuados para la caracterización de propiedades cristalquímicas en las muestras heterogéneas, como es el caso de la jadeíta [52, 53].

En general, los equipos destinados a cada una de estas espectroscopias poseen rangos distintos de análisis, proveyendo con ello información complementaria entre ellos. Individualmente, la espectroscopia Raman es insuficiente en el caso de superficies pulidas pues la fluorescencia presente en el espectro se incrementa considerablemente; sin embargo, sigue proporcionando información valiosa en estructuras simétricas (H_2, N_2, etc) que la espectroscopia infrarroja no detecta debido a que no presentan momento dipolar. Por otro lado, la identificación de piedras verdes mediante espectroscopia Raman es muy complicada a causa de la similitud entre los espectros; lo que no ocurre con la espectroscopia infrarroja. Debido a ello, en el presente trabajo se tomará como técnica de espectroscopia molecular principal a la espectroscopia infrarroja y como técnica de apoyo a la espectroscopia Raman.

Capítulo 4. Colorimetría

El intervalo del espectro electromagnético que es percibido por el ojo humano se conoce como luz visible y cada una de las radiaciones pertenecientes a esta región del espectro provoca una impresión visual distinta, la cual determina la sensación del color. Debido a ello, los objetos materiales no poseen un color propio pues la radiación luminosa que llega al ojo depende de la fuente de iluminación, del modo de transmisión del material y del objeto así como de la sensibilidad del observador para distintas radiaciones. Con base en ello es posible afirmar que, pese a que las radiaciones luminosas que excitan el sistema visual son objetivas, la sensación luminosa es subjetiva y propia de cada persona que recibe el estímulo visual. La colorimetría permite caracterizar numéricamente el color como un estímulo visual físico independiente del observador. El origen físico – químico del color está basado en transiciones electrónicas o moleculares, por lo cual está íntimamente ligado con la concentración de ciertos elementos presentes en el material; debido a ello, la colorimetría, entre sus múltiples usos, se utiliza para establecer una relación entre los elementos presentes en una muestra y sus medidas de color.

4.1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Existen dos vías para comprender el color; la primera proporciona una explicación *físico – química* basada en las propiedades tanto de la radiación visible como de la materia. Por otra parte, la segunda es de índole *perceptual*, y utiliza los atributos visibles del color y de los materiales para describirlo. A continuación se presentará un esbozo de las bases de ambos sistemas.

4.1.1 Explicación físico – química del color

El estudio del color desde el punto de vista físico comienza con los experimentos de I. Newton a través de los cuales consiguió dispersar la luz blanca en sus diversas componentes. Sin embargo, la explicación físico – química del mismo debió esperar la aparición de la mecánica cuántica para poder ser comprendida pues el origen del color se encuentra en las transiciones de los electrones desapareados, generalmente exteriores, que participan en los enlaces químicos. Cuando un material absorbe determinadas radiaciones en el ámbito visible, pasando a un estado energético mayor presenta un color definido por la resultante de las radiaciones emitidas.

A nivel atómico, suceden transiciones que generan líneas de emisión características al ser excitados o ionizados los electrones y volver de nuevo a su estado fundamental (ec. 2.7). La naturaleza de los niveles energéticos entre los que se produce la transición electrónica controla el tipo e intensidad de las absorciones y las reglas de selección establecen la probabilidad de que se produzca cada tipo de transición y, por tanto, la intensidad de los colores a los que dan origen.

En algunos casos se pueden producir transiciones prohibidas por las reglas de selección de Laporte* por la presencia de defectos y por el acoplamiento de las vibraciones moleculares [54]. Las anomalías presentadas por la inclusión de un electrón no ligado a un defecto estructural o la existencia de un hueco por la ausencia de un electrón generan los llamados centros F^\dagger o centros de color [56].

Al combinarse los átomos para formar moléculas se produce un cambio en los electrones de valencia y se presentan nuevas formas de excitación (vibraciones y rotaciones moleculares) que pueden influir ocasionalmente en el color del material. En los enlaces químicos, los electrones de valencia se aparean con electrones de los átomos vecinos. Entonces, sus estados excitados, y por tanto sus bandas de absorción, se desplazan hacia el ultravioleta y sólo los electrones en estados excepcionales pueden dar lugar a una coloración habiendo capas incompletas con electrones desapareados.

* Las reglas de selección de Laporte se refieren al cambio de paridad que acompaña a una transición, ellas establecen que en una molécula o ión centro - simétrico las únicas transiciones permitidas son aquellas en las que hay un cambio de paridad [55].

† Este nombre proviene de la palabra *farbe* que significa color en alemán.

Por otra parte, existen electrones que pueden moverse a lo largo de toda una molécula, incluso a través de un sólido, siendo sus enlaces mucho más débiles y menor su energía excitación. Los orbitales moleculares no localizados* que ocupan este tipo de electrones son aquellos que originan muchos de los colores existentes en la naturaleza.

De esta manera, los electrones y los orbitales no localizados son la razón de muchas coloraciones pues modifican las energías de los estados excitados. En particular, la teoría de los orbitales moleculares no localizados justifica el color en muchas sustancias orgánicas.

Asimismo, en ocasiones, las transiciones electrónicas pueden tener lugar entre los niveles energéticos que están asociados con diferentes átomos, denominadas “transferencias de carga” que, al no estar prohibidas por las reglas de selección generan coloraciones intensas. Este efecto se observa en átomos de un mismo elemento con valencias distintas coexistentes en un mismo compuesto, pues producen colores por lo general muy intensos debido a la resonancia de los electrones entre dos estados de valencia distintos.

En los cristales los estados excitados son anchos, forman bandas y aparecen modificados por la matriz del cristal. Muchos de los colores de los objetos son debido al campo cristalino† y se manifiestan en los sólidos con los electrones desapareados que contienen metales de transición, lo mismo como componentes principales que como impurezas.

En un metal, la radiación absorbida por los electrones al excitarse es reemitida inmediatamente y por ello su superficie es reflectante y no absorbente, presentando un color gris y un brillo característico, siendo coloreados en muy pocos casos. La diferencia de color de los metales se debe a que la densidad de los estados energéticos no es uniforme y ciertas longitudes de onda son absorbidas con mayor eficiencia que otras.

* Los orbitales moleculares no localizados se refieren al solapamiento de orbitales atómicos sobre tres o más átomos. Esta teoría se aplica también a la alternancia de enlaces dobles y simples (enlaces conjugados), en la cual electrones pueden desplazarse de un enlace a otro invirtiendo la secuencia de enlaces. En ambos casos, las estructuras definidas son equivalentes y no pueden distinguirse entre sí.

† La distribución de la carga electrónica en los cristales iónicos origina un campo eléctrico bastante intenso denominado campo cristalino.

Los semiconductores presentan bandas de estados electrónicos anchas y continuas. La banda de niveles energéticos está desdoblada en la banda de valencia, ocupada totalmente en el estado fundamental, y la banda de conducción, vacía totalmente en el estado fundamental. Ambas están separadas entre sí por un intervalo de bandas de energías prohibidas que determinará el color del semiconductor.

En los metales y semiconductores, la extensión espacial de los orbitales electrónicos alcanza su valor máximo posible. Los electrones se pueden mover libremente pues no están ligados a un átomo o ión determinado. Por ello, todos los electrones de valencia de los metales son equivalentes entre sí, pudiendo intercambiar los lugares que ocupan, aunque no tengan la misma energía. Así, existen numerosos niveles energéticos muy próximos entre sí, que forman una banda prácticamente continua, desde el estado fundamental hacia valores mayores de la energía.

Finalmente, la mayoría de los centros de color son estables si no se les calienta excesivamente, para evitar desplazamientos iónicos; aunque en algunos casos la misma luz solar puede hacerlos desaparecer.

4.1.2 Explicación perceptual del color

La región de luz visible está constituida por ondas transversales cuyas longitudes de onda están comprendidas entre los 400 y los 750 nm; cada una de las cuales provoca una sensación visual distinta. Así, la sensación de color es un fenómeno físico asociado con distintas combinaciones de luz que permite diferenciar objetos aprovechando los fenómenos de reflexión y absorción de las ondas electromagnéticas por parte de los materiales de los que está compuesto.

La composición espectral de la luz produce una y sólo una sensación de color; sin embargo una misma sensación de color puede ser producida por distintas distribuciones espectrales (*metamerismo*), o bien, dos colores con idéntica distribución espectral son percibidos iguales por el ojo (*isomerismo*) [56]. En otras palabras, el ojo no diferencia si un color es puro o si es resultado de la combinación de otros ya que la visión es un proceso integrativo en el cual el ojo humano suma todas las longitudes de

onda de luz visible, esto implica que el ojo no discierne qué radiación produce la sensación de color [56, 57].

Por otra parte, todos los objetos modifican y redistribuyen las características espectrales de la luz que interacciona con ellos. La sensación de color queda entonces determinada por el tipo de iluminación pues las diferencias de longitudes de onda entre diferentes fuentes resultan importantes, quedando caracterizadas por su curva espectral de distribución de energía en función de la longitud de onda como tal. Se presenta además un nivel mínimo de iluminación por debajo del cual no hay una respuesta visual; nuevamente este umbral no es el mismo para todos los individuos y varía según la longitud de onda, de la magnitud del estímulo y de su duración.

Existen también dos tipos de atributos de los materiales que modifican la sensación de color, éstos son: geométricos y cromáticos. Los atributos geométricos se relacionan con la textura de un objeto permitiendo describir los fenómenos ópticos de difusión, reflexión, absorción y transmisión de la luz, mientras que los cromáticos están relacionados con el color en sí [54].

Los atributos del color son el brillo (sensación de claridad), el tono o matiz (estado puro del color) y la saturación (viveza o palidez). Éstos permiten definir los tonos fundamentales que a su vez pueden subdividirse para formar un espectro continuo (Fig. 4.1).



Fig. 4.1 Esquemización de los conceptos de brillo, tono y saturación.

De acuerdo con sus atributos geométricos, la reflexión de la luz por un material puede ser especular o difusa. La absorción de la luz puede ser completa o selectiva* y, en función de luz transmitida, los cuerpos son transparentes, traslúcidos u opacos.

Mezclas cromáticas

La colorimetría surge de la necesidad de estandarizar y reproducir el color, para ello se basa en las observaciones de E. Mariotte [58] quien estableció que prácticamente todas las sensaciones cromáticas se pueden obtener mediante la mezcla adecuada de tres colores elegidos conocidos como primarios.

Estos primarios pueden ser de dos tipos dependiendo de la mezcla cromática de la cual son base y se fundan en dos principios primordiales de la teoría triestímulo de T. Young y H. Helmholtz, la cual establece que los colores primarios no pueden obtenerse como resultado de la suma de los otros dos primarios y que la suma de cada uno de ellos, en proporciones adecuadas, da como resultado un neutro.

La primera mezcla cromática se conoce como *mezcla aditiva* (Fig. 4.2 i). Ésta utiliza los colores primarios que son aquellos que mezclados en determinadas proporciones pueden dar lugar a todos los colores del espectro visible. Estos colores son rojo, verde y azul, que en proporciones adecuadas, forman blanco (neutro aditivo).

La segunda mezcla cromática es la *mezcla sustractiva* (Fig. 4.2 ii). Esta mezcla utiliza los pigmentos o colorantes primarios que son aquellos que mezclados absorben un conjunto de radiaciones dando lugar a todos los colores de la paleta de un pintor. Estos pigmentos son magenta, cian y amarillo, que en proporciones adecuadas forman negro (neutro sustractivo).

Ahora bien, E. Hering [58] determinó que dentro del círculo cromático, aquellos colores que son simétricos, es decir, que están posicionados a 180° uno del otro son *colores complementarios* (Fig. 4.2 iii). Con base en ello y en ambas mezclas, se establecen diversos sistemas de especificación y diferenciación del color permitiendo su cualificación de acuerdo con la percepción que de él se tiene.

* La reflexión especular y la absorción completa se presentan en superficies brillantes, mientras que la reflexión difusa y la absorción selectiva son atributos de superficies mate.

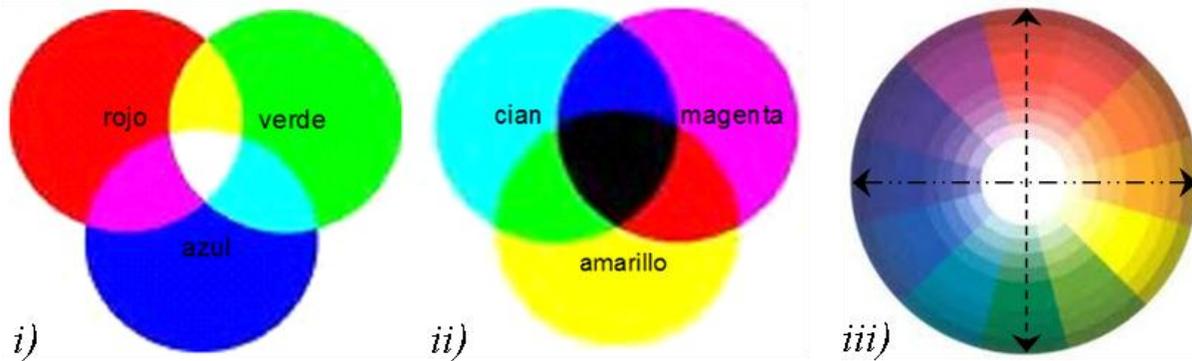


Fig. 4.2 En estos diagramas se esquematizan las mezclas cromáticas: (i) aditiva, y (ii) sustractiva; así como los colores opuestos o complementarios (iii): rojo – verde, azul – amarillo.

4.2 SISTEMAS DE ESPECIFICACIÓN DEL COLOR

Los sistemas de especificación del color tratan de representar a éste de acuerdo con la percepción por lo cual son sistemas tridimensionales que cualifican y cuantifican el color basándose en la cantidad de luz reflejada por el objeto. Existen múltiples sistemas como son el Münsell, Ostwald, DIN, Natural Sueco, OSA, Küpper, etc.*. La Comisión Internacional de la Iluminación, CIE por sus siglas en francés, desarrolló dos de los más utilizados sistemas para la evaluación y medición del color en términos de la reflectancia[†] espectral de la muestra; el primero de ellos fue creado con base en los valores triestímulo (X, Y, Z) y el segundo fue creado en 1976 referido a los espacios de color ($L^*a^*b^*$). En ambos casos, los sistemas establecidos por la CIE se basan en la mezcla aditiva del color y en la respuesta de un observador humano normal a distintas longitudes de onda.

4.2.1 Sistema CIE XYZ

El sistema CIE XYZ, ideado en 1931, especifica los estímulos cromáticos basándose en los valores de tres primarios. Los conceptos básicos de esta teoría fueron resumidos por H. Grassman en las leyes que llevan su nombre y las cuales establecen que:

* Para revisar más a detalle lo referente a estos sistemas, véase 4, pp. 49 – 57.

[†] Capacidad de las superficies de reflejar la luz.

- Toda sensación de color se puede obtener por la suma de tres fuentes de colores seleccionados llamados primarios.
- Cuando se ha establecido la igualdad de la primera ley, la luminancia del color igualado es la suma de las luminancias de los primarios utilizados en la igualación.
- Dos radiaciones cromáticas equivalentes lo siguen siendo para un amplio margen de luminancias.
- Dos radiaciones cromáticamente equivalentes a una tercera son equivalentes entre sí (transitividad). Esto se denomina metamerismo cromático.

Por otra parte, el sistema CIE – 1931, introdujo al observador estándar de 2° como resultado de establecer experimentalmente una igualdad entre longitudes de onda monocromáticas con mezclas de los tres primarios aditivos (rojo, verde y azul). Este observador representa la distancia visual con un ángulo de visión de 2° . En 1964, se decidió cambiar a este observador por el observador de 10° , el cual corresponde a la visión que se tiene para una distancia similar a tener los brazos extendidos (Fig. 4.3).

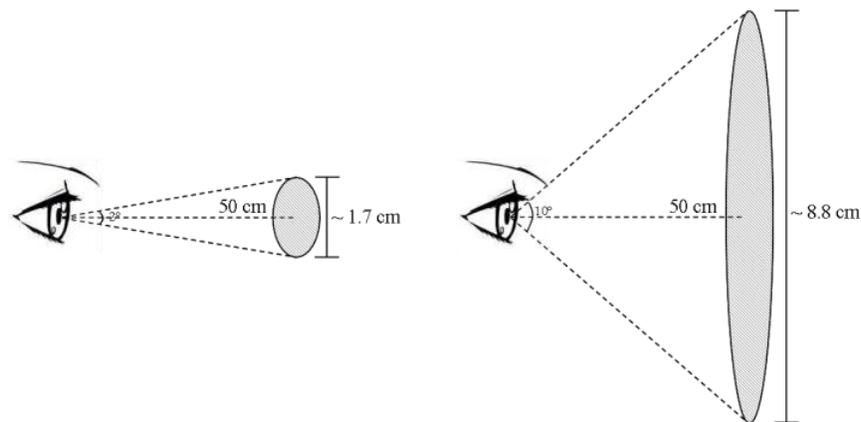


Fig. 4.3 Observadores estándar de 2° y 10° .

Dentro de este sistema se establecieron tres fuentes luminosas estándar, denominadas A , B y C^* ; además de funciones de color correspondientes a la respuesta del observador estándar. Posteriormente se estableció como fuente luminosa a la luz solar y se le llamó D . Debido a que las fuentes

* Las diferencias de longitud de onda entre distintas fuentes quedan caracterizada por la curva espectral de distribución de la energía en función de la longitud de onda.

consideradas no incluían a la radiación ultravioleta, fueron modificadas en 1964 para que correspondieran en la medida de lo posible con las distribuciones espectrales de la luz común.

Con el paso del tiempo y diversas observaciones experimentales, se determinó que es imposible elegir tres primarios reales con los que se pueda, mediante mezclas aditivas, conseguir todos los colores posibles. Por ello, se decidió el uso de tres colores primarios imaginarios, de modo que siempre fueran posibles todos los estímulos cromáticos del mundo real. Estos valores se transformaron matemáticamente en las funciones de color $(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$ y se estableció el valor equivalente a la respuesta luminosa denominado Y (luminosidad).

Además, con esta nueva definición, se establecieron dos condiciones importantes: (1) que todos los primarios fueran siempre mayores o iguales a cero y, (2) que uno de los primarios, el verde, fuera el único primario luminoso.

Matemáticamente, el espectro de luz que incide en el ojo puede describirse como la suma del producto del poder radiante de una fuente de iluminación con longitud de onda λ , $S(\lambda)$, por la fracción de la luz reflejada (o transmitida) por el objeto para cierta longitud de onda, $R(\lambda)$. En esta suma $(\sum S(\lambda)R(\lambda)\Delta\lambda)$, el intervalo $\Delta\lambda$ determina a las longitudes de onda utilizadas, su valor es constante a lo largo del espectro y debe ser suficientemente pequeño para que las características de las curvas espectrales sean representadas adecuadamente.

El producto $S(\lambda)R(\lambda)$ al multiplicarse por las funciones de color y sumarse para cada primario permite describir el color en un espacio tridimensional mediante los valores triestímulo: X, Y (luminosidad), y Z:

$$\begin{aligned} X &= k \sum S(\lambda)R(\lambda)\bar{x}(\lambda)\Delta\lambda \\ Y &= k \sum S(\lambda)R(\lambda)\bar{y}(\lambda)\Delta\lambda \\ Z &= k \sum S(\lambda)R(\lambda)\bar{z}(\lambda)\Delta\lambda \end{aligned} \tag{4.1}$$

donde k es un factor de normalización que permite igualar a 100 el valor de Y , estableciendo así el valor del blanco de referencia que describe la luminosidad. Si $\Delta\lambda$ es menor o igual a 1 nm, las sumas se transforman en integrales a lo largo de todas las longitudes de onda a considerar.

Otra manera de describir al color es definiendo las coordenadas de cromaticidad que se derivan de los valores triestímulo:

$$\begin{aligned} x &= \frac{X}{X+Y+Z} \\ y &= \frac{Y}{X+Y+Z} \\ z &= \frac{Z}{X+Y+Z} = 1 - (x + y) \end{aligned} \tag{4.2}$$

Los valores obtenidos están normalizados por lo cual se pueden utilizar dos de ellos, generalmente x y y , para generar el plano de cromaticidad (Fig. 4.4). Este diagrama ilustra la mezcla aditiva del color y establece el matiz en términos de la longitud de onda. Además proporciona un sistema alternativo de caracterización del color mediante la pureza de mismo (p_λ), la longitud de onda dominante (λ_d) y, nuevamente, la luminosidad (Y)*.

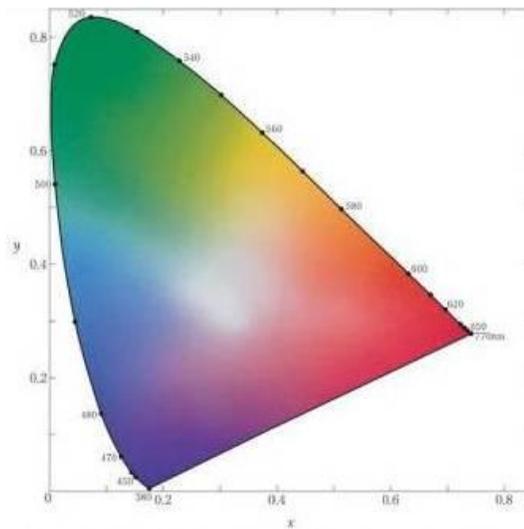


Fig. 4.4 Plano de cromaticidad determinado por las coordenadas x y y [59].

* Para saber más a detalle lo referente a este espacio de color, véanse 59 (pp. 78) ó 54 (pp. 51).

Por otra parte, el plano de cromaticidad tiene como objetivo principal evidenciar si dos colores coinciden o no; sin embargo, no permite determinar el grado de divergencia entre ellos, es decir, presenta dificultades para diferenciar entre dos estímulos diferentes de color pues tanto el sistema como sus diagramas de cromaticidad asociados son percibidos de manera distinta.

A causa de lo anterior y pese a que permite una caracterización del color en al menos tres espacios tridimensionales distintos, el sistema CIE XYZ no fue diseñado para la cuantificación y diferenciación del color debido a que los colores no son fácilmente interpretables en términos del tono, luminosidad y saturación.

4.2.2 CIE $L^*a^*b^*$

Es así que, ante la necesidad de un espacio de color uniforme, en 1976, se creó el sistema CIE $L^*a^*b^*$, también conocido como CIELAB o simplemente LAB, que es un sistema basado en la luminosidad L^* (claro u oscuro) y en los colores opuestos a^* (verde – rojo) y b^* (amarillo – azul), que indican la orientación del color (Fig. 4.5).

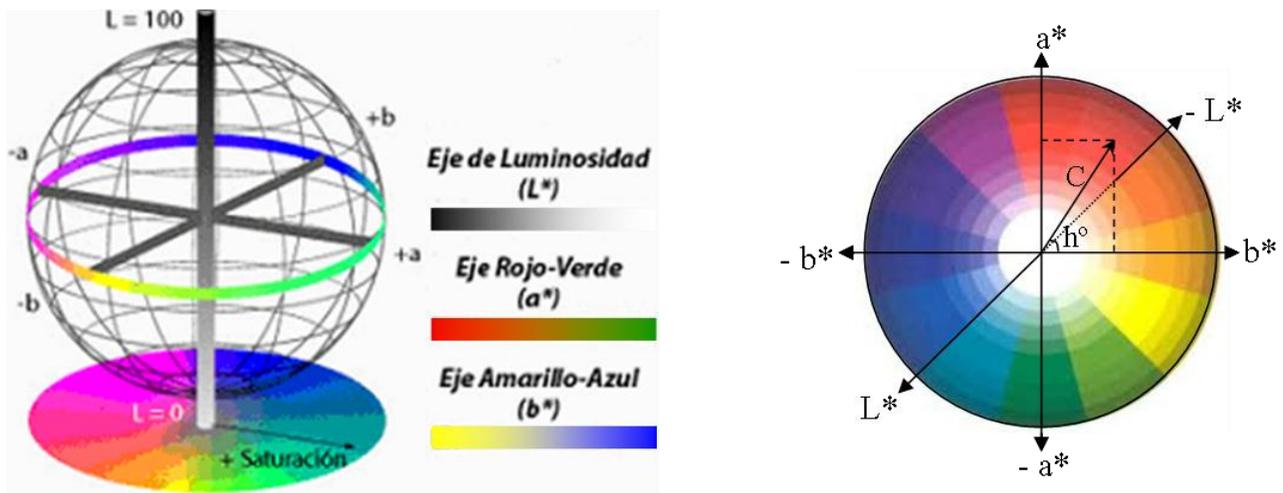


Fig. 4.5 Diagrama del espacio de color $L^*a^*b^*$. *

El sistema CIELAB no es aditivo y no posee coordenadas de cromaticidad ni un diagrama que represente propiamente las diferencias del color. Sin embargo, permite realizar una caracterización

* En este diagrama, el eje L^* o de luminosidad va de 0 (negro) a 100 (blanco), mientras que el eje a^* y b^* va de -128 a 127. Aquellos casos en los que $a^* = b^* = 0$ son acromáticos, por ello el eje L^* representa la escala acromática de grises que va del blanco al negro.

matemática mucho más apropiada que el sistema CIE XYZ, pues establece ecuaciones de diferencia de color que pueden ser fácilmente resueltas además de que forman una sola norma; disminuyendo con ello la confusión existente en el sistema CIE XYZ debida a distintos sistemas de caracterización.

En el sistema LAB, se establecen tres diferencias de color: la diferencia total del color (ΔE), la diferencia de cromaticidad (ΔC), y la diferencia de luminosidad (ΔL). La diferencia total del color puede expresarse en términos de la luminosidad, así como de las coordenadas a^* y b^* , utilizando la definición de distancia entre dos puntos para un espacio tridimensional, de manera que* :

$$\Delta E_{ab}^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (4.3)$$

donde el signo Δ se refiere a la diferencia entre la muestra y el valor estándar. A su vez, los valores correspondientes a la luminosidad y a las coordenadas a^* y b^* , pueden relacionarse con los valores triestímulo de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} L^* &= 116 \sqrt[3]{\frac{Y}{Y_n}} - 16 \\ a^* &= 500 \left[\sqrt[3]{\frac{X}{X_n}} - \sqrt[3]{\frac{Y}{Y_n}} \right] \\ b^* &= 200 \left[\sqrt[3]{\frac{Y}{Y_n}} - \sqrt[3]{\frac{Z}{Z_n}} \right] \end{aligned} \quad (4.4)$$

Este sistema, recomienda el uso de un blanco oficial de referencia, usado en las medidas hechas para describir el color. Así, el subíndice n en las fórmulas 4.4 se refiere a los valores triestímulo del blanco de referencia para el iluminante y observador utilizados; por ejemplo, para el iluminante C y el observador de 2°, los valores son: $X_n = 98.074$, $Y_n = 100.00$ y $Z_n = 118.232$.

En este mismo sistema se describen el matiz y la saturación. El matiz o tono, como antes se ilustró, es la propiedad del color más íntimamente ligada con la longitud de onda, razón por la cual es posiblemente el atributo más importante del color. De acuerdo con el sistema CIELAB, esta propiedad

* Las ecuaciones de esta sección pueden revisarse en las referencias 57 y 60.

puede medirse como el ángulo subtendido entre dos medidas de color. Su conteo se inicia en el lado positivo del eje a^* y se mueve en dirección contraria a las manecillas del reloj.

Por su parte, la saturación o croma, se refiere a la intensidad o viveza de un color. Su valor aumenta conforme el color especificado se aleja del eje L^* y cuanto más alto es su valor, más elevada es la pureza. Ambas propiedades pueden relacionarse con las coordenadas a^* y b^* como:

$$h_{ab} = \tan^{-1} \left(\frac{b^*}{a^*} \right) \quad (4.5)$$

$$C_{ab}^* = \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2} \quad (4.6)$$

Mientras que la contribución de la diferencia de matiz para distinguir entre las diferencias de saturación y luminosidad puede calcularse a partir de la diferencia total del color:

$$\Delta H_{ab}^* = \sqrt{(\Delta E_{ab}^*)^2 - (\Delta L_{ab}^*)^2 - (\Delta C_{ab}^*)^2} \quad (4.7)$$

Finalmente, si bien todas estas características permiten caracterizar el color; es importante destacar que no existen medidas absolutas para la colorimetría. Todas las medidas dependerán de la geometría del objeto, del espectro capturado por el instrumento de medición así como del blanco de referencia y del iluminante utilizado. Debido a ello, la CIE recomienda que en la práctica se especifiquen siempre las ecuaciones utilizadas para obtener las medidas de color. Asimismo, se propone que las curvas espectrofotométricas del espectro visible sean graficadas como el porcentaje de reflectancia o transmitancia contra la longitud de onda en un intervalo de 400 a 700 nm.

El sistema CIELAB y las concentraciones químicas de una muestra

Además de establecer las similitudes o discrepancias entre dos colores, el sistema CIELAB permite realizar una comparación entre sus coordenadas de color a^* y b^* con algunas componentes elementales o moleculares de una muestra. Esta relación se realiza comparando una de las medidas de

color con algunos de los elementos característicos del analito que se sabe puede dar origen a una tonalidad específica.

Por ejemplo, tanto la esmeralda como el rubí presentan coloraciones de verde y rojo respectivamente, debido a la presencia de cromo (Cr) en su estructura. Por medio de un análisis que permita saber la cantidad de este elemento en una muestra de estos minerales, se podría establecer una relación entre el verde de la esmeralda ($-a^*$) y el cromo (Cr); o bien, del rojo del rubí (a^*) y el cromo (Cr).

En el caso del jade, se sostiene que sus distintas tonalidades son debidas a la presencia de cobre (Cu), hierro (Fe) y cromo (Cr, para el caso del kosmochlor); por ello, se hace factible la posibilidad de comparar la “cantidad” de verde medida mediante colorimetría con la intensidad de estos elementos medida con la fluorescencia de rayos X.

Por otra parte, la medición de color proporcionará indicios sobre la elección de los materiales, la integración de las teselas y la manufactura de los artefactos que componen el ajuar de Pakal II. Siendo esta aproximación la primera realizada en estudios de lítica Mesoamericana.

Capítulo 5. El jade, los mayas y K'inich

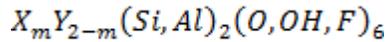
Janaab' Pakal

El jade es una especie mineral compleja que puede presentar múltiples fases cristalinas en una misma muestra, además es difícil de hallar y de trabajar como material de ornamento. Los mayas, así como otras culturas mesoamericanas, lo admiraban por sus propiedades tanto físicas como, de acuerdo con su cosmovisión, divinas. Las máscaras ceremoniales de mosaico de piedra verde y, en general, todos los accesorios que componían el ajuar funerario de un gobernante tenían como finalidad conservar los rasgos mortales del soberano y enmarcar sus atributos divinos; siendo K'inich Janaab' Pakal uno de los más grandes gobernantes de la ciudad maya de Palenque, es natural que el ajuar destinado a su divinización fuese suntuoso y repleto de simbolismo. Con el descubrimiento de su tumba en 1952 y los esfuerzos a lo largo de la historia para recuperar los rasgos primigenios de las componentes de la ofrenda funeraria destinada a Pakal el Grande, se logra el primer deseo de los mayas de preservar una parte de su gobernante para la eternidad.

5.1 MINERALOGÍA Y GEOLOGÍA DEL JADE

El término jade es aplicado a dos diferentes especies mineralógicas, nefrita y jadeíta, siendo la nefrita, la variedad más común. Esta especie pertenece a la mezcla de granos aciculares fuertemente compactados y entrelazados en una estructura de los anfíboles actinolita ($Ca_2[Mg, Fe]_5[OH]_2[Si_4O_{11}]_2$) y tremolita ($Ca_2Mg_5[OH]_2[Si_4O_{11}]_2$). Pese a que tanto la actinolita como la tremolita han sido identificadas en la región de la antigua Mesoamérica, no se ha documentado ninguna fuente de la variedad de nefrita en América Central.

Por su parte, la jadeíta ($NaAl[SiO_3]_2$) es una variedad de piroxeno que presenta varias sustituciones químicas en su estructura. Este mineral forma verdaderos cristales en muy escasas ocasiones y cuando es el único mineral presente en la roca se le denomina jadeitita. La fórmula general del jade es [3] (Fig. 5.1):



con $m = 1$ ó 0 y las sustituciones más comunes dadas por [3, 4]:

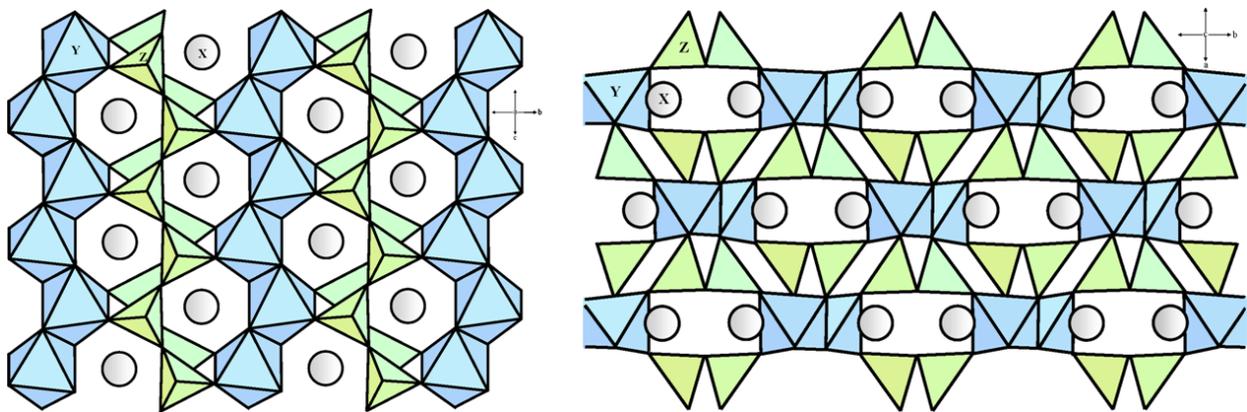
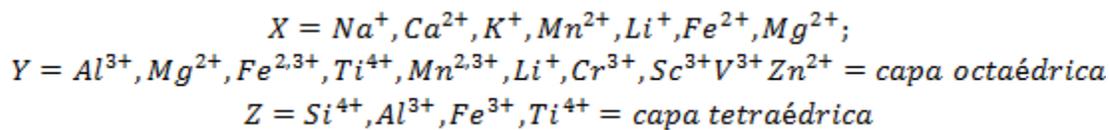


Fig. 5.1 Estructura de la jadeíta en sus proyecciones sobre los planos cristalinicos "cb" y "ab" [61, 62].

En general, la jadeíta tiene un contenido de 59 % de SiO_2 con 15.4 % de Na_2O y hasta 25.2 % de Al_2O_3 [63]. Todas estas componentes son blancas, por lo que cualquier otro color es causado por la inclusión de otros elementos. Las sustituciones de cromo en la posición Y dan la tonalidad verde esmeralda tan apreciada por los joyeros mayas; otro tipo de jade verde se debe a la presencia de hierro en sus dos estados de oxidación ($Fe^{2,3+}$) y el jade azul depende del hierro en su estado de oxidación Fe^{2+} .

La jadeíta en su estado más puro (Jd_{100}) se localiza en pocas regiones del mundo, incluidas entre ellas Estados Unidos, Italia, Japón, Myanmar, Corea, Canadá, China, Tíbet, Rusia, Polonia, Taiwán, Nueva Zelanda, Cuba y Guatemala [3, 6, 63]. El jade mezclado en solución sólida con otros piroxenos se ha encontrado en República Dominicana, Indonesia, Nueva Caledonia, Estados Unidos, Córcega (Francia), Italia, Colombia y al este de los Alpes [3]. Estos sitios cumplen con la rareza geológica de combinar altas presiones y temperaturas de bajas a moderadas necesarias para la formación del jade. La jadeíta se forma por reacciones metasomáticas* en una zona de subducción† que contiene rocas sedimentarias y/o volcánicas y ultramáficas‡ serpentinizadas, lo cual se ve favorecido también en zonas de fallas profundas.

Esta variación del jade puede formar parte de varias series de sustitución de soluciones sólidas. 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 (Tabla 1)§. Por otra parte, dado que los piroxenos se esfuerzan por permanecer en equilibrio, numerosas estructuras químicas pueden presentarse en una misma roca. Muchas de las fases transitorias permanecen en el cristal por lo que se afectan las propiedades físicas y químicas de cada fase. Un cristal puede contener entonces múltiples fases y poseer características de cada una de ellas, como consecuencia, el jade se asocia con numerosas fases de piroxenos no necesariamente relacionadas entre sí (Tabla 2) e incluso con otros minerales no piroxénicos (Tabla 3 y 4)**.

* El metamorfismo es una respuesta a los cambios físicos o químicos (variaciones de presión, temperatura, esfuerzos o infiltración de fluidos) en el entorno de una roca, provocando la recristalización de los minerales en otros cristales y/o la aparición de nuevos cristales y la descomposición de otros. [64]

† La subducción de las placas es un proceso de hundimiento de una placa superficial de la Tierra sobre otra en el borde de choque entre placas.

‡ Las rocas ultramáficas son aquellas rocas ígneas que contienen más del 90 % de minerales ferromagnesianos y tiene un bajo contenido en sílice.

§ Las tablas 1 a 4 fueron tomadas de [3].

** En el caso del Valle de Motagua, las mezclas de jadeíta con otros minerales se muestran en la tabla 3.

Tabla 1. Series de soluciones sólidas de la jadeíta

Jadeíta $NaAl(SiO_3)_2$		Diópsido $CaMg(SiO_3)_2$		Aegirina
Ureyita $NaCrSi_2O_6$	Jadeíta $NaAl(SiO_3)_2$	Diópsido $CaMg(SiO_3)_2$	Egirina o Acmita $NaFeSi_2O_6$	Hedenbergita $CaFe(SiO_3)_2$
Jadeíta $NaAl(SiO_3)_2$		Onfacita $(Ca, Na)(Mg, Al)(SiO_3)_2$		Augita $CaMgSi_2O_6$
Diópsido $CaMgSi_2O_6$	Augita $CaMgSi_2O_6$	Ferroaugita $CaFe(SiO_3)_2$	Hedenbergita $CaMg(SiO_3)_2$	

Tabla 2. Piroxenos asociados con la jadeíta

ESPECIE MINERAL	FÓRMULA
Egirina o Acmita	$NaFe^{3+}Si_2O_6$
Acmita – Augita	$(Na, Ca)FeSi_2O_6$
Aegirina – Augita	$(Ca, Na)(Fe^{2+}, Mg, Fe^{3+})Si_2O_6$
Aegirina – Jadeíta	-
Augita	$CaMgSi_2O_6$
Na – Augita	$Ca(Mg, Fe^{2+})Si_2O_6$
Cloromelanita	$Fe - jadeíta, (Ca, Na)(Mg, Fe^{3+}, Al)(Si, Al)_2O_6$
Diópsido	$CaMg(SiO_3)_2, Ca(Mg, Fe^{3+})(SiO_3)_2$
Fassaita	$Ca(Mg, Al)(Si, Al)Si_2O_6, Ca(Mg, Fe, Al)(Si, Al)_2O_6,$
Hedenbergita	$CaFe(SiO_3)_2, Ca(Fe, Mg)(SiO_3)_2$
Jadeíta	$NaAl(SiO_3)_2$
Mayaita	-
Onfacita	$(Ca, Na)(Mg, Al)(SiO_3)_2, (Ca, Na)(Mg, Fe, Al)Si_2O_6$
Ureyita (Kosmochlor)	$NaCr^{3+}Si_2O_6$

Tabla 3. Especies minerales asociadas a la jadeíta

<i>ESPECIE MINERAL</i>	<i>FÓRMULA</i>		
Albita	$NaAlSi_3O_8$	Kosmochlor	$NaCr^{3+}Si_2O_6$
		Cuarzo	SiO_2
Anfíboles:	$Ca_2(Mg, Fe)_5(OH)_2(Si_4O_{11})_2$	Dolomita	$CaMg(CO_3)_2$
Actinolita	-	Esfena	$CaTiSiO_5$
Na – actinolita	$NaCa_2Fe(Al, Fe)Al_2Si_6O_{22}(OH)_2$	Grossularia	$KAl_3(SiO_4)_3(OH)_2$
Fe – pargasita	$Na(Al_2, Fe)Si_6O_6$ c/sust. de Mg	Magnetita	$Ca_3Al_2(SiO_4)_3$
Glaucofano	$Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$	Micas:	$Fe^{2+}, Fe^{3+} + O_4$
Nefrita	-	Fuchcita	
Taramita	$Ca_2(Mg, Fe)_5(OH)_2(Si_4O_{11})_2$	Nefelina	Cr - mica $(Na, K)AlSiO_4$
Tremolita			$NaAl_2(SiO_4)_3(OH)_2$
Analcima	$NaAlSi_2O_6H_2O$	Paragonita	FeS
Apatito	$(Ca, F)Ca_4(PO_4)_3$	Pirita	$Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$
Calcita	$CaCO_3$	Pirofilita	$Na(Mg_2Al)(Si_2Al_2)O_{10}(OH)_2$
Celsian	$BaAl_2Si_2O_8$	Preiswerkita	$CaTiSiO_5$
Clorito:	$(Mg, Fe)_5Al_2Si_3O_{18}(OH)_8$	Titanita	$Ca_6[Al(OH, F)]Al_2(SiO_4)_5$
Banalsita	$Na_2Ba(Al_2Si_2O_8)_2$	Vesuvianita	
Cromita	$FeCr_2O_4$	Zirconio	$ZrSiO_4$
Crisocola	$CuSiO_3 \cdot 2H_2O$	Zoisita	$Ca_2(Al, OH)Al_2(SiO_4)_3$

Tabla 4. Minerales constituyentes de las muestras del Valle de Motagua

<i>ROCA</i>	<i>FASES MAYORITARIAS</i>	<i>FASES MINORITARIAS</i>
Jadeitita	Jadeíta, onfacita, paragonita.	Albita, esfena, zirconio y/o Al – moscovita.
Jadeitita alterada	Jadeitita, analcima, albita, anfíbol azul.	Zoisita, nefelina, preiswerkita, banalsita, apatito, zirconio + ¿?
Jaguar Piroxena verde esmeralda	Onfacita, jadeíta, albita, clorito. Onfacita, Cromita rica en An – Mn, onfacita cosmoclórica	
Jade negro	Anfíbol azul (taramita – Fe-pargasita)	Grossulario, albita
Basalto Albita 1	Fe – onfacita, esfena. Albita, diópsido, Na – actinolita, cuarzo.	Zoisita, esfena, vesuvianita, apatito, zirconio.
Albita 2	Albita, Ba - , cuarzo.	Na – actinolita, dolomita, celsian, apatito + ¿?
Cuarcita verde	Cuarzo, fuchsitita, crisocola, dolomita/calcita, magnetita.	Cromita, sulfatos (pirita, galena, chalco).
Hammond et al (1977)	Jadeíta, onfacita, albita.	Hedenbergita, acmita, albita, mica blanca, <i>aralcime</i> , rutilo.
Manzanal (McBirney et al 1967) Azul – negro ML – 1	Jadeíta, diópsido, albita. Jadeíta, onfacita, Na – anfíbol.	Zoisita, cuarzo. Diópsido, acmita, albita?, esfena, zoisita?, cromita??. analcima??
Pirita ML – 5	Jadeíta, onfacita, Na – anfíbol, Ti – anfíbol?	Diópsido, augita, albita?, esfena, cromita?, pirita, zoisita?
Jaguar ML – 2	Jadeíta, onfacita, Na – anfíbol.	Diópsido, albita, analcima, esfena?, zoisita?
“Espectacular” ML – 3	Jadeíta, onfacita, diópsido, Na – anfíbol.	Acmita?, augita?, albita, analcima?, esfena?, zoisita?, pirofilita?, nefelina?
Azul – JML1	Jadeíta	Mica

En la época precolombina, el jade era el único material de color verde disponible de mayor dureza, resistencia y durabilidad (Tabla 5). La escasez del material lo hacía exclusivo de las clases más altas y se comerciaba a través de las rutas fluviales establecidas entre la región maya de Palenque y las ciudades mayas situadas cerca del Valle de Motagua. Por otra parte, se ha puesto de manifiesto que los antiguos habitantes de Mesoamérica, conocían varios yacimientos de jade, trabajaban con éxito esta piedra (pese a su dureza) y, además, lograban distinguirla de entre otras rocas similares.

Es de notar, que la cultura maya era una de las más experimentada en el trabajo del jade pues, mientras que otras se contentaban con realizar objetos simples y lisos, los artesanos mayas eran capaces de elaborar complicados diseños sobre esta roca. El análisis detallado de las componentes del ajuar funerario hizo evidente que las piezas con cortes rectos se trabajaron primero por medio de la percusión y el desgaste. Mientras que los cortes circulares probablemente implicaron una serie de perforaciones

continuas que formaron el contorno de la curva deseada y a continuación se logró el desprendimiento por percusión; eliminando las irregularidades con el desgaste sobre una piedra caliza o el uso abrasivos de grano grueso y agua como lubricante. Finalmente, para concluir la pieza, la superficie se pulía (con hematita pulverizada y agua como medio) y bruñía (con tela o piel) [9].

Las teselas de la máscara de Pakal el Grande, después de cortarse, sólo se bruñeron en la parte anterior para darle la superficie sumamente brillante que la caracteriza; la parte posterior fue solamente pulida. De estas teselas, un número considerable son piezas de joyería reutilizadas (pendientes, cuentas y orejeras; algunos presentan rostros humanos tallados en el reverso, motivos geométricos o glifos esgrafiado); presentando, en ciertos casos, antiguas perforaciones que fueron cubiertas con tapones de jade sellados con pasta de cal. Por otro lado, la selección del color fue hecha con amplio conocimiento pues el mosaico muestra que se emplearon intencionalmente al menos seis tonos de verde que definen el rostro en secciones.

Tabla 5. Fórmulas y propiedades físicas de minerales de jade y otros minerales asociados con “piedras verdes” [63].

MINERAL	FÓRMULA	COLOR	DUREZA / GRUPO (Mohs)	Densidad (g/cm ³)
Jadeíta	$[Na(Al, Fe)Si_2O_6]$	Casi todos los tonos de verde	6 – 6.5 / Piroxenos	3.3 – 3.4
Nefrita (Variedad Actinolita – Tremolita)	$Ca_2(Mg, Fe^{2+})_5Si_8O_{22}(OH)_2$	Blanco a verde oscuro	6 – 6.5 / Anfiboles	2.96 – 3.1
Vesuvianita	$Ca_{19}(Al, Mg)_{13}Si_{18}O_{68}(O, OH, F)_{10}$	Café, amarillo, verde	6.5 / Vesuvianita	3.34 – 3.44
Cuarzo	SiO_2	Múltiples	7.0 / Óxidos	2.5 – 2.8
Serpentina (Antigorita, Lizardita, Crisotilo)	$(MgFe)_3Si_2O_5(OH)_4$	Predominan los tonos de verde y amarillo	2.0 – 3.5 / Kaolinita – Serpentina	2.5 – 2.7
Diopsida	$CaMgSi_2O_6$	Blanco a verde oscuro, negro	5 – 6 / Piroxenos	3.25 – 3.55
Aegirina (Acmita)	$NaFe^{3+}Si_2O_6$	Café, café rojizo a verde	6 – 6.5 / Piroxenos	3.40
Cancrinita	$[(Ca, Na)_6(CO_3)_{1-1.7}][Na_2(H_2O)_2](Si_6Al_4O_{24})$	Verde grisáceo	5 – 6 / Cancrinita – Sodalita	2.42 – 2.51
Calcita	$CaCO_3$	Múltiples	3.0 / Carbonatos	3.0
Analcima	$Na(AlSi_2O_6)H_2O$	Blanco a verdoso	5 – 5.5 / Zeolitas	
Brucita	$Mg(OH)_2$	Blanco, grisáceo a azul o verde	2.5 / Hidróxidos	2.39 – 2.40
Crisoprasa	SiO_2	Verde	7.0 / Cuarzo	2.5 – 2.8
Glauconita	Serie en el grupo de la mica, $K_{0.8}R_{1.33}^{2+}R_{0.67}^{2+}Al_{0.13}Si_{3.87}O_{10}(OH)_2$	Verde azulado, verde oscuro a negro verdusco	2 – 3 / Micas	2.2 – 2.8
Omphacita	$(Ca, Na)(Mg, Fe, Al)Si_2O_6$ $Ja_{25-75} - Aug_{25-75}Aeg_{0-25}$	Verde	5 – 6 / Piroxenos	3.29 – 3.39
Cloromelanita	$(ClNaFe)(Si_2O_6)$ $Ja - Aeg - Dio$	Verde muy oscuro a negro	6 – 6.5? / Piroxenos	
Pumpellyita (Fe^{3+})	$Ca_2Fe^{3+}(Al, Fe^{3+})_2(SiO_4)(Si_2O_7)O(OH)H_2O$	Verde olivo	5.5 / Pumpellyita	3.2

5.2 CIVILIZACIÓN MAYA

Los mayas configuran una de las culturas más avanzadas de Mesoamérica. Durante la época precolombina, esta cultura ocupaba un entorno de 400 000 km² que, en la actualidad, corresponden al sureste de México (estados de Campeche, Chiapas, Quintana Roo, Tabasco y Yucatán), Belice, Guatemala, el occidente de Honduras y Salvador.

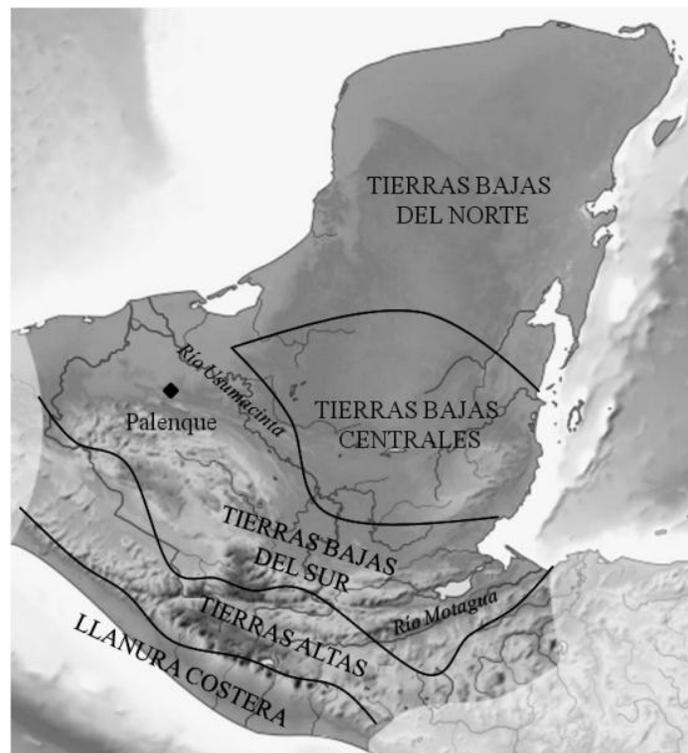


Fig. 5.2 En este mapa se muestra la región geográfica ocupada por la civilización maya, las divisiones que esta tenía, así como la posición de Palenque, del Río Usumacinta y del Río Motagua.

Como civilización, los mayas conforman un grupo heterogéneo de etnias con alrededor de 44 lenguas, así como distintas costumbres e historia. Su sociedad se desarrolló en tres regiones distintas: norte, sur y centro; y vivió tres momentos históricos previos a la conquista de México, que son relativamente fáciles de recrear debido a la continuidad histórica en los relatos mayas. De acuerdo con ello, se ha establecido una relación entre las zonas y los momentos históricos de la vida maya.

La zona norte es una región pedregosa y semiárida en los estados de Yucatán, Campeche y Quintana Roo, México; el clima es cálido y seco con vegetación de monte bajo. Esta zona vio nacer la civilización maya que se instaló en ella en el periodo Arcaico (2500 a. C.). Posteriormente, parte de la población se desplazó hacia el sur, probablemente en busca de mejores tierras agrícolas, así llegaron a la zona central que abarca Tabasco y parte de Chiapas, México; El Petén, Guatemala; Belice y la parte oriente de Honduras. Esta región posee un clima caliente – húmedo con lluvias abundantes y vegetación tropical. Aquí se desarrolló el periodo Clásico maya entre el año 300 y 900 d. C, esta época se caracterizó por notables progresos intelectuales y artísticos para los mayas. El periodo Postclásico comenzó a finales del siglo IX d.C. con el abandono de muchas de las más grandes ciudades mayas, reiniciando su actividad en la zona sur localizada en las tierras altas y faja costera del Pacífico, parte de Chiapas, Guatemala y El Salvador, donde permanecieron hasta la época de la Conquista [65].

Las ciudades que construyeron durante los tres periodos se caracterizan por estilos propios que dependían de la región en la que se hallaban. Durante el periodo Clásico, las urbes se caracterizaron por poseer un centro ceremonial donde residían las clases altas, comerciantes y artesanos mientras que la población agrícola se localizaba en zonas cercanas a la selva.

A lo largo de su historia y debido a la diversidad geográfica ocupada, los mayas establecieron un sistema de comercio entre las distintas comunidades autónomas que conformaron su cultura. El intercambio se realizaba a lo largo de las rutas fluviales y los nexos comerciales se efectuaban a través de la clase dirigente, encargada también de repartir bienes y servicios a la población local.

En general, puede decirse que la civilización maya, como el resto de las comunidades precolombinas, eran regidas en un sistema teocrático que vivió su apogeo durante el Clásico. La religión era politeísta, naturalista y dual, es decir, contaba con múltiples dioses cada uno de los cuales correspondía a un fenómeno o elemento de la naturaleza con presencia femenina o masculina, bondadosa o malvada. Por su parte, los líderes eran a la vez sumos sacerdotes y eran la representación terrena de la divinidad por lo que tenían control absoluto sobre las tierras en su poder y traspasaban éste de padres a hijos.

Parte de sus creencias religiosas implicaban la modificación de las características físicas con fines rituales, entre estas se cuenta la modificación de la posición de los ojos para obtener una vista estrábica, la deformación del cráneo, la pintura corporal, la excoiación, limado y perforado de dientes, perforaciones y expansiones corporales en orejas y labios. También se realizaban sacrificios y ceremonias tanto particulares como comunitarias.

Existe mucho que relatar con respecto a la cultura maya, tanto su historia precolombina como la actual es prolífera e interesante. Realizaron múltiples hallazgos científicos así como grandes obras artísticas, muchas de ellas elaboradas en conjunción con sus creencias religiosas. Una de las más grandes expresiones de pericia artística y fabricación de joyas es el ajuar funerario del rey maya K'inich Janaab' Pakal, en el cual se conjuntan uno de los más grandes deseos mayas: la inmortalidad.

5.3 K'INICH JANAAB' PAKAL

K'inich Janaab' Pakal* (Escudo Solar ¿?), también llamado Pakal II o Pakal el Grande, nació en el año de 603 d. C., hijo de K'an Mo Hix e Ix Sak K'uk y fue uno de los más grandes gobernantes mayas. Ejerció su gobierno en la ciudad de *Lakam Ha*[†] o *B'aakal*, hoy Palenque (Fig. 5.3), situada cerca del río Usumacinta en Chiapas, México; logrando que alcanzara uno de sus periodos de esplendor.

Durante la infancia del rey, Palenque vivió importantes cambios políticos y se especula que Pakal II heredó el trono por vía materna. Posiblemente, a causa de ello, en 626, a manera de alianza y para fortalecer a su descendencia, Pakal II contrajo matrimonio con la señora Tz'akbu Ajaw, princesa de Toktahn y Uxte'k'uuh[‡], y como producto de este matrimonio nacieron: K'an Bahlam II (635), K'an Joy

* La traducción del nombre de este gobernante es complicada, sin embargo se sabe que este nombre se divide en tres partes. La primera “K'inich” compara al gobernante con el Sol; la segunda “Janaab” carece aún de una traducción aceptable, mientras que la tercera “Pakal” significa escudo [8]. Con esta combinación se han realizado varias traducciones al nombre como por ejemplo: Gran Sol ¿? Escudo, Escudo Radiante ¿? o Escudo ¿? de Rostro Solar.

[†] Esta ciudad fue fundada alrededor del año 100 a.C., era capital de la región *B'akaal* durante el periodo Clásico temprano, alcanzó uno de sus periodos de esplendor durante el reinado de Pakal II.

[‡] Toktahn, “centro de nubes”, es una región no localizada que se cree era la sede original de Palenque antes del año 490, cuando parece haber cambiado de sede a la actual localización de Palenque. Por su parte, la región de Uxte'k'uuh, “tres dioses”, era cuna de otros miembros de la nobleza palencana y estaba ubicada, al parecer, hacia el poniente [66].

Chitam II (644) y Tiwohl Chan Mat (648 – 680), siendo sus dos primeros hijos también gobernantes de Palenque.

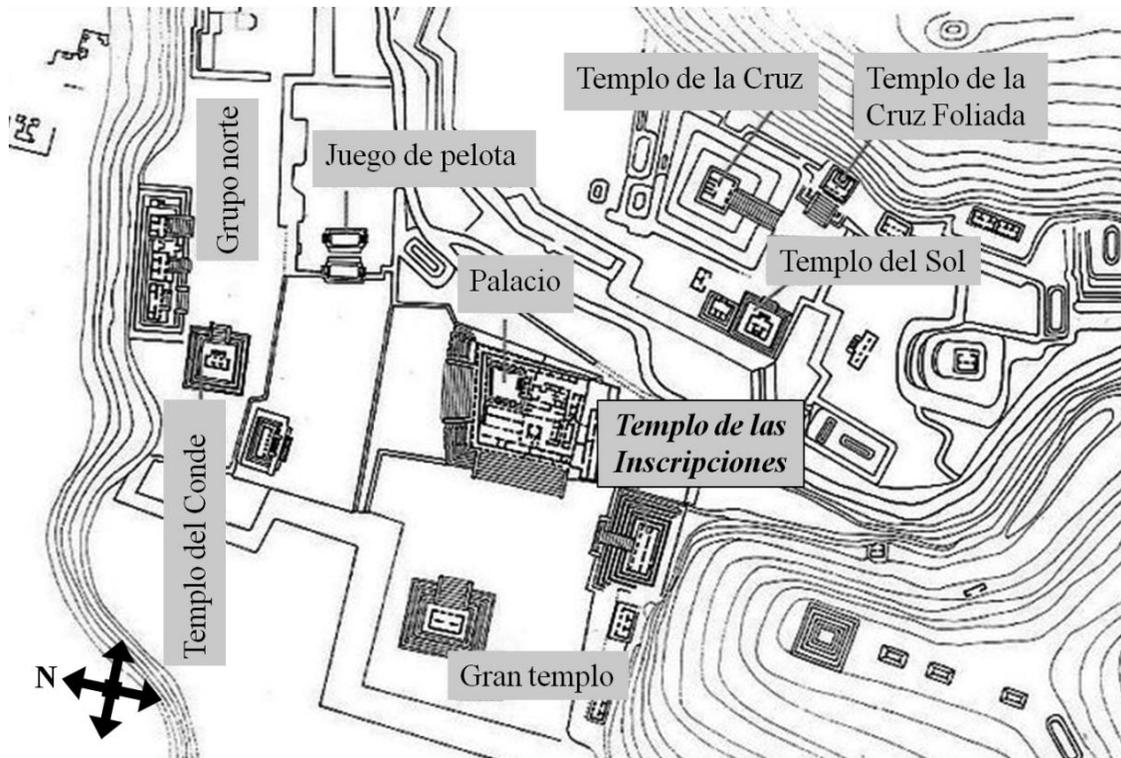


Fig. 5.3 Mapa de la zona arqueológica de Palenque.

Durante su reinado, Palenque se desarrolló como un estado próspero y estable, permitiendo con ello explotar la excelente posición geográfica que posee la ciudad para mejorar su situación económica. El gobierno de Pakal II fue tan exitoso que su gloria se plasmó en murales muchos años después de su muerte, cobijando el gobierno de su nieto K'inich Ahkal Mo' Nahb II, hijo de Tiwohl Chan Mat [8].

El mandato de Pakal el Grande impulsó notablemente la arquitectura y el arte en el estado de *Lakam Ha*. El primer proyecto arquitectónico de Pakal II fue el Templo Olvidado en el año de 647, en él se haya la ofrenda funeraria de su padre y albergó la primera inscripción palencana que sobrevive en la actualidad. Su proyecto más ambicioso fue la ampliación de El Palacio (654) y el inicio de su mausoleo, Templo de las Inscripciones.

Finalmente, tras 80 años de vida y 68 años de reinado, la vida mortal de K'inich Janaab Pakal culminó e inició su camino de la muerte para después renacer como divinidad del maíz. Para realizar su viaje al inframundo, se realizaron las ceremonias públicas y su cuerpo fue purificado, protegido con resina natural (hule o chicle) y ataviado con un rico ajuar de jade para después ser llevado a la cripta donde fue sellado con una gruesa capa de cinabrio al rojo vivo*.

5.3.1 El ajuar funerario de Pakal II

Se sabe que las componentes de la ofrenda y del ajuar funerario fueron preparadas con antelación aunque ni el taller ni los yacimientos de jade utilizados para elaborar el ajuar han sido ubicados arqueológicamente. Además se tiene conocimiento de que, debido a la divinidad intrínseca del jade así como su difícil obtención, muchas de las piezas fueron manufacturadas a partir de antiguas reliquias familiares y la pedacería producto de la fabricación del ajuar se colocó también como ofrenda sobre el sarcófago del rey.

Todos los elementos hallados en la cripta del Templo de las Inscripciones conjuntan el universo simbólico del ritual funerario maya que expresa el trayecto que habría de recorrer a su muerte K'inich Janaab' Pakal; constituyendo una ofrenda que revela el carácter del soberano a quien se atribuía la encarnación de la divinidad en la Tierra (dios del maíz) y el enlace entre el mundo material y el espiritual (árbol del mundo†).

El modelo dentro del sarcófago estuvo conformado por las cuatro cuentas de jade: una esfera y un cubo, colocadas en las palmas de las manos del soberano, y dos esferas, una de ellas hueca y con una tapa en forma de flor, para los pies del señor (Fig. 5.4). El centro fue indicado por una figurilla de jade del Dios del Maíz Cocodrilo colocada sobre la región pélvica y al lado de su pie izquierdo se colocó una figurilla en jade del dios *Pax*, deidad del Árbol del Mundo de Precioso Jade, que acompaña entonces al soberano y refuerza esta misma función en su persona [67].

* En general, dada su semejanza con la sangre, el cinabrio se asociaba con el nacimiento y el punto cardinal Este y, por tanto, como propiciador de la inmortalidad (De la Garza, 1997: 28). En el microanálisis de pequeñísimos fragmentos de piel y de los huesos contenidos en el sarcófago de Palenque se detectaron al menos seis estratos superpuestos de distintos materiales: resina natural, cinabrio, chapopote, cinabrio mezclado con hematita, chapopote nuevamente, y, por último, hematita mezclada con chapopote.

† Según los mayas, el Árbol del Mundo es el que crea y mantiene las cuatro direcciones del mundo.

Sobre su cabeza se colocó una banda de lino con 38 discos de jade y el relieve de *Hu'unal* (deidad del sacrificio de sangre). Además facturaron dos pequeños tubos que a la postre servirían para realzar el peinado (porta mechones) y se le colocaron orejeras compuestas* cuyas piezas principales son flores de forma cuadrangular a las que se inserta un tapón de jade con forma de pequeña flor en la parte posterior; al reverso del cual se colocó originalmente una perla cubierta con una gruesa capa de resina que servía a su vez como freno para impedir que la cuenta tubular resbalara hacia el frente. Para reforzar la estrecha relación de Pakal II con las deidades del maíz se colocaron brazaletes o muñequeras conformados por ocho hilos de 25 cuentas de jade cada uno indicando su esencia como dios del maíz. Como complemento simbólico de estas prendas, el soberano llevaba cuatro anillos lisos; cinco estriados como vainas de cacao con los extremos cortados; y el décimo, colocado en el pulgar de su mano derecha, que posee en alto relieve el cuerpo agazapado del dios del maíz.

Janaab' Pakal fue aderezado dentro del sarcófago con un pectoral de nueve hilos, dividido en 21 secciones de nueve cuentas tubulares cada una, el cual hace referencia a los nueve niveles de los mundos sobrenaturales y al inicio de una nueva rueda calendárica, implicando con ello la renovación constante en el ciclo de vida, muerte y renacimiento. Sobre el pectoral descansaba un collar originalmente constituido por 118 cuentas de jade en su mayoría de forma esférica, complementado con cuentas semejantes a vainas de cacao, flores de cacao y de mamey; y nenúfares o flores de jade.

Entre los objetos de la ofrenda, el más destacado es la máscara funeraria de mosaico de jade que constituye un retrato de K'inich Janaab' Pakal cuya finalidad era permitirle personificar al dios que emulaba. Esta máscara, como el resto de las máscaras mayas de mosaico de piedra verde, fue concebida con materiales preciosos relacionados íntimamente con los estratos divinos, de manera que se facilitara el proceso mediante el cual el soberano se trasladaría hacia los planos sobrenaturales. Para simbolizar el aliento esencial del espíritu que a través de la máscara adquiriría la capacidad de trascender, se colocó una pieza de jade con forma de *Ik'* en el interior de la boca de la máscara de jade.

* La orejera derecha está constituida por seis elementos originales; sólo se conservan cuatro de la izquierda.

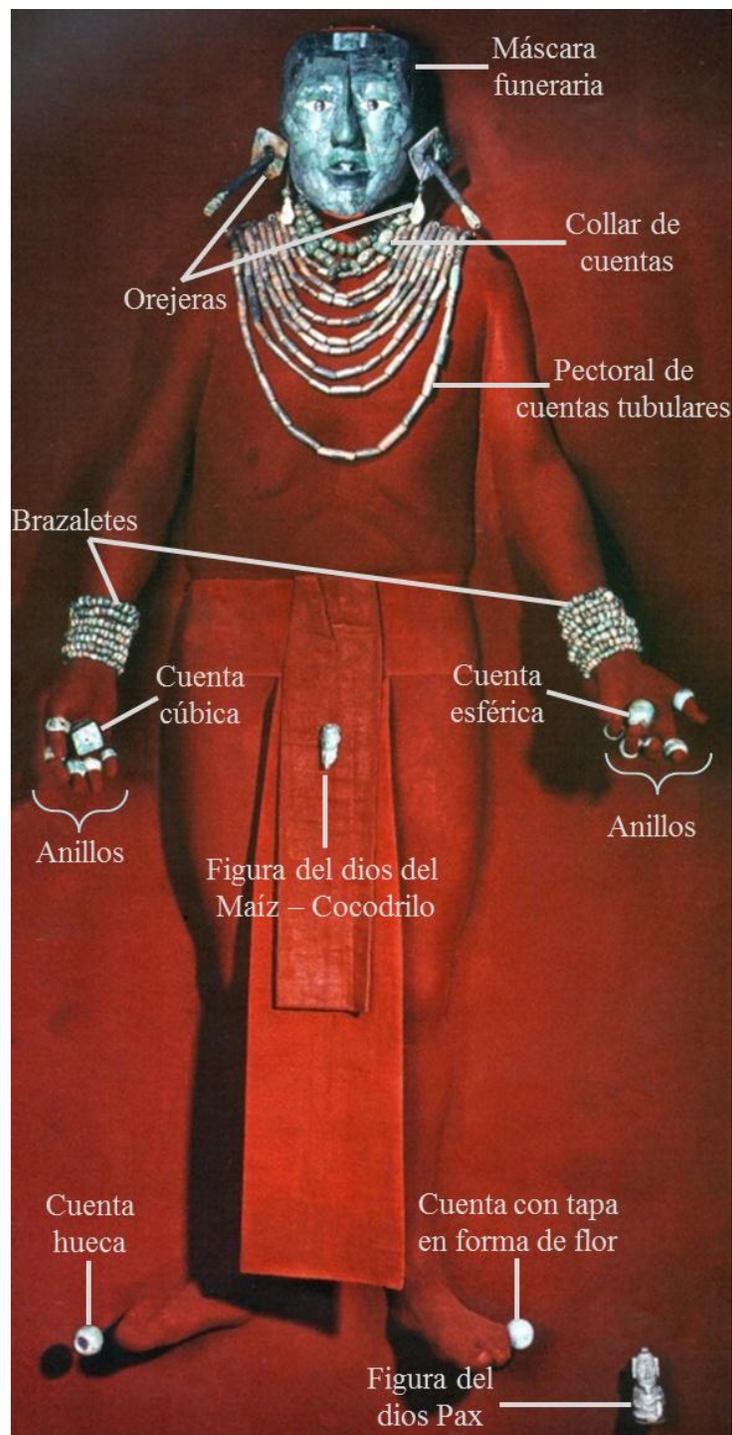


Fig. 5.4 Ajuar funerario de K'inich Janaab' Pakal.*

* Las imágenes 5.4 a 5.9 se tomaron del libro: FILLOY – Nadal L. coord., 2010, “*Misterios de un rostro maya. La máscara funeraria de K'inich Janaab' Pakal de Palenque*”, México, Instituto Nacional de Antropología e Historia, pp. 212 (Fig. 5.4), 25, 51, 108 (Fig. 5.5); 180, 182 (Fig. 5.6); 116, 175, 189 (Fig. 5.7); 193 (Fig. 5.8).

Finalmente, dado que *Itzamnaah* (deidad del cielo) formó parte integral la vida de Pakal el Grande, en la forma de dos pequeñas cabezas de mosaico de jade que fueron depositados sobre la lápida (Fig. 5.5). El mosaico central retrata al dios como un anciano en su aspecto de sabiduría, experiencia y profundo poder espiritual, mientras que el segundo mosaico lo retrata como un joven en la plenitud de la existencia. Bajo las pequeñas cabezas, tres hachuelas de pedernal pendían de sus respectivos *pop* (semejando tiras de palma), a la manera en que este tipo de rostros es representado en estelas y dinteles mayas.



Fig. 5.5 Máscaras funerarias del rey Itzamnaah encontradas sobre la lápida del rey Pakal II. *i)* Representación del dios Itzamnaah joven con su respectivo juego de hachuelas; *ii)* Máscara representando al dios Itzamnaah viejo; *iii)* Jeroglífico que representa al dios Itzamnaah.

5.3.2 Hallazgo, reconstrucción y restauración del ajuar funerario de Pakal II

Una vez sellada, la cripta funeraria de Pakal el Grande se mantuvo oculta mil trescientos años hasta que, después de tres años de exploración en la zona de Palenque, Alberto Ruz Lhuillier y su equipo la descubrieran en 1952. Este hallazgo es uno de los más grandes descubrimientos de la arqueología Mesoamericana pues, hasta entonces no se había encontrado otra cámara sellada con la

ubicación, dimensiones, manufactura, contenido y relieves como la que A. Ruz encontró en el Templo de las Inscripciones. De hecho, esta fue la primera y, actualmente, la única ocasión que se ha encontrado una cámara subterránea que forma parte de la construcción y no es una subestructura de la misma.

Tras el descubrimiento, registro de ubicación y levantamiento de todos los elementos de la ofrenda, en 1953, se realizó un primer montaje de los mismos, dando prioridad a la máscara de piedra verde encontrada sobre el rostro del personaje enterrado, desconocido en ese momento (Fig. 5.6). Este primer montaje se llevó a cabo con la ayuda del grabador Alberto García Maldonado y se caracterizó por las reducidas dimensiones del volumen general, la estrecha distancia entre los lagrimales y grandes pabellones auriculares.



Fig. 5.6 En ésta se muestra la fotografía tomada a la cámara tras su descubrimiento (i), el relieve sobre el sarcófago (ii) y la posición de las teselas y cuentas al momento del hallazgo.

Un año después se modificó el primer soporte de la máscara para ajustar la forma y el volumen de manera que se obtuvieran proporciones y rasgos más naturales. Los cambios realizados durante este montaje sólo fueron volumétricos (se logró que la máscara cubriera completamente el rostro del soberano), pero conservó la distancia entre los lagrimales y el tamaño de los pabellones auriculares. Al parecer, la nueva imagen de la máscara tampoco satisfizo las expectativas por lo que, en 1955, se realizó un nuevo soporte bajo la dirección del arqueólogo Francisco González Rul.

Con el paso de los años, la máscara de piedra verde que representaba el rostro de Pakal el Grande sufrió varias deformaciones. Éstas debidas principalmente a que el soporte (plastilina), por su sensibilidad al calor, se reblandeció ocasionando una modificación en los ejes del rostro y provocó también que algunas de las teselas se desprendieran sin que se les colocara en su posición nuevamente. Ante esta situación, en 2001, un equipo multidisciplinario dirigido por el Departamento de Restauración del Museo Nacional de Antropología e Historia [10] propuso un nuevo montaje que solucionara los problemas anteriores y coincidiera, en lo posible, con las propiedades originales tanto de la máscara como del resto del ajuar.

En esta restauración de la máscara funeraria de Pakal II, luego de un registro fotográfico, se llevó a cabo un muestreo del soporte encontrando que era de materiales variados como son: papel, espuma de poliuretano, yeso, varias capas de pasta de cola animal y carga pigmentada; y plastilina verde y gris (Fig. 5.8 *i*). Posteriormente se realizó una limpieza bajo el microscopio; mientras que, de forma paralela, se realizó un estudio de la técnica de factura y los elementos constitutivos (históricos y materiales) de la obra.

Para ensamblar las piezas en su posición original se realizó un estudio gráfico de la máscara durante su hallazgo y al ser retirada del contexto, así como de los relieves, cabezas de estuco y datos osteológicos del cráneo del gobernante. En este proceso, se hizo evidente la simetría bilateral entre las teselas (éstas se asemejan en posición y forma en ambos lados del rostro, aunque cada una de ellas es única). Utilizando como patrón representación de estuco de Pakal II en su adultez, se sacó un molde de caucho silicón para reproducir con fidelidad las características morfológicas de la escultura, sobre éste se colocó una base de plastilina y se fueron colocando las teselas sobre ésta (Fig. 5.7). Con la base de

plastilina se generó un molde nuevo y después un contramolde, con el cual se realizó el soporte final en resina poliéster cristal (Fig. 5.8 *ii*).

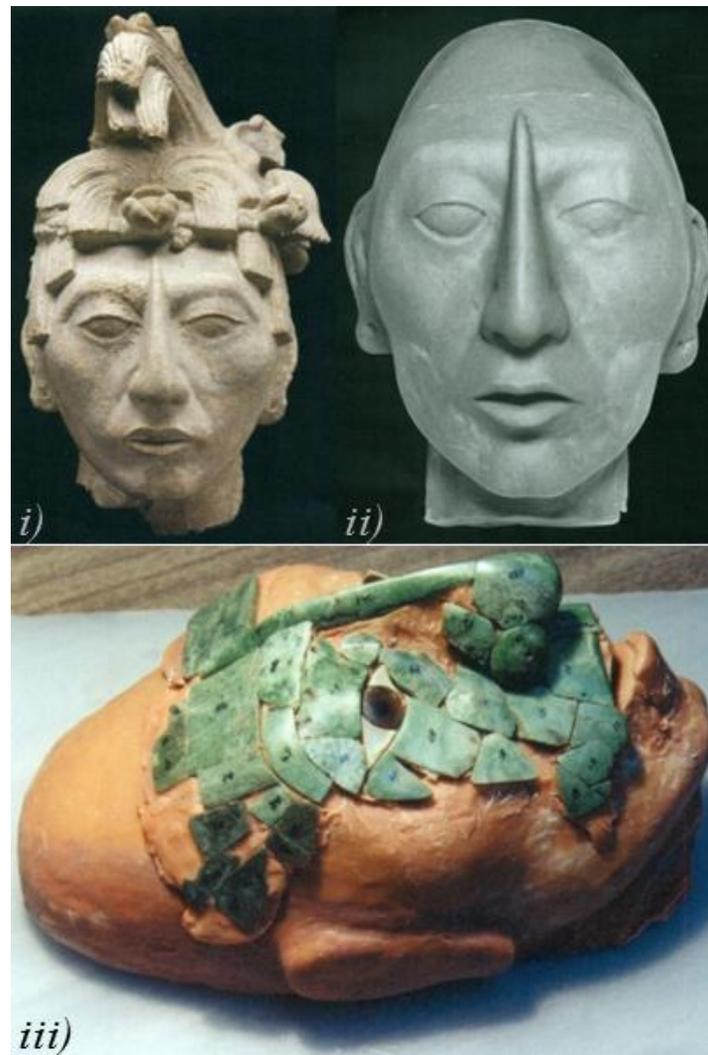


Fig. 5.7 i) Cabeza de estuco de Pakal II adulto; ii) Primer molde de la cabeza de Pakal II; iii) Molde definitivo de la cabeza de Pakal II con algunas de las teselas ensambladas sobre la base de plastilina.

En el proceso de restauración se decidió que el montaje se realizara sobre una base inerte, que favoreciera la conservación de los materiales constituyentes, y transparente, para apreciar (ulteriormente) la parte posterior del mosaico, ya que algunas de las teselas son piezas de antiguas joyas prehispánicas que presentan incisiones y grabados (Fig. 5.8 *iii*, *iv*), así como residuos de los materiales prehispánicos que constituyeron el soporte original (estuco, cinabrio, hematita, copa de Bursera, cera de abeja y goma o resina – Fig. 5.8 *v*).



Fig. 5.8 i) En esta imagen se muestra la diversidad de materiales utilizados en el soporte de 1955; ii) resina poliéster cristal utilizada en el montaje de 2001; iii, iv) teselas con grabado en la parte posterior; v) materiales prehispánicos adheridos en la parte posterior de una de las teselas.

Para adherir las teselas se aplicó adhesivo en los cantos para evitar contaminar los materiales prehispánicos adheridos en la superficie y, como material de refuerzo entre las piezas y para nivelar los pequeños espacios, se aplicó pasta cerámica coloreada con pigmentos orgánicos estables a la luz en tonos verde, ocre y sombra natural. Finalmente, este montaje implicó el realce de los pómulos, afirmación del mentón, elevación de los arcos superciliares, reducción del ancho de la frente, correcta ubicación de las teselas de la nariz y barba, recreación del pabellón superior de las orejas.

Por otra parte, el resto del ajuar se reensambló procurando conservar sus propiedades originales. En estos no se realizó un trabajo tan elaborado pues la mayoría sólo requirió la sustitución de los hilos

o cuentas originales y se instaló sobre tela. Al terminar este arduo trabajo, se obtuvieron joyas que corresponden con los atributos de la plástica maya.

Todo lo anterior permite establecer algunas de las finalidades de la caracterización del ajuar funerario de Pakal II. Primero, la identificación de los minerales utilizados en el ajuar complementa y aumenta las bases de datos correspondientes a las piedras verdes mesoamericanas; por otra parte, ésta permite establecer posibles rutas comerciales entre los distintos grupos mayas, así como determinar los yacimientos de “jade” que esta cultura utilizaba. Por otra parte, permite desarrollar y establecer los posibles métodos no destructivos, no invasivos y de análisis *in situ* que pueden utilizarse exitosamente para el estudio de estas piedras; contribuyendo no sólo en el ámbito arqueológico o antropológico, sino también aportando una metodología útil para la gemología, mineralogía, petrografía y geología. En caso particular de este análisis, el conocimiento pleno de los minerales que constituyen el ajuar permite además realizar una correcta conservación y restauración posteriores para el mismo.



Fig. 5.9 En este diagrama se muestran los distintos montajes que se realizaron a la máscara funeraria de Pakal El Grande: i) 1953; ii) 1955; iii) 2002

Capítulo 6. Metodología y resultados generales del estudio

Una vez establecida la teoría que sustenta las técnicas espectroscópicas utilizadas en este trabajo así como las razones para llevar a cabo el mismo; a continuación se presenta la metodología de cada análisis, algunas observaciones referentes a los equipos y resultados generales de cada estudio.

6.1 METODOLOGÍA

La metodología seguida en este análisis consistió en realizar una inspección previa con luz ultravioleta de todas las piezas que componen el ajuar funerario del rey maya Pakal; esto con la finalidad de distinguir entre los distintos materiales que componen a la pieza de acuerdo con su respuesta a este intervalo de luz. Las imágenes con luz ultravioleta determinan posibles zonas de interés tanto en la pieza como un todo así como en cada una de las teselas.

Si bien los estudios se realizaron en paralelo, la información se cotejó siguiendo el esquema mostrado en la figura 6.1. Primeramente se distinguieron los distintos tipos de minerales identificados por medio de espectroscopia infrarroja. Esta técnica posee una buena base de datos para minerales, además de que los espectros que se obtienen con dicho equipo son mucho más determinantes que los que se obtienen con el espectrómetro Raman. La identificación realizada con FTIR se comparó con los datos de la espectroscopia Raman, verificando con ello su consistencia y determinando además los espectros de Raman para las diferentes piedras verdes*.

* La necesidad de este paso se explica más detalladamente en la sección correspondiente a dicha espectroscopia.

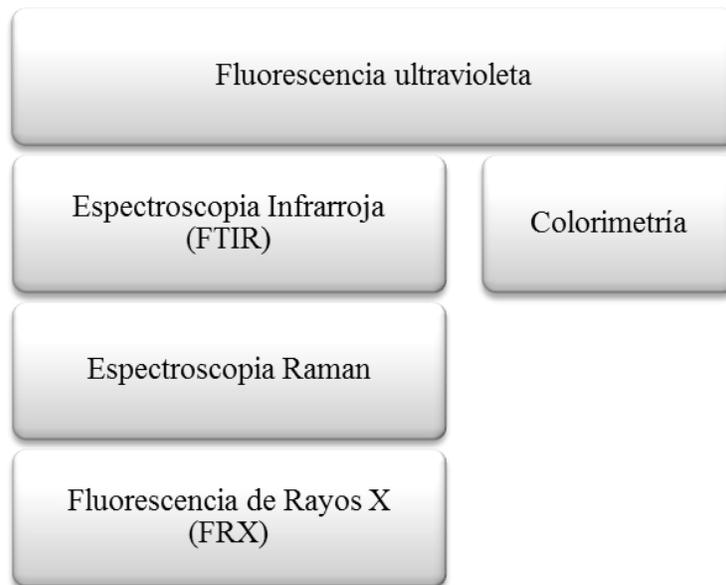


Fig. 6.1 Diagrama general representando el proceso de análisis.

Una vez que se conocieron los minerales se procedió a diferenciar la composición de los mismos mediante fluorescencia de rayos X, tanto entre las distintas especies como entre ellas mismas de manera que ésta información permitiera determinar las distintas fuentes de procedencia.

De manera independiente se realizó el análisis colorimétrico para determinar la homogeneidad visual en la elección de las piedras con las cuales se elaboraría el ajuar. Este estudio proporcionó además la información necesaria para comparar la cantidad de verde con las concentraciones relativas de cromo, cobre, hierro, zinc y níquel, y con ello la posible relación entre ambas medidas.

Finalmente, conjuntando todas las técnicas se realizó una caracterización eficaz y certera de las piezas que componen el ajuar funerario así como sus características particulares.

6.2 RESULTADOS GENERALES

6.2.1 Fluorescencia ultravioleta

A. *Condiciones de estudio*

Para obtener las imágenes de fluorescencia ultravioleta se emplearon lámparas UVGL – 58 UVP de 8 W que pueden emitir en onda larga (325 nm) u onda corta (240 nm). Las imágenes se realizaron únicamente con onda larga, en ausencia de luz visible y se utilizó una cámara Canon digital sin filtro para capturarlas.

B. *Resultados*

De las imágenes se destaca *a grosso modo* que, en general, la luz ultravioleta permite identificar visualmente muchas de las distintas componentes minerales del ajuar, ya sea dentro de una misma pieza o en una misma cuenta o tesela. Esto facilita considerablemente las consideraciones a tomar al momento de elegir los puntos de análisis, reduciendo el número de acuerdo con la respuesta observada.

Del análisis ultravioleta de la máscara funeraria del rey maya Pakal II (Fig. 7.1) se resalta primeramente que esta técnica espectroscópica pone en evidencia algunas diferencias en las distintas fases mineralógicas que componen a una misma piedra (p. ej. tesela 1) y, por tanto, permite definir puntos de interés para recabar información de tantas fases sea posible o necesario. Asimismo resalta comportamientos particulares de ciertos elementos de la pieza como es el caso de la luminosidad característica de las teselas que simulan el párpado (tesela 2) y pómulo (tesela 13) izquierdos, indicando con ello la posibilidad de la presencia de un material distinto. Este mismo análisis visual permite encontrar con facilidad los taponos de jade que poseen distintas teselas como se muestra en la tesela 58 de la Fig. A2.2*.

* Las imágenes con prefijo A, se encuentran en el Apéndice 1.

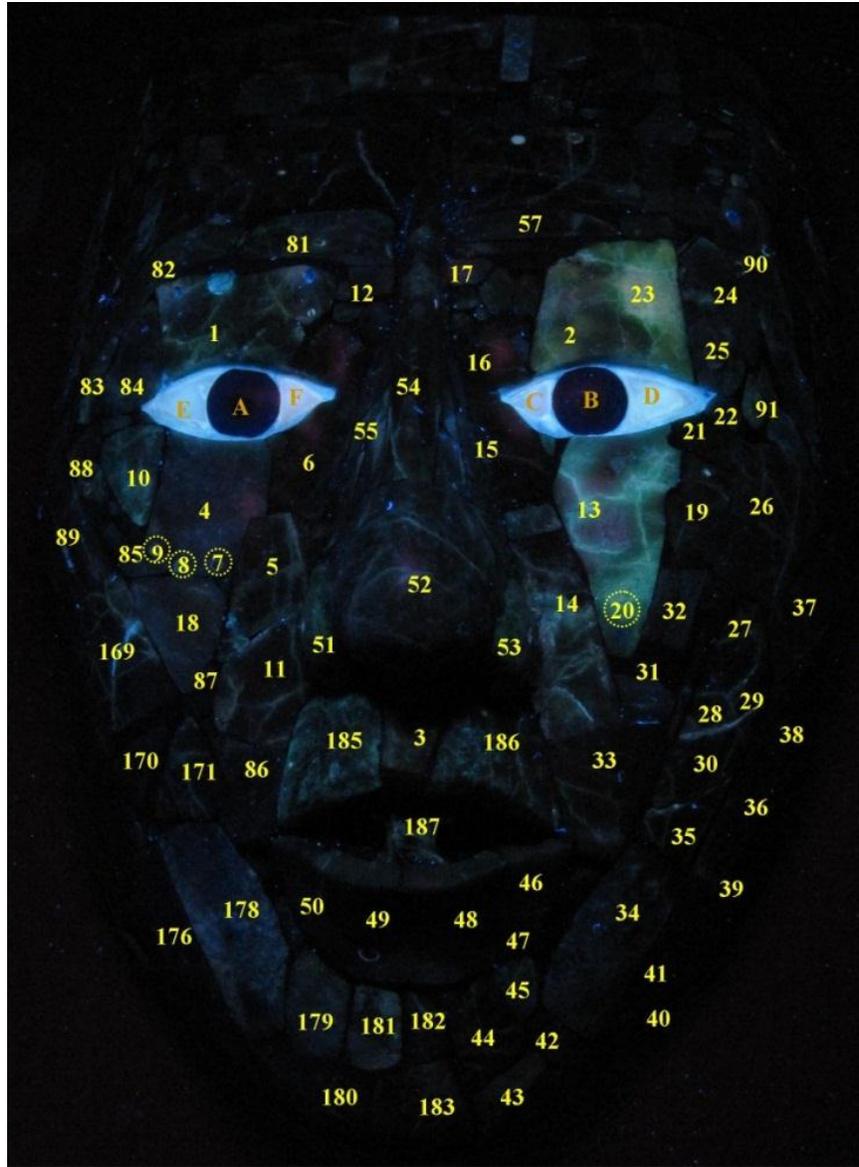


Fig. 6.2 Máscara funeraria del rey maya Pakal II con iluminación ultravioleta.

En lo que se refiere a las máscaras, en el caso de la máscara del dios Itzamnaah viejo (Fig. 6.2) presenta, aparentemente, un mismo material homogéneo como un todo así como en cada una de las teselas que las componen, es decir, no se observan cambios de fase en el mineral que compone a las teselas. Por su parte, tanto en la máscara del dios Chaak (Fig. 6.3) como en la del dios Itzamnaah joven (Fig. 6.4), existen diferencias de luminiscencia entre las teselas pero cada una presenta un material homogéneo en el que sólo se distinguen algunas fracturas estructurales. Todo lo contrario ocurre con la máscara de Pakal II, en ella todos los constituyentes son heterogéneos y es posible distinguir no sólo las distintas fases de un mineral sino también los distintos materiales que componen a la misma.

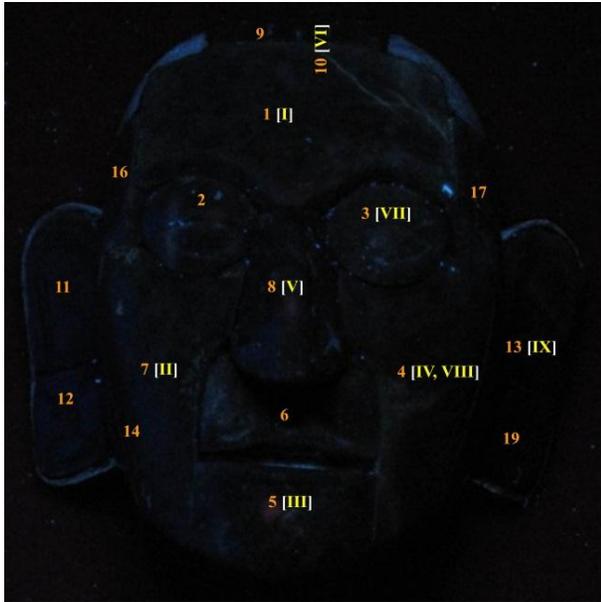


Fig. 6.3 Máscara del dios Itzamnaah viejo con iluminación ultravioleta. La numeración corresponde a la estadística realizada para los equipos SANDRA I (anaranjado) y III (amarillo).

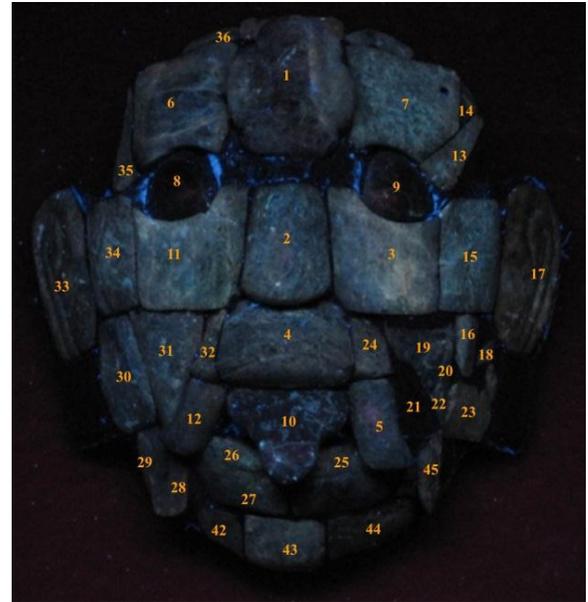


Fig. 6.4 Máscara del dios Chaak con iluminación ultravioleta.

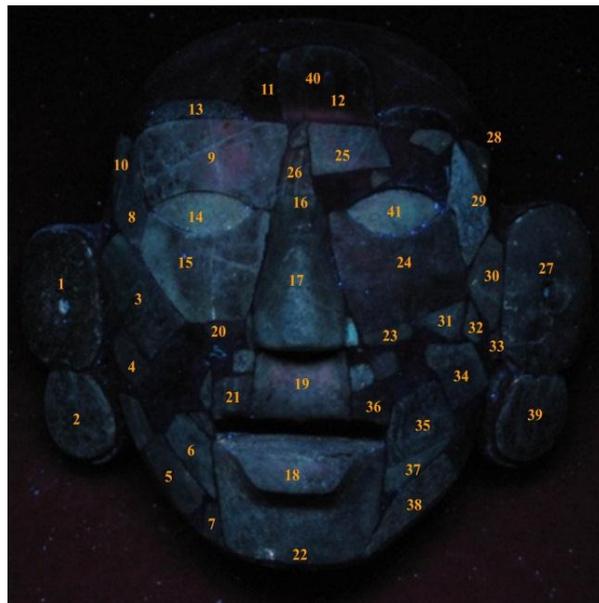


Fig. 6.5 Máscara del dios Itzamnaah joven con iluminación ultravioleta.

El collar también muestra un comportamiento homogéneo en muchas de sus componentes, siendo contadas aquellas que presentan una luminiscencia distinta (Fig. 6.6). Estas cuentas son, en general, opacas, aunque varias piezas centrales se muestren ligeramente más luminosas. Los brazaletes (Fig. 6.7

y 6.8) también presentan cuentas opacas en general, siendo el brazalete mostrado en la figura 6.8 el más heterogéneo de ambos.



Fig. 6.6 Collar de cuentas jade con iluminación ultravioleta.



Fig. 6.7 Brazalete 1 con iluminación ultravioleta.

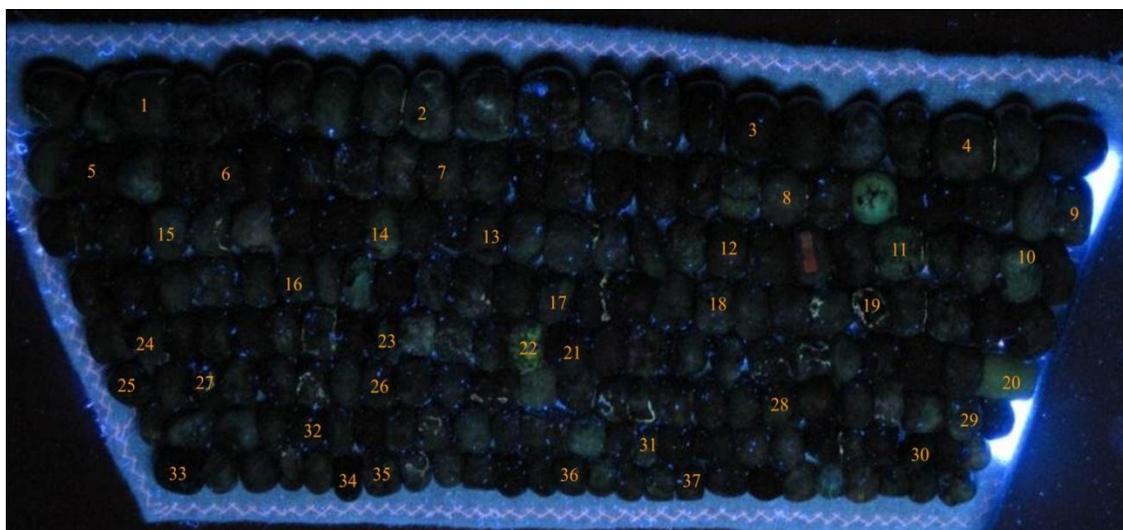


Fig. 6.8 Brazalete 2 con iluminación ultravioleta.

El pectoral presenta un comportamiento muy similar con cuentas opacas en su mayoría y algunas pocas con una luminiscencia mucho mayor (Fig. 6.9). En este caso, cabe resaltar que la luminiscencia de las piezas sustituidas es sustancial y permite identificarlas a simple vista. El contraste en la luminiscencia de las piezas originales del pectoral y las restauraciones es un dato útil sobretodo porque no ocurre con regularidad pues sucede que en muchos casos es muy difícil diferenciar entre las restauraciones y las piezas originales.

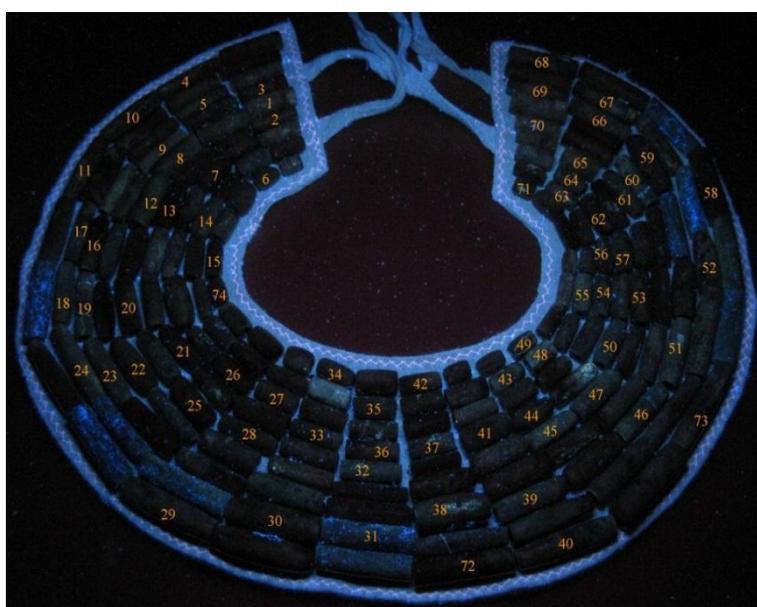


Fig. 6.9 Pectoral de cuentas tubulares con iluminación ultravioleta.

En lo que se refiere a las cuentas pequeñas del ajuar puede decirse que son homogéneas como piezas individuales. Si se les compara entre ellas la respuesta es heterogénea y es posible agruparlas dependiendo de si presentan algún grado de luminiscencia o son opacas a dicha radiación.

Por otro lado, las orejeras del ajuar presentan un comportamiento homogéneo en cuanto al soporte se refiere, siendo en ambos casos un material opaco a la luz UV. Por su parte, ambas tapas presentan una reacción heterogénea en la que se acentúa la diferencia de fases del mineral con el cual fueron fabricadas. En lo que se refiere a los colgantes de las orejeras, una de ellas conserva la perla original (Fig. 6.10 B) mientras que la otra es una sustitución, diferencia que se hace patente a simple vista (Fig. 6.10 A), siendo la segunda luminosa y primera la opaca.

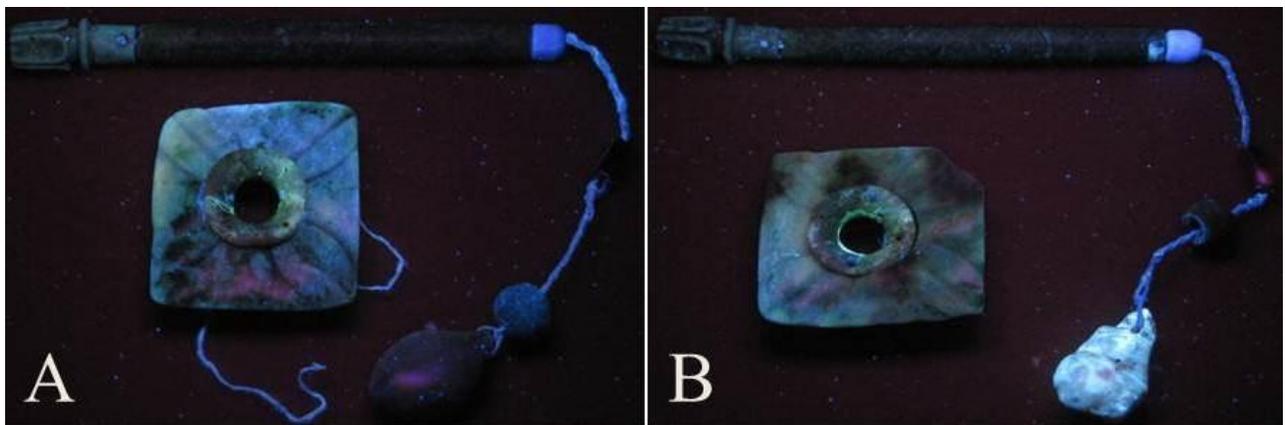


Fig. 6.10 Fluorescencia ultravioleta de las orejeras.

Las hachuelas (Fig. 6.11) son homogéneas tanto como unidad como en cada constituyente; únicamente en el conjunto de hachuelas *ii*), es claramente visible la diferencia entre la pieza central y las piezas laterales, ya que la primera se muestra más opaca a la luz ultravioleta. El grupo de hachuelas del cinturón con la máscara del dios Itzamnaah viejo (Fig. 6.11 *iii*) también muestra homogeneidad en sus componentes, sin embargo, se hace patente la presencia de minerales adicionales en la superficie.



Fig. 6.11 Fluorescencia ultravioleta de las hachuelas de cinturón de poder.

6.2.2 Espectroscopia infrarroja

A. Condiciones de estudio

El análisis FTIR se realizó en la región del infrarrojo medio con un espectrómetro Reaction View de fibra óptica Remspec® (Fig. 6.12), cuya área de análisis es de 3 mm., con resolución de 10 cm^{-1} y rango de 900 a 1500 cm^{-1} . Este equipo cuenta con una interfaz Ethernet* y con su propia dirección IP. Siendo controlado con el software especializado Opus®.

Las fibras ópticas utilizadas en este equipo poseen una tecnología que les permite multiplicar el rendimiento óptico de una sola fibra conservando la flexibilidad en los cables. Esta tecnología permite entonces maximizar el rendimiento de la relación señal – ruido y asegura una cobertura espectral más

*El término Ethernet se refiere a un estándar de transmisión de datos para redes de área local según el cual todos los equipos en una red de Ethernet están conectados a la misma línea de comunicación.

completa. Sin embargo, debido a la vibración en el vidrio utilizado (Se – H) existe una región de transmisión mínima a aproximadamente 2200 cm^{-1} .

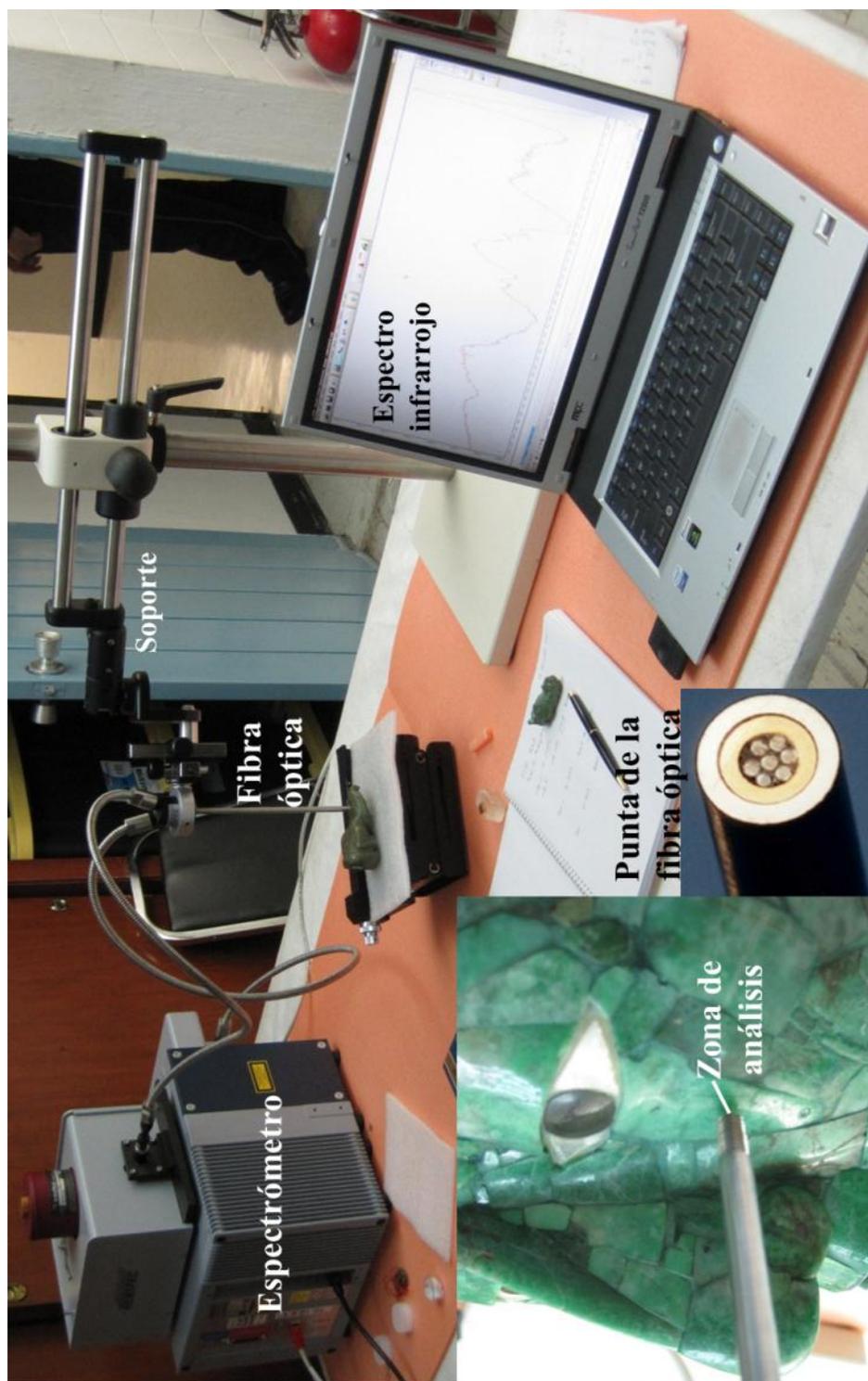


Fig. 6.12 Equipo utilizado en el estudio por espectroscopia de reflexión en el infrarrojo medio.

B. Resultados

La identificación por espectroscopia infrarroja permitió determinar 8 minerales distintos en el ajuar. Dos de estos minerales corresponden a carbonatos de calcio; de ellos, el más frecuente es el aragonito (Fig. 6.13), encontrándose en el juego de hachuelas del dios Itzamnaah joven (Fig. 7.51 4 – 6) y en la esclerótica de los ojos de la máscara de Pakal II.

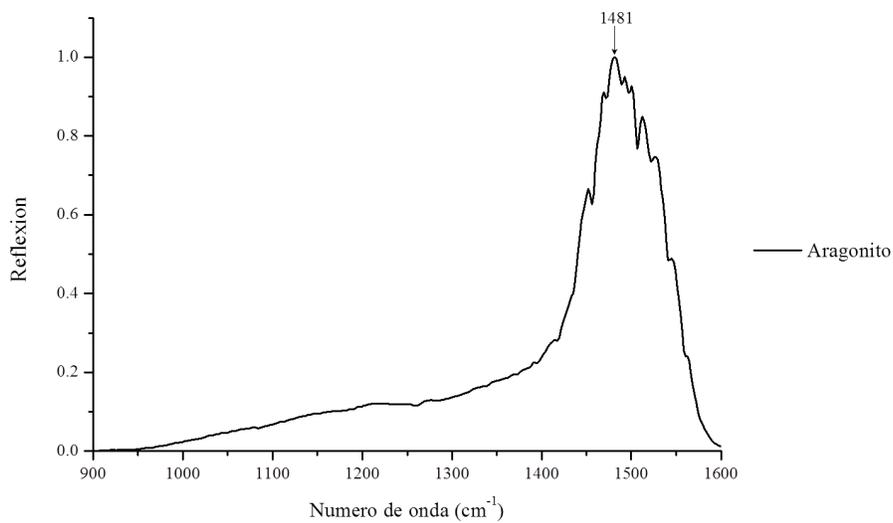


Fig. 6.13 Espectro de reflexión infrarroja del aragonito.

Otro de los carbonatos de calcio identificado fue el óxido de calcio, mejor conocido como cal o cal viva (Fig. 6.14). Se considera que este elemento es también una impureza ambiental sobre los materiales, ya sea que éste se obtuviera como resultado de la interacción de la ofrenda con el medio ambiente húmedo o fuera un agregado durante las ceremonias funerarias.

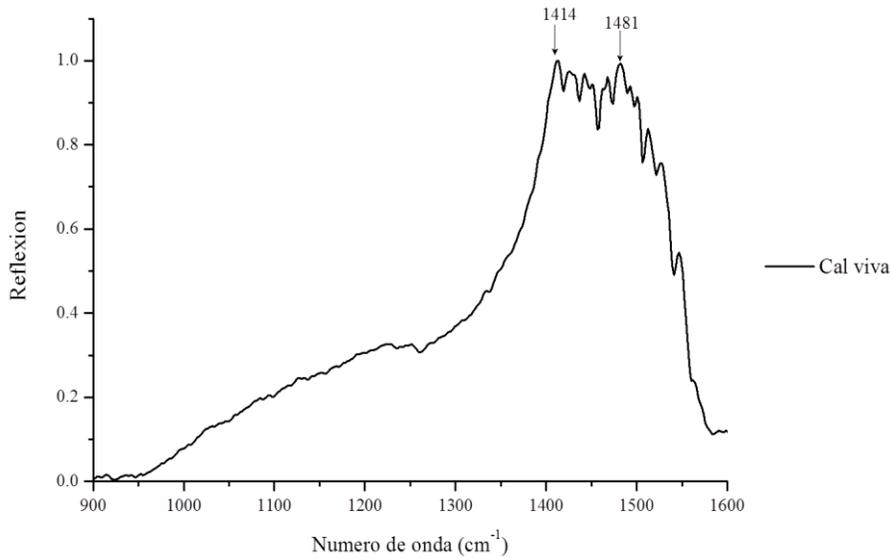


Fig. 6.14 Espectro de reflexión infrarroja de la cal viva.

En el conjunto de hachuelas del dios Itzamnaah viejo, se identificó cuarzo con cal (Fig. 6.15). El cuarzo es un mineral compuesto de dióxido de silicio, cuya presencia es abundante en las rocas graníticas, por lo que presencia se atribuye a este último comportamiento. En este caso, al igual que la presencia de cal se considera nuevamente una impureza ambiental; se considera que el cuarzo identificado no es la componente principal con la que fue elaborada esta pieza sino simplemente una inclusión en la piedra.

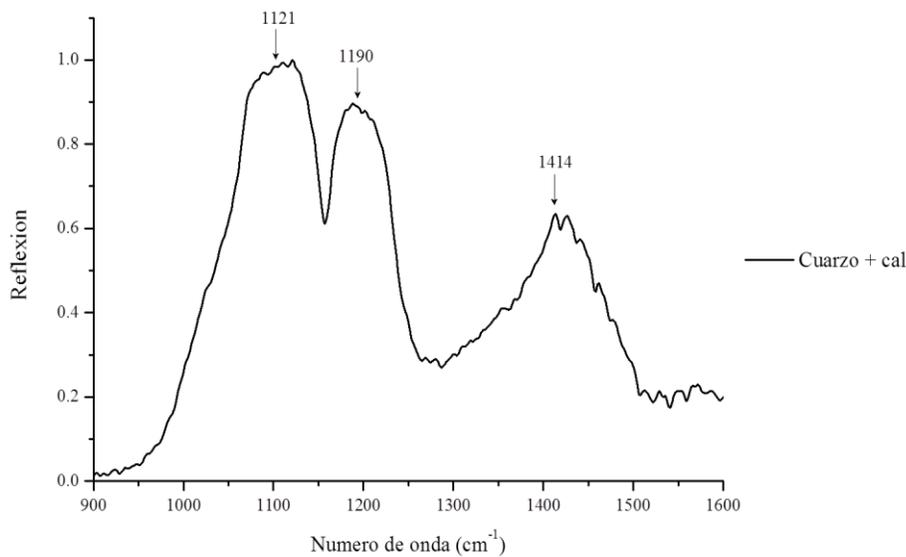


Fig. 6.15 Espectro de reflexión infrarroja del cuarzo + carbonatos de calcio (cal).

La pupila de los ojos de la máscara de Pakal II se identificó como obsidiana (Fig. 6.16). Es de resaltar que el espectro infrarrojo obtenido no coincide con el espectro infrarrojo de referencia [53], ya que éste muestra obsidiana mexicana y los estudios previos indican que las pupilas de los ojos de Pakal II fueron elaboradas con obsidiana guatemalteca provenientes de la región de El Chayal, Guatemala [68].

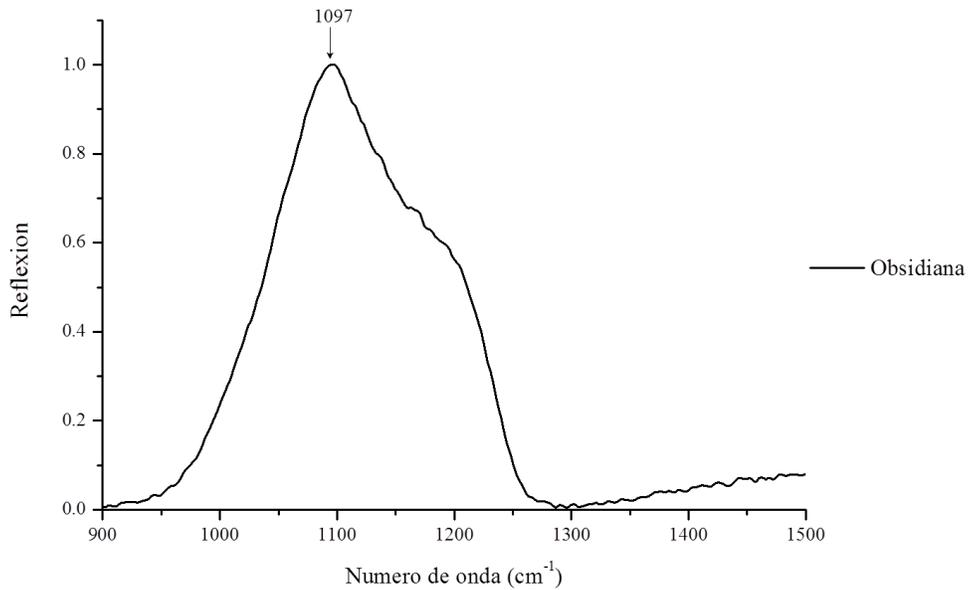


Fig. 6.16 Espectro de reflexión infrarroja de la obsidiana.

En lo que a las piedras verdes se refiere, un buen número de ellas se identificaron como jadeíta (Fig. 6.17), sin embargo, este mineral no resultó ser el único constituyente de las piedras verdes del ajuar funerario.

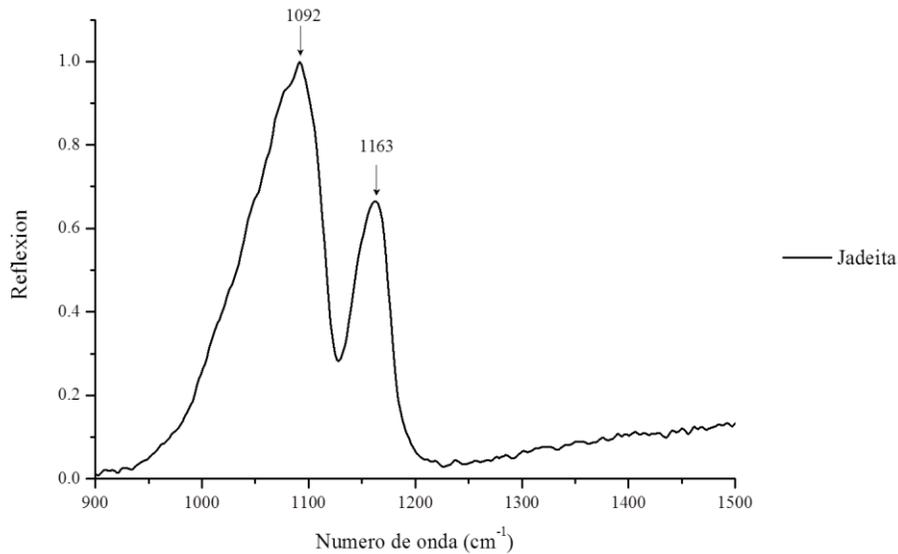


Fig. 6.17 Espectro de reflexión infrarroja de la jadeíta.

Se encontró una mezcla de jadeíta con una sustancia no identificada en las hachuelas del cinturón de poder del dios Chaak (Fig. 6.18). Particularmente, este jade presenta una tonalidad muy clara en comparación con el resto de jade encontrado y el pico extra que presenta en el espectro infrarrojo es característico del grupo carbonilo ($C = O$), lo cual significaría una impureza debido a las componentes orgánicas utilizadas durante los rituales funerarios o a intervenciones posteriores; aunque no se descarta la posibilidad de que se deba a alguna fase mineral de la jadeíta.

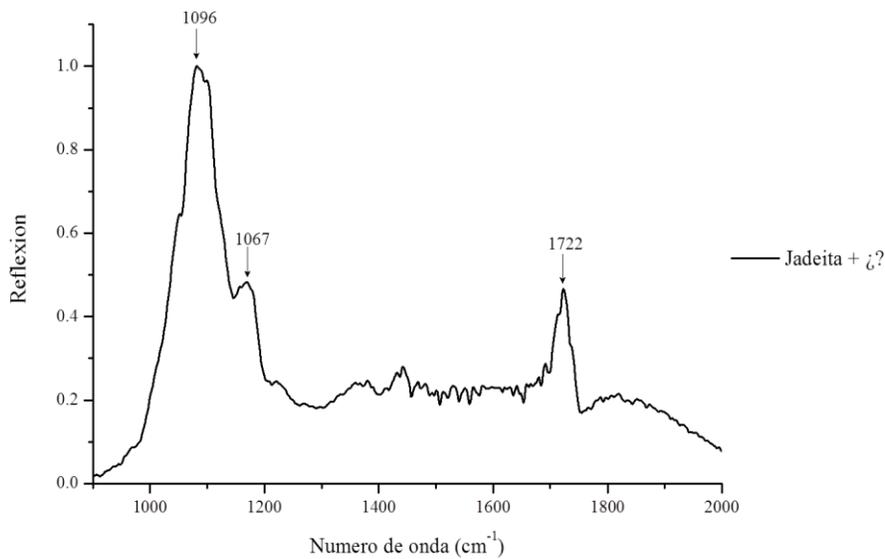


Fig. 6.18 Espectro de reflexión infrarroja de la jadeíta + ¿ $C = O$?

En una cantidad similar a la del jade, se identificó un material de piedra verde cuyo espectro infrarrojo no se halló en las bases de datos. Su espectro, como puede verse en la figura 6.19, presenta un pico principal al pico principal de la jadeíta; sin embargo, es claro que se tratan de materiales distintos considerando la posición de los picos secundarios de los mismos. En el futuro, para referencial a este espectro se le denominará Tipo IR1, donde el prefijo IR indicará la espectroscopia infrarroja.

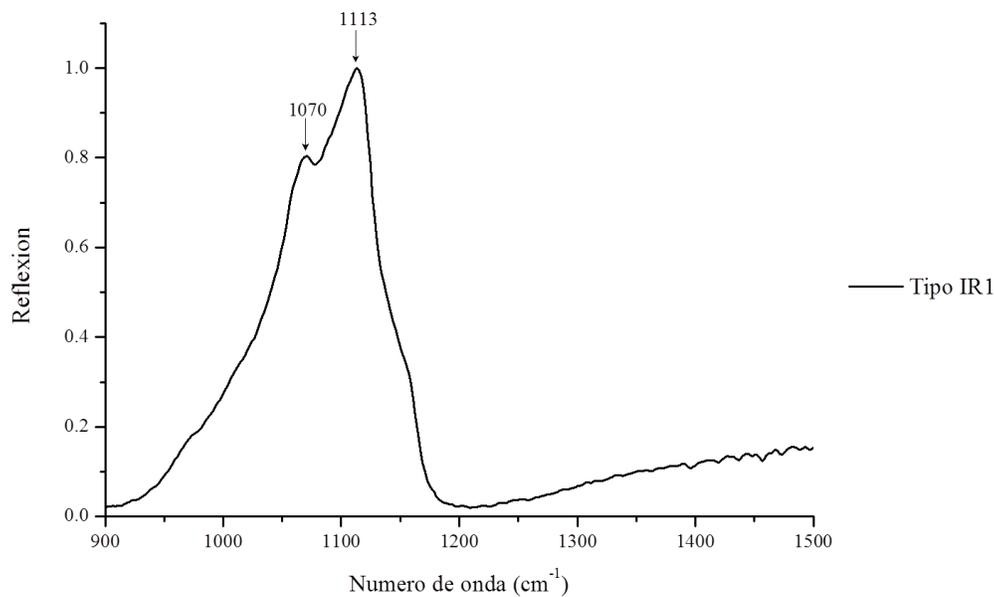


Fig. 6.19 Espectro de reflexión infrarroja del mineral denominado Tipo IR1.

Finalmente, se encontró una mezcla más compleja de albita con otros elementos minerales (Fig. 6.20). El espectro infrarrojo de la albita presenta picos en 1010 nm., 1043 nm., 1069 nm. y 1167 nm.; éstos coinciden con una buena parte de los picos encontrados, aunque falta por determinar al mineral que contribuye con los picos de 1085 nm. y 1148 nm. A esta mezcla se le denominará para efectos futuros, Tipo IR2.

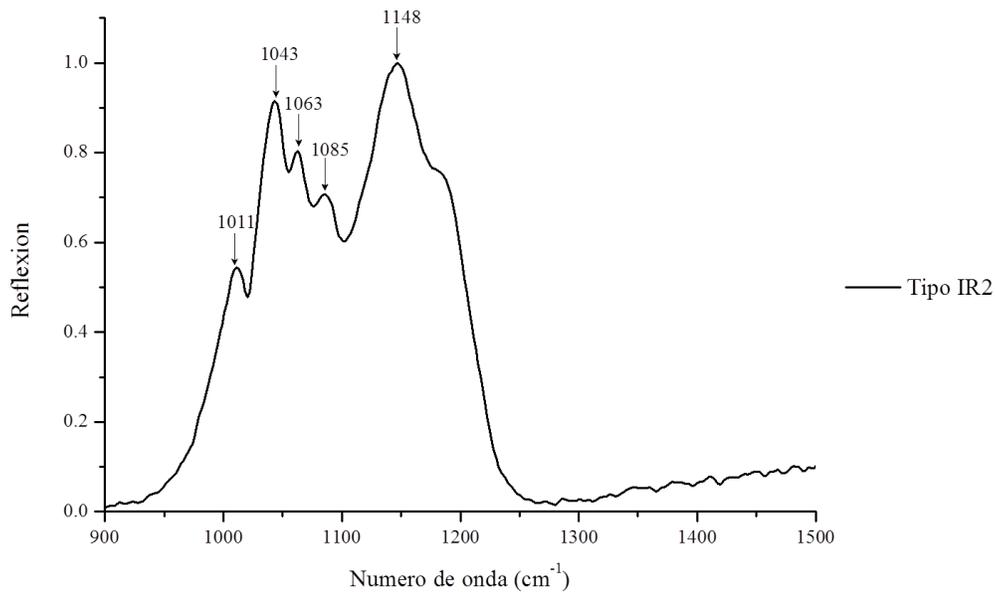


Fig. 6.20 Espectro de reflexión infrarroja del mineral denominado Tipo IR2.

6.2.3 Espectroscopia Raman

A. Condiciones de estudio

Las mediciones de Raman se realizaron con un espectrómetro Raman Inspector (Fig. 6.21) utilizando un láser de 785 nm de 120 mW., con resolución de 8 cm⁻¹ en un rango de 200 a 2000 cm⁻¹.

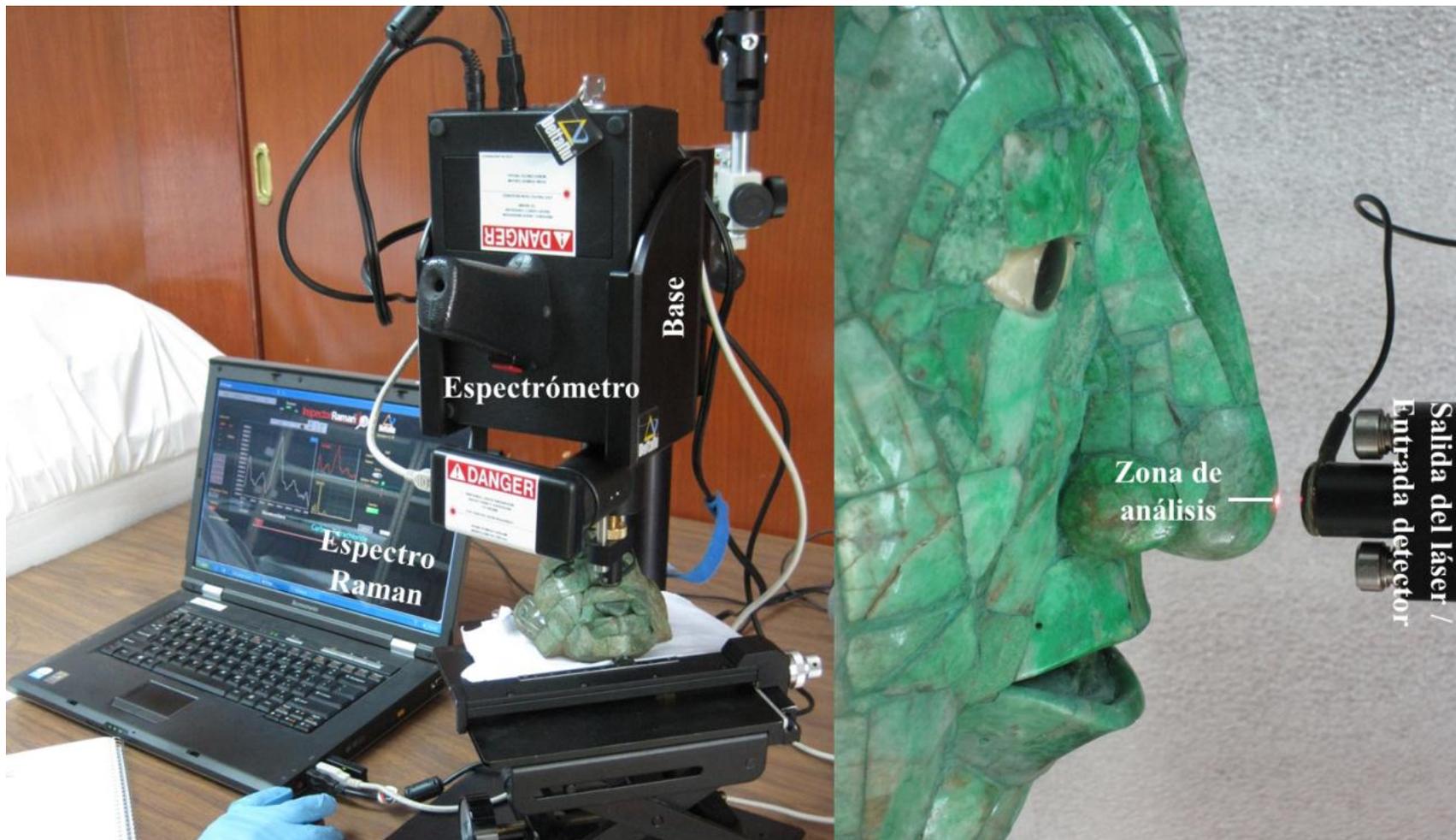


Fig. 6.21 Equipo para el análisis por espectroscopia Raman.

El espectrómetro de este equipo tiene una configuración Czerny – Turner*, la cual consiste en una red de difracción plana y dos espejos esféricos distribuidos como se muestra en la Fig. 6.22. Este arreglo es comúnmente utilizado en espectrómetros de pequeñas dimensiones debido a que los espejos pueden tener diferentes distancias focales, permitiendo acomodar los elementos ópticos en un espacio reducido.

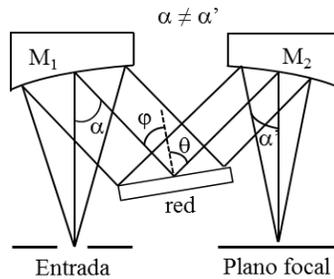


Fig. 6.22 Arreglo Czerny – Turner.

El software controlador del espectrómetro (NuSpec®) permite elegir el tiempo de adquisición de los datos (tiempo de integración, t), lo cual representa una considerable ventaja pues la detección de bandas y la identificación de los espectros de los materiales dependen del tiempo de integración; así como también el nivel de ruido que es inversamente proporcional a la raíz cuadrada del tiempo de integración $\left(\frac{1}{\sqrt{t}}\right)$.

Dado que la luz ambiental también influye en la adquisición de espectros, el mismo software posee una función denominada “Reference”, la cual permite restar el ruido de fondo a las mediciones. Finalmente, los espectros son procesados y comparados con bases de datos mediante el software Omnic®.

*En este tipo de configuración, el espejo esférico M_1 (colimador) captura los haces de la rendija de entrada y los refleja hacia la red de difracción. La rejilla de difracción, que es un espejo con rayado periódico de aproximadamente 1000 rayas por milímetro, los difracta en función de su longitud de onda. Posteriormente, el espejo M_2 (condensador) sitúa a la radiación sobre el plano focal del blanco.

B. Resultados

La espectroscopia Raman permitió identificar 5 tipos de minerales distintos. En las hachuelas y las escleróticas de los ojos de Pakal, se identificó el carbonato de calcio: aragonito (Fig. 6.23). Este espectro resultó concluyente en la determinación de dicho carbonato de calcio, esto debido a que el aragonito y la calcita pertenecen a la misma serie isomorfa, es decir, poseen la misma estructura química aunque no la misma estructura cristalina. A causa de ello, los espectros Raman e infrarrojo de dichos minerales son muy similares y su identificación debe realizarse con reservas y cuidado.

En este caso, se determinó que el mineral observado es aragonito por los picos característicos que éste presenta en 212 nm. y 263 nm; y que no posee la calcita. Si bien es cierto que los espectros observados no presentan los picos característicos en el rango de 1200 – 1400 nm. se cree que ello se debe a la baja intensidad de los mismos y al ruido del espectro. Otra explicación es que, debido a la presencia de otras fases minerales, sea la ausencia de estos picos la que caracterice a la fase observada en esta pieza.

Por otra parte, considerando que el aragonito es habitualmente encontrado en la concha de casi todos los moluscos así como en el esqueleto de los corales, la identificación previa de estas teselas como *pinctada mazatlánica* [69], refuerzan la identificación establecida por las técnicas de espectroscopia infrarroja y Raman.

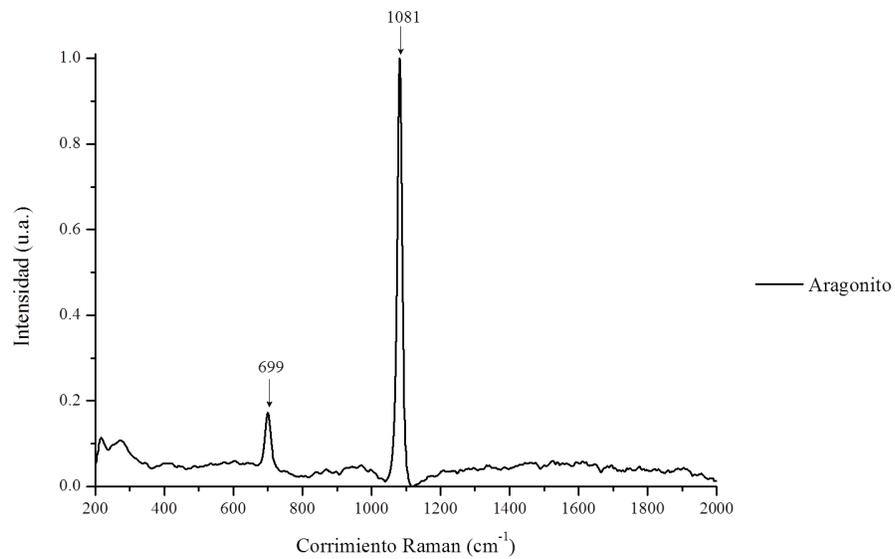


Fig. 6.23 Espectro Raman del aragonito.

En las cuentas verdes del pectoral se encontró cuarzo (Fig. 6.24). La mineralogía completa de dicha pieza incluye también minerales verdes, por lo que la presencia de dicho mineral está justificada dado que la mezcla de cuarzo verde con estos minerales es común en piezas de jade mesoamericano y su uso también era habitual.

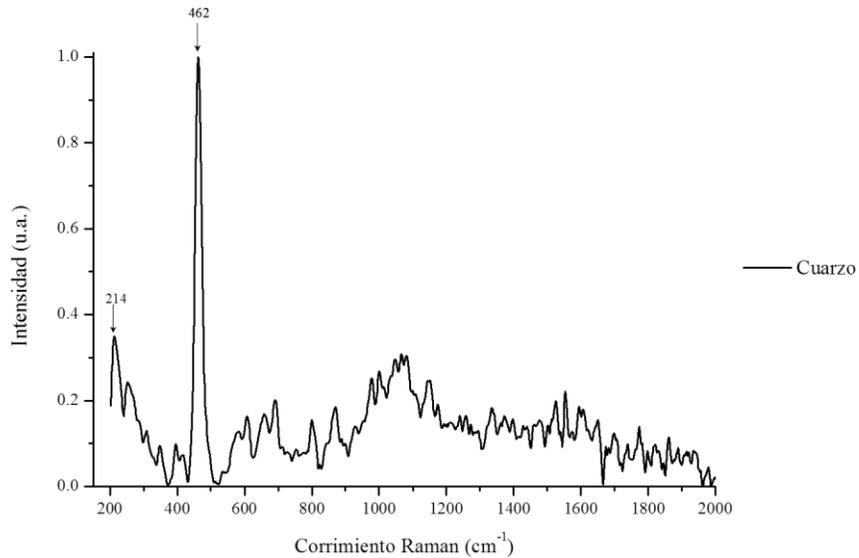


Fig. 6.24 Espectro Raman del cuarzo.

En cuanto a los minerales verdes, utilizando solamente la espectroscopia Raman, no es acertado dar una identificación utilizando únicamente los picos principales del espectro pues varios minerales verdes poseen picos muy parecidos aunque no en la misma proporción de intensidades (Fig. 6.25). Si bien esta última característica es útil para dar una identificación más acertada, lo correcto es cotejar los picos secundarios para que la identificación sea completa y correcta.

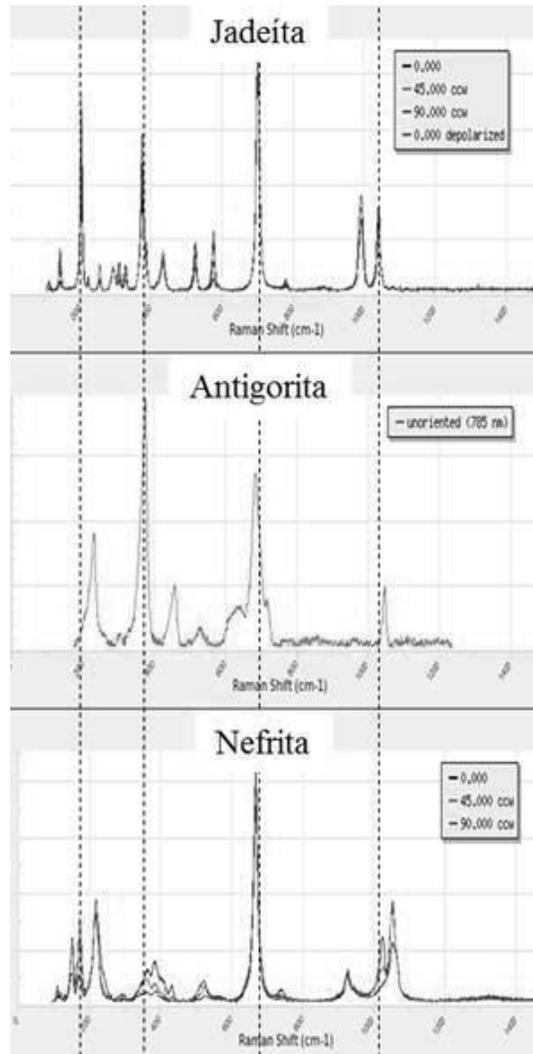


Fig. 6.25 Espectros Raman de tres minerales verdes: jadeíta, antigorita y nefrita tomados del catálogo digital RRUFF. Como se observa en la figura, los picos principales de estas tres minerales se encuentran muy cercanos entre ellos.

Debido a los problemas de fluorescencia y ruido que se presentan en el espectroscopio utilizado en este trabajo, la comparación de los picos secundarios no fue posible. Para determinar la presencia de jadeíta en las figuras 6.26, 6.27 y 6.28 se utilizó la comparación de las intensidades y se compararon los resultados de la espectroscopia Raman con los de la espectroscopia infrarroja.

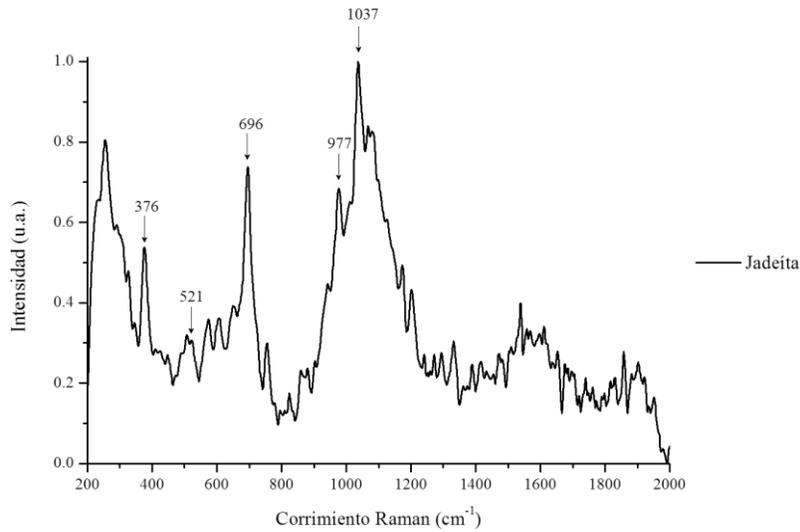


Fig. 6.26 Espectro Raman de la jadeíta.

Los espectros de las figuras 6.27 y 6.28 pertenecen a las hachuelas de jade a juego con la máscara del dios Chaak. Esta pieza no pertenece al ajuar del rey Pakal II sino a una ofrenda previa encontrada en el Templo Olvidado, a simple vista estas cuentas tiene un verde mucho más claro en comparación con los elementos de la ofrenda del Templo de las Inscripciones, este hecho, la identificación infrarroja y la comparación de espectros Raman de piezas de jade de tonos claros indican que se trata de jade mezclado con otros minerales, aunque no se identificaron estas fases adicionales.

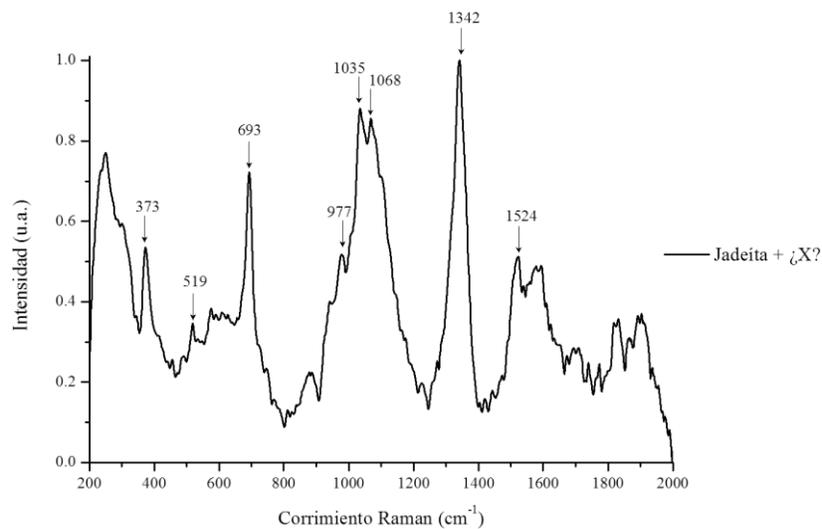


Fig. 6.27 Espectro Raman de jadeíta + ζX?

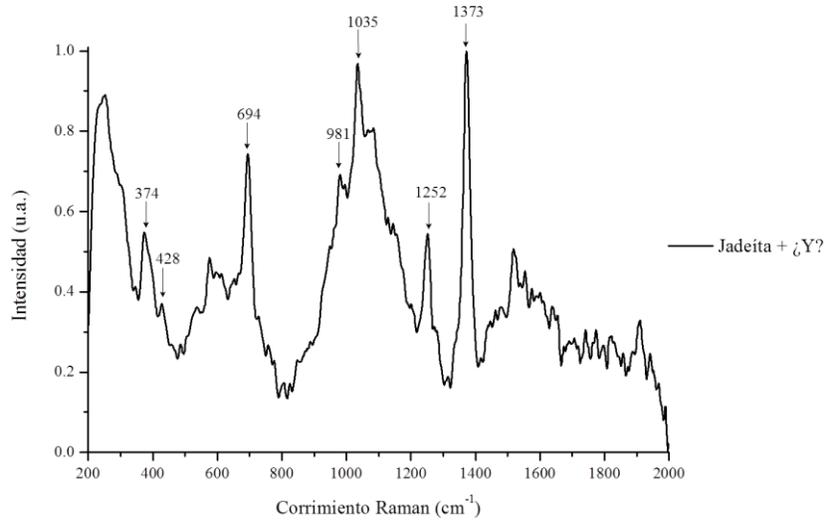


Fig. 6.28 Espectro Raman de jadeíta + ζY?

Finalmente, se obtuvo el espectro de un mineral cuyos picos principales son vecinos a los de varias piedras verdes (Fig. 6.28); sin embargo, no fue posible la identificación del mismo con las bases de datos consultadas (RRUFF digital y Crystal Sleuth®). A este mineral se le denominará Tipo R1, donde el prefijo R se refiere a la espectroscopia Raman*.

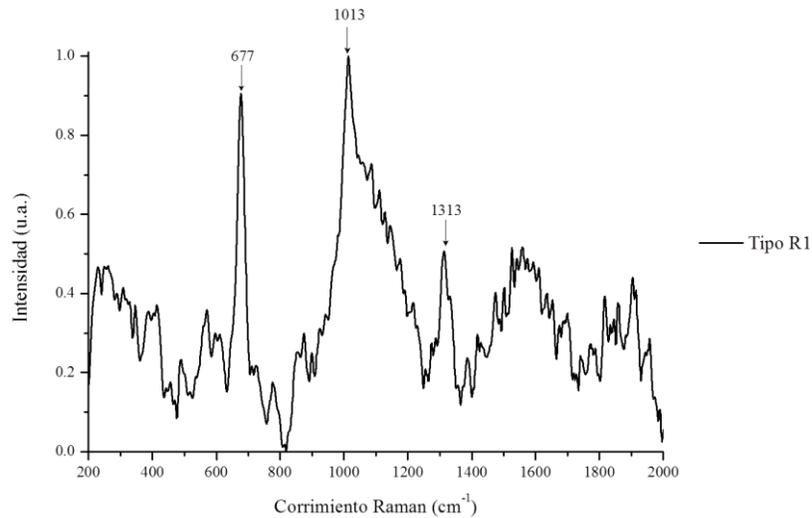


Fig. 6.29 Espectro Raman del mineral denominado Tipo R1.

* Comparando los datos obtenidos mediante espectroscopia Raman e infrarroja, se encontró que el tipo R1 e IR1 coinciden, por lo que, de ahora en adelante, se le denominará únicamente Tipo 1.

6.2.4 Fluorescencia de rayos X

A. Condiciones de estudio

El estudio se realizó con el sistema de FRX, denominado SANDRA o Sistema de Análisis No Destructivo de Rayos X (Fig. 6.29), desarrollado por el Instituto de Física de la UNAM, el cual cuenta con tres generaciones de este sistema y, para este estudio, se utilizaron los equipos SANDRA I y III [74]. En general, ambos equipos cuentan un tubo de rayos X (modelo XTF5011, Oxford Instruments®) alimentado por una fuente de alto voltaje (modelo XLG50P100, Spellman®) que permite determinar las condiciones de trabajo del tubo y del análisis – en este caso, estas condiciones fueron 35 kV y 0.15 – 0.2 mA* durante 120 s con un detector Si-PIN†.

Para el análisis, la pieza se coloca frente al haz de manera que es irradiada en una región específica. El enfoque de esta región se puede llevar a cabo manualmente utilizando dos punteros láser que determinan de manera precisa la región irradiada y fijan la distancia entre la ventana de salida del haz y la superficie del objeto a estudiar.

El análisis puede realizarse en cualquier plano pues el sistema está montado en un brazo articulado que le permite gran movilidad y flexibilidad permitiendo el estudio de zonas de difícil acceso. Además, el tubo de rayos X está montado en un soporte X – Y – Z que facilita un movimiento de 3 cm., en cualquier dirección, entre el objeto de estudio y el tubo mismo. Asimismo, el sistema cuenta con una mini cámara que permite capturar el punto exacto donde se enfocó el haz, de manera que, en un recuento posterior, se puede determinar con precisión la región de análisis.

* Para el sistema SANDRA I se utilizó una intensidad de corriente de 0.150 mA, mientras que para el sistema SANDRA III se utilizó una intensidad de corriente de 0.200 mA; esto debido a los límites de saturación de cada uno de los equipos. Cabe aclarar que la diferencia entre ambos equipos radica principalmente en la resolución del detector, mientras que el detector del equipo SANDRA I mide a partir del silicio (Si) mientras que el detector del equipo SANDRA III mide a partir del aluminio (Al).

† La fuente de alto voltaje trabaja con potencia máxima de 75 W (50 kV, 1.5 mA). El tubo de rayos X utilizado posee un filamento de molibdeno (Mo) con ventana de berilio (Be) de 125 μm y colimador de plomo (Pb) que regula el diámetro de los rayos incidentes (0.5, 1.0, 1.5 y 2.0 mm). La sensibilidad de este tubo es buena a partir del azufre (S), con máximos entre el arsénico (As) y el estroncio (Sr). Por su parte, el detector se encuentra a 45° de la dirección de emisión de los rayos de excitación y está protegido por un cono de aluminio (Al) con diámetro de 0.4 mm, tiene un área activa de 6 mm² y 500 μm de espesor, ventana de berilio (Be) de 0.5 mm y resolución de 180 eV para la línea K $_{\alpha}$ del manganeso (Mn, 5.9 keV). Los máximos de sensibilidad para el tubo de Molibdeno con detector Si – PIN se encuentran entre el vanadio (V) y el estroncio (Sr). Para revisar más a detalle lo referente a este equipo, véase 74.

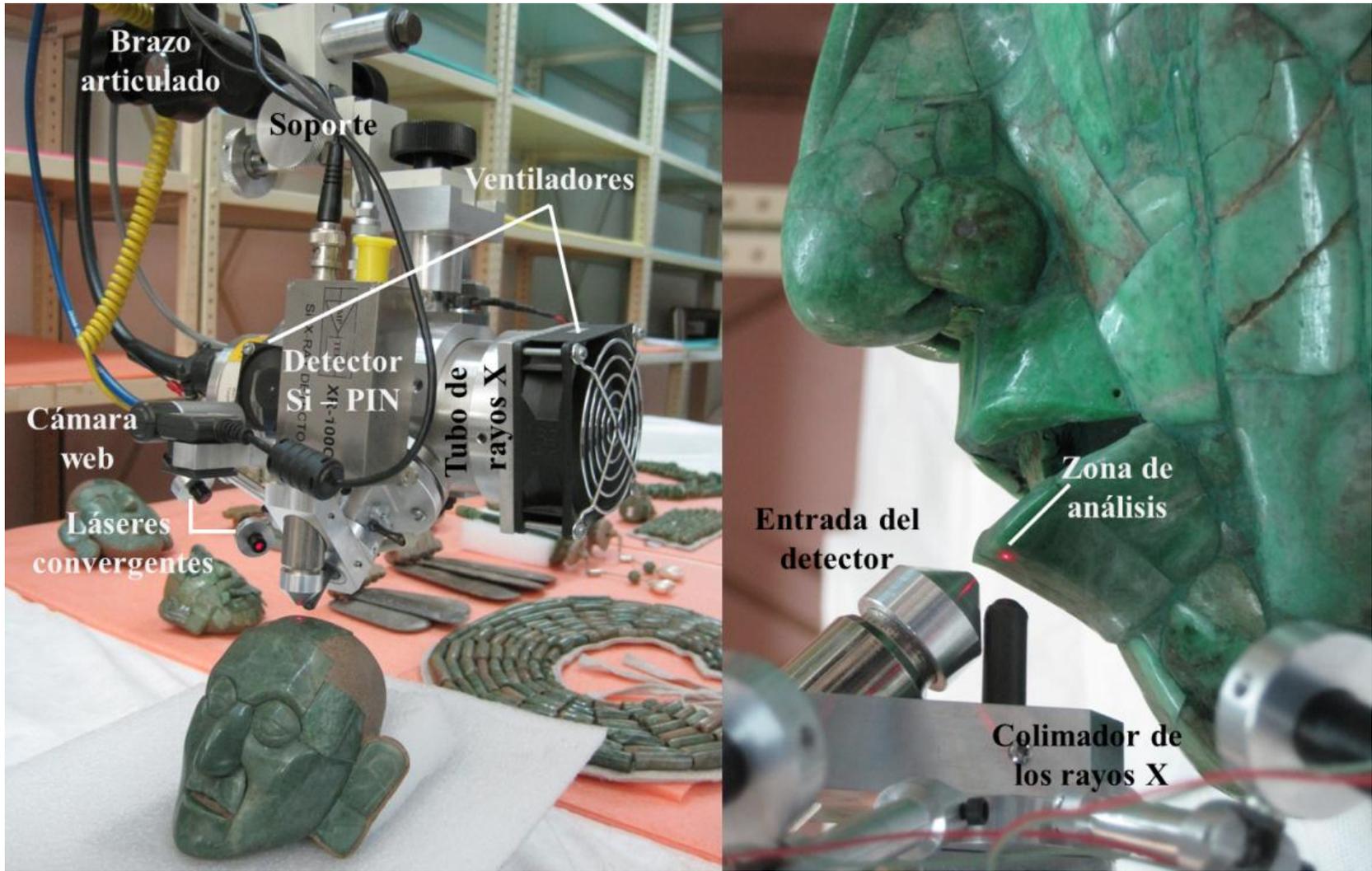


Fig. 6.30 Sistema de Análisis No Destructivo de Rayos X (SANDRA), desarrollado en el Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Una vez capturado el espectro, éste es procesado por un multicanal PX4 de Amptek® y por el programa Amptek PMCA, mediante el cual se realiza un examen, primeramente cualitativo, de las energías observadas en el gráfico para así determinar los elementos presentes en la muestra. Una vez terminado éste, se evalúa cuantitativamente el área de los picos característicos dados por el programa AXIL®, de manera que se pueden estimar las concentraciones de los elementos del objeto de estudio.

Dado que el tubo utilizado es de tipo termoiónico (el filamento es calentado hasta que son liberados electrones), sólo un 1% de la potencia eléctrica se convierte en rayos X, el resto se disipa como calor. Debido a ello, se conecta un termopar y ventiladores al mismo, de manera que la temperatura no sobrepase los 50 °C.^{lxx}

B. Resultados

Mediante la técnica de fluorescencia de rayos X se realizaron 933 mediciones en las distintas piedras que componen el ajuar funerario, dependiendo de la pieza se tomaron desde dos (cuentas pequeñas, Fig. 7.41 y 7.46) hasta 371 en el caso de la máscara funeraria del rey Pakal II; decidiendo la cantidad de mediciones en función de la heterogeneidad de la piedra y la dimensión de las teselas y cuentas. Con esta información se determinaron los elementos mayoritarios y traza que se reportan en esta sección. Los resultados del análisis estadístico se mostrarán en el siguiente capítulo, en ellos solamente se consideró un promedio de las medidas tomadas por tesela o cuenta y se renumeraron éstas en concordancia (p. ej. las medidas de la máscara de Pakal fueron 371 y los datos tomados para la estadística fueron 187).

Por medio de fluorescencia de rayos X se detectaron los siguientes elementos en la mayoría de las piezas de piedra verde analizadas:

- SANDRA I: silicio (Si), azufre (S), potasio (K), calcio (Ca), titanio (Ti), vanadio (V), cromo (Cr), manganeso (Mn), hierro (Fe), níquel (Ni), zinc (Zn), galio (Ga), estroncio (Sr) y zirconio (Zr) (Fig. 6.31).

- SANDRA III: aluminio (Al), silicio (Si), azufre (S), potasio (K), calcio (Ca), titanio (Ti), cromo (Cr), manganeso (Mn), hierro (Fe), níquel (Ni), zinc (Zn), estroncio (Sr) y zirconio (Zr) (Fig. 6.32).

Con algunos elementos traza como fueron el cobre (Cu), bromo (Br), rubidio (Rb) y plomo (Pb).

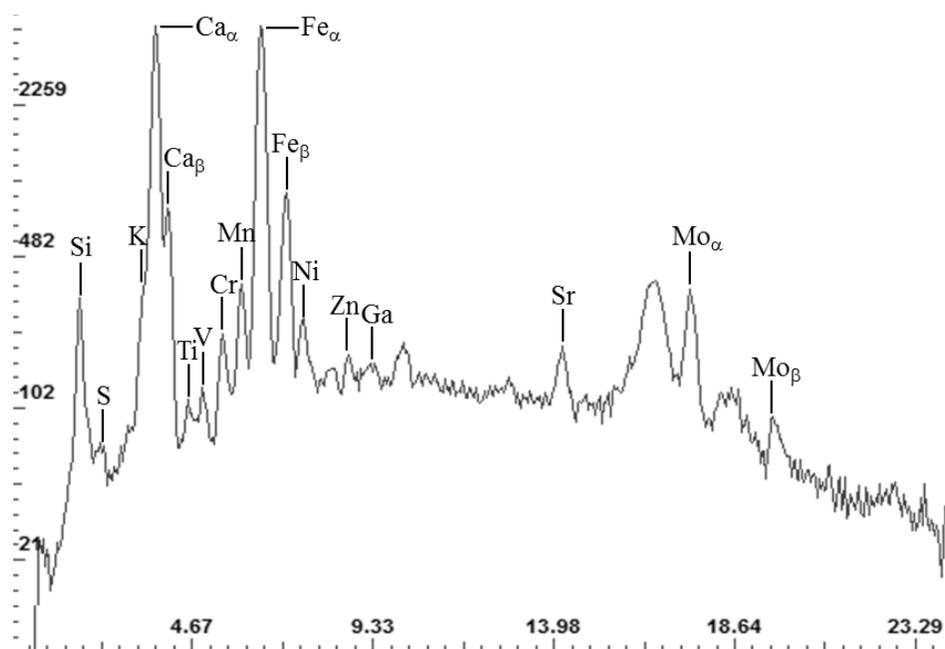


Fig. 6.31 Espectro de fluorescencia de rayos X de una de las teselas del dios Itzamnaah joven (SANDRA I).

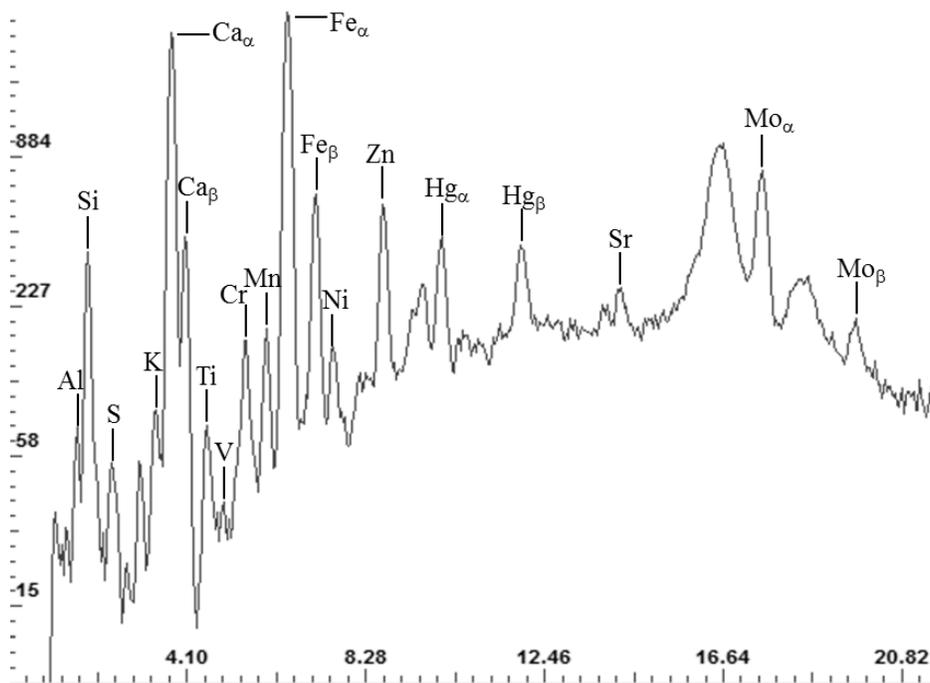


Fig. 6.32 Espectro de fluorescencia de rayos X de una de las teselas de la máscara funeraria de Pakal II (SANDRA III).

Estos elementos corresponden con la composición encontrada en las referencias tanto de jade tono verde claro (SANDRA I: Si, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Zn, Rb, Sr y Zr; SANDRA III: Al, Si, K, Ca, Ti, V, Mn, Fe y Sr), medio (SANDRA I: Si, S, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Zn, Sr, y Zr) y oscuro (SANDRA I: Si, S, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Zn, Sr, y Zr (Fig. 6.33); SANDRA III: Al, Si, S, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Zn, Sr y Zr (Fig. 6.34)). En ellas cabe resaltar el aumento en la cantidad de cromo (Cr) conforme la piedra se vuelve más oscura.

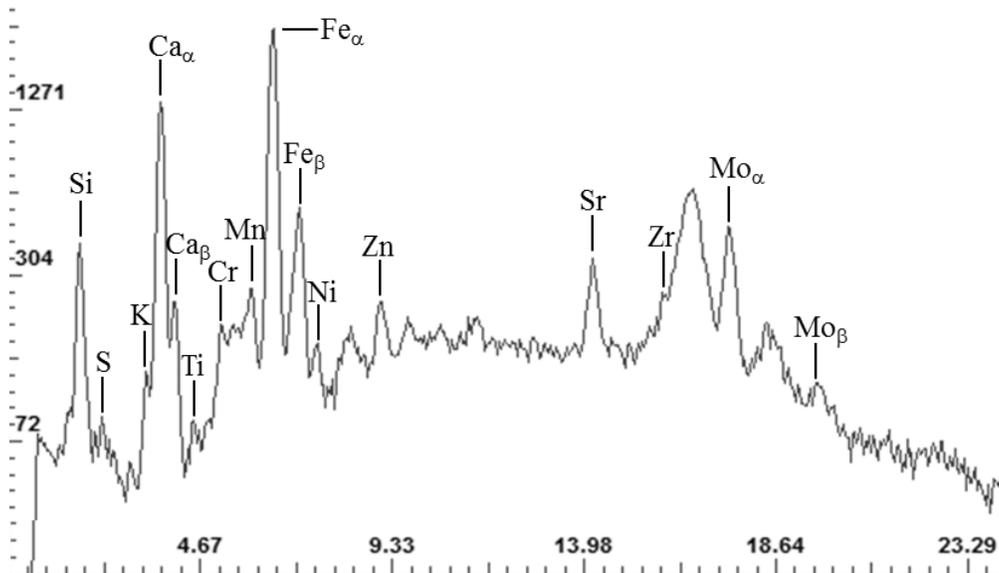


Fig. 6.33 Espectro de fluorescencia de rayos X de la referencia de jade oscuro (SANDRA I).

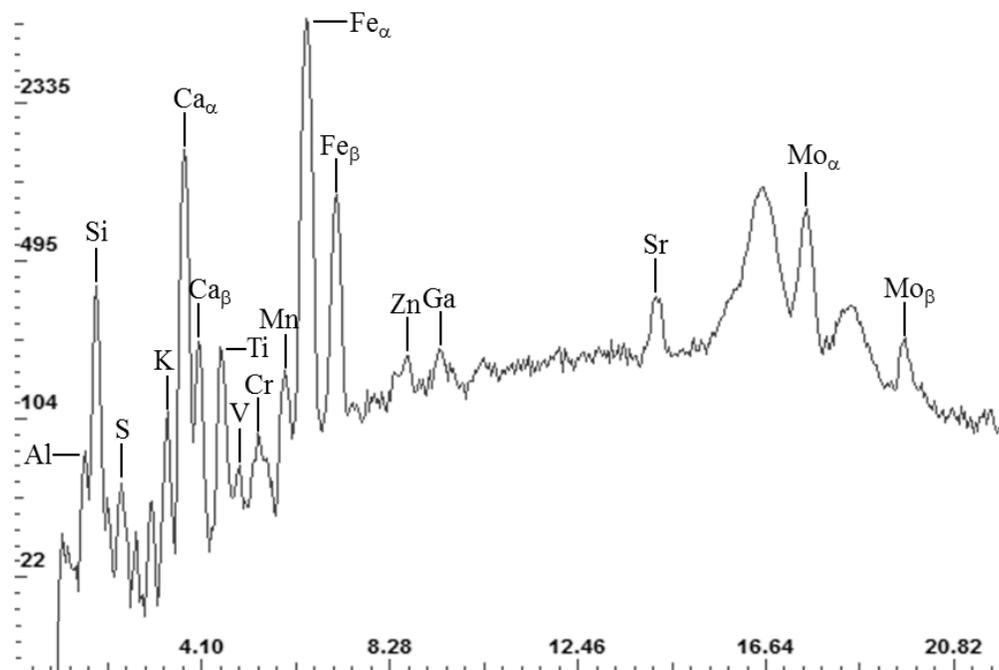


Fig. 6.34 Espectro de fluorescencia de rayos X de la referencia de jade oscuro (SANDRA III).

Por otro lado, las hachuelas, en general, están compuestas principalmente por potasio (K), calcio (Ca), hierro (Fe) y estroncio (Sr), con trazas de zinc (Zn) en algunos casos. Sólo el grupo de hachuelas mostradas en la Fig. 7.51 (7 – 9), presenta además: silicio (Si), azufre (S), titanio (Ti), vanadio (V) y níquel (Ni). Todos ellos elementos característicos de los carbonatos de calcio.

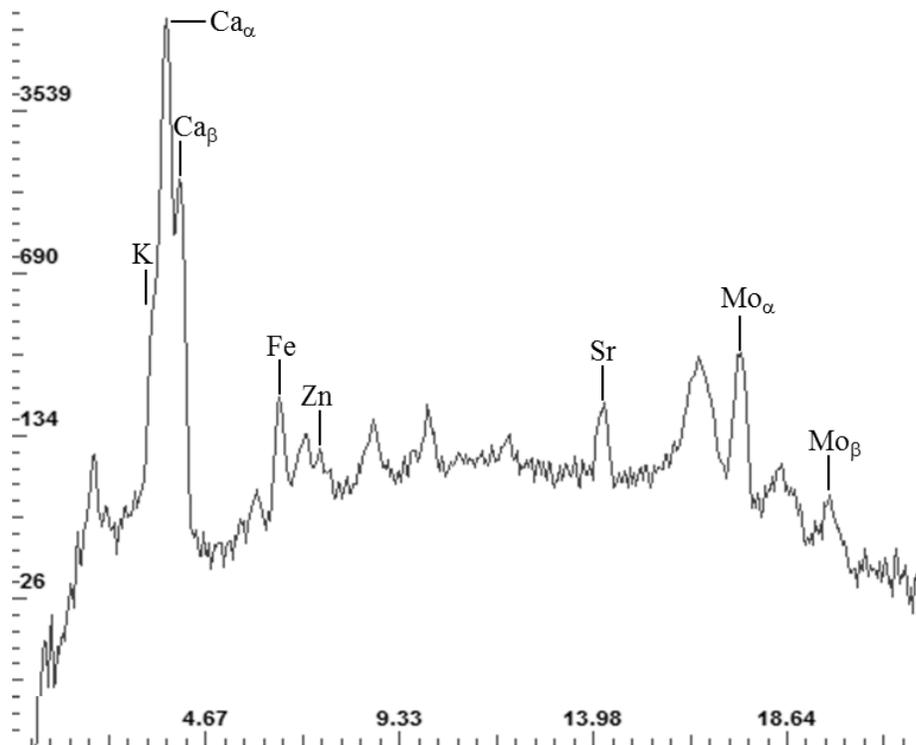


Fig. 6.35 Espectro de fluorescencia de rayos X de uno de los grupos de hachuelas (SANDRA I).

La obsidiana en los ojos de la máscara del rey maya Pakal II (Fig. 6.36), está compuesta por aluminio (Al), silicio (Si), potasio (K), calcio (Ca), titanio (Ti), (Mn), hierro (Fe), zinc (Zn), rubidio (Rb), estroncio (Sr) y zirconio (Zr). Presenta considerables diferencias con la obsidiana utilizada como referencia (RM 278, Fig. 6.37) en la cual, además de los componentes antes mencionados, se tiene vanadio (V), cromo (Cr) y plomo (Pb); sin presencia de zinc (Zn) o rubidio (Rb). Asimismo, existe una diferencia en las intensidades, en la obsidiana del ajuar, se encuentran en mayores proporciones el potasio (K), titanio (Ti), manganeso (Mn), y estroncio (Sr); mientras que en la referencia se observa un aumento de calcio (Ca) y hierro (Fe).

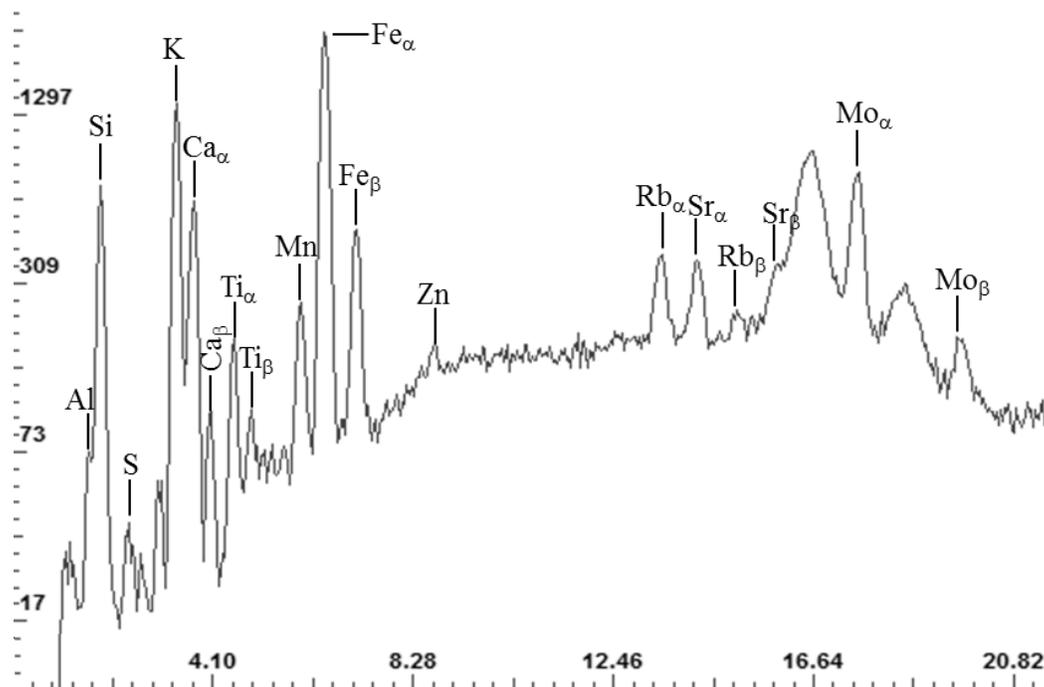


Fig. 6.36 Espectro de fluorescencia de rayos X de las pupilas de la máscara de Pakal II (SANDRA III).

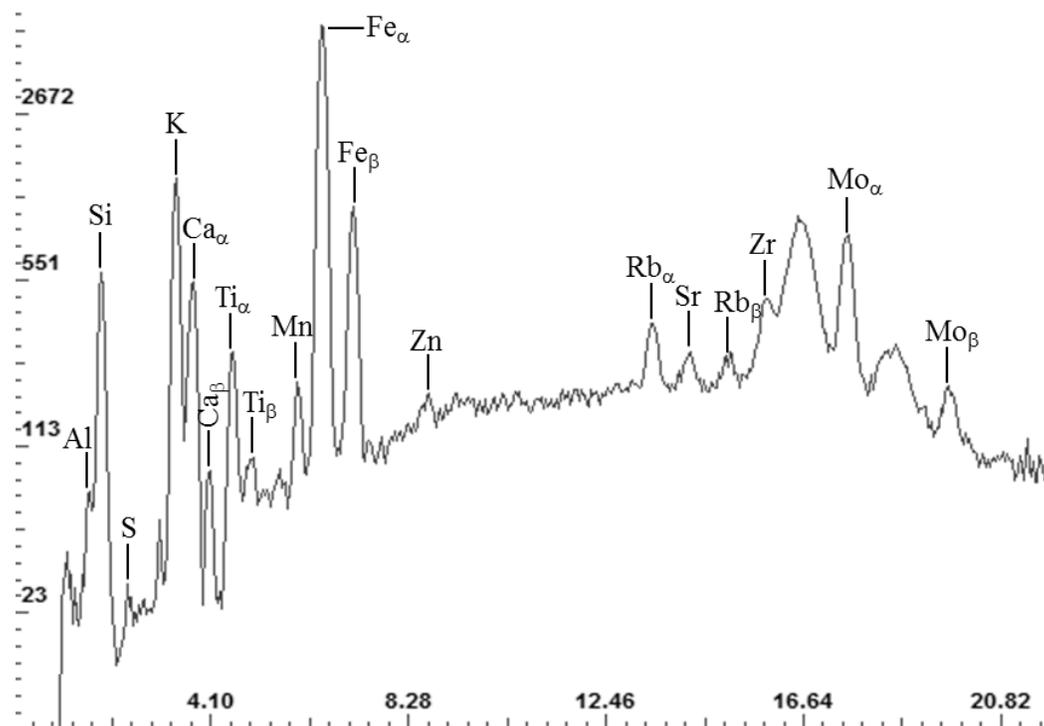


Fig. 6.37 Espectro de fluorescencia de rayos X de la referencia de obsidiana RM278 (SANDRA I).

Finalmente, la esclerótica de los ojos de la máscara de Pakal II (Fig. 6.38) está compuesta por aluminio (Al), calcio (Ca), vanadio (V) y estroncio (Sr); con trazas de bromo (Br), elementos típicos de una concha.

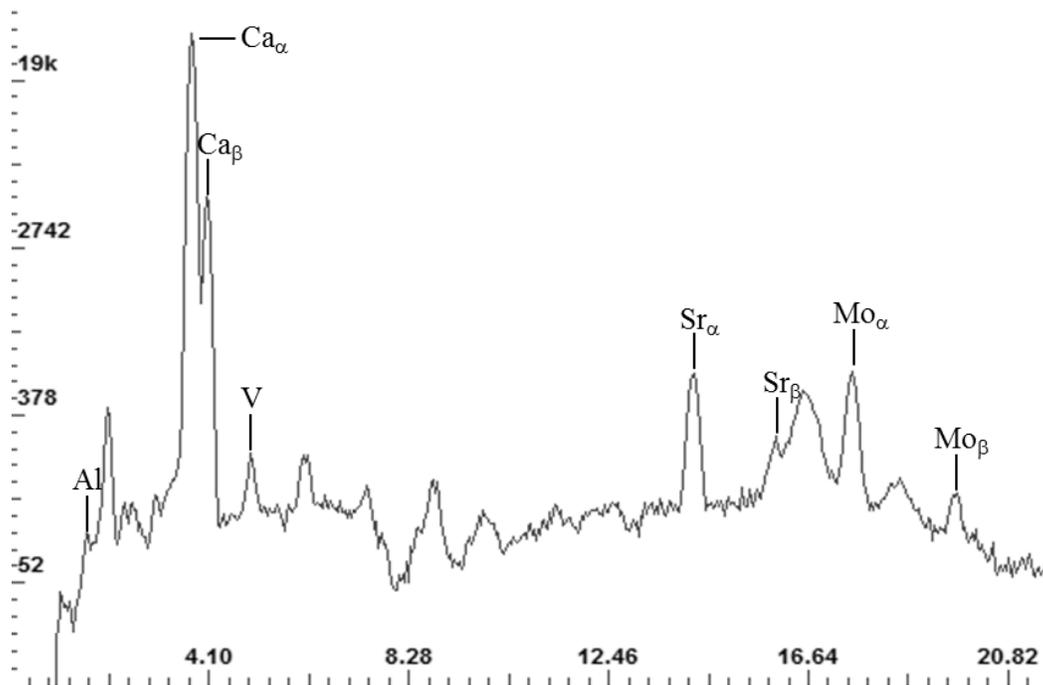


Fig. 6.38 Espectro de fluorescencia de rayos X de la esclerótica de la máscara de Pakal II (SANDRA I).

6.2.5 Colorimetría

A. Condiciones de estudio

Los análisis colorimétricos se realizaron con un espectrómetro OceanOptics USB2000 con fibra óptica para luz visible e infrarrojo, detector lineal CCD de silicón y sonda doble de **400 μm** (Fig. 6.39). Se calibró para el blanco de referencia del equipo y se restó el ruido correspondiente a la medición captado cuando el detector está desconectado. El tiempo de integración para cada medición fue de 100 ms y se realizaron 10 integraciones.

Dependiendo de la pieza a analizar se escogieron zonas claras, oscuras y medias para diferenciar entre los distintos tipos de verdes, o de marrón en el caso de las hachuelas. Los datos referentes a la luminancia, coordenadas a^* y b^* , croma (C) y matiz (h), se analizaron con el software del equipo OceanOpticsSpectralSuite®.

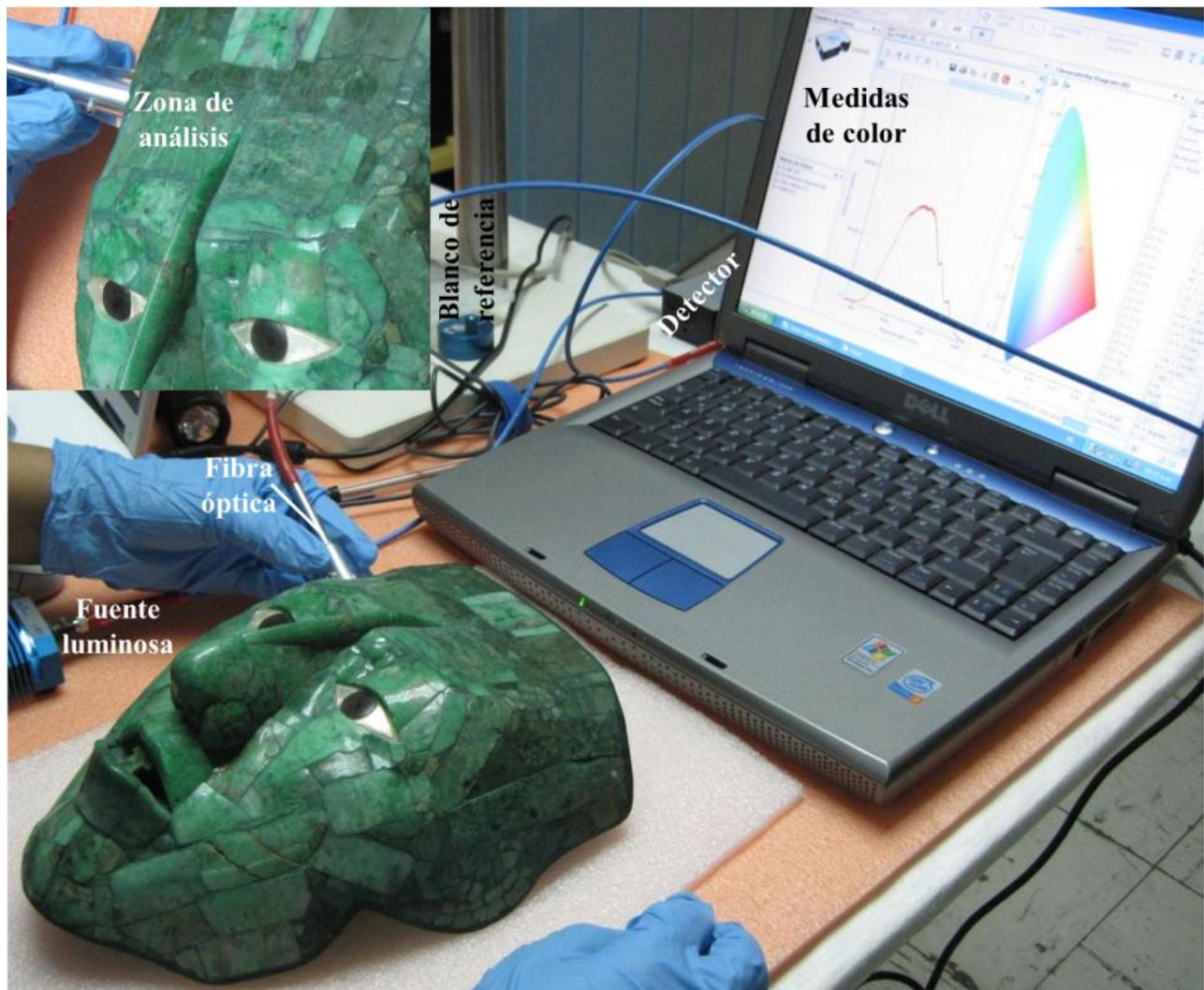


Fig. 6.39 Ensamble utilizado para los estudios colorimétricos.

B. Resultados

Para hacer más comprensibles y analíticos los estudios de color se dividieron las piezas del ajuar dependiendo de su tipo y tamaño, para comparar las diferencias colorimétricas con la máscara funeraria del rey Pakal el Grande, ya que ésta es la pieza más importante de la ofrenda estudiada. Por medio de estos análisis, se observa en la Fig. 6.40 que las máscaras de cinturón de poder del dios Itzamnaah presentan medidas de color cercanas entre ellas así como vecinas a la máscara funeraria de Pakal II. Por su parte, la máscara del dios Chaak muestra una dispersión colorimétrica mucho mayor. Dado que la máscara del dios Chaak no pertenece a la ofrenda funeraria al rey Pakal esta diferencia de color está justificada mientras que la similitud de color entre las mascarillas de cinturón de poder y la máscara funeraria indican un cuidado especial en que se guardara una similitud de color suficiente, al menos para el ojo humano.

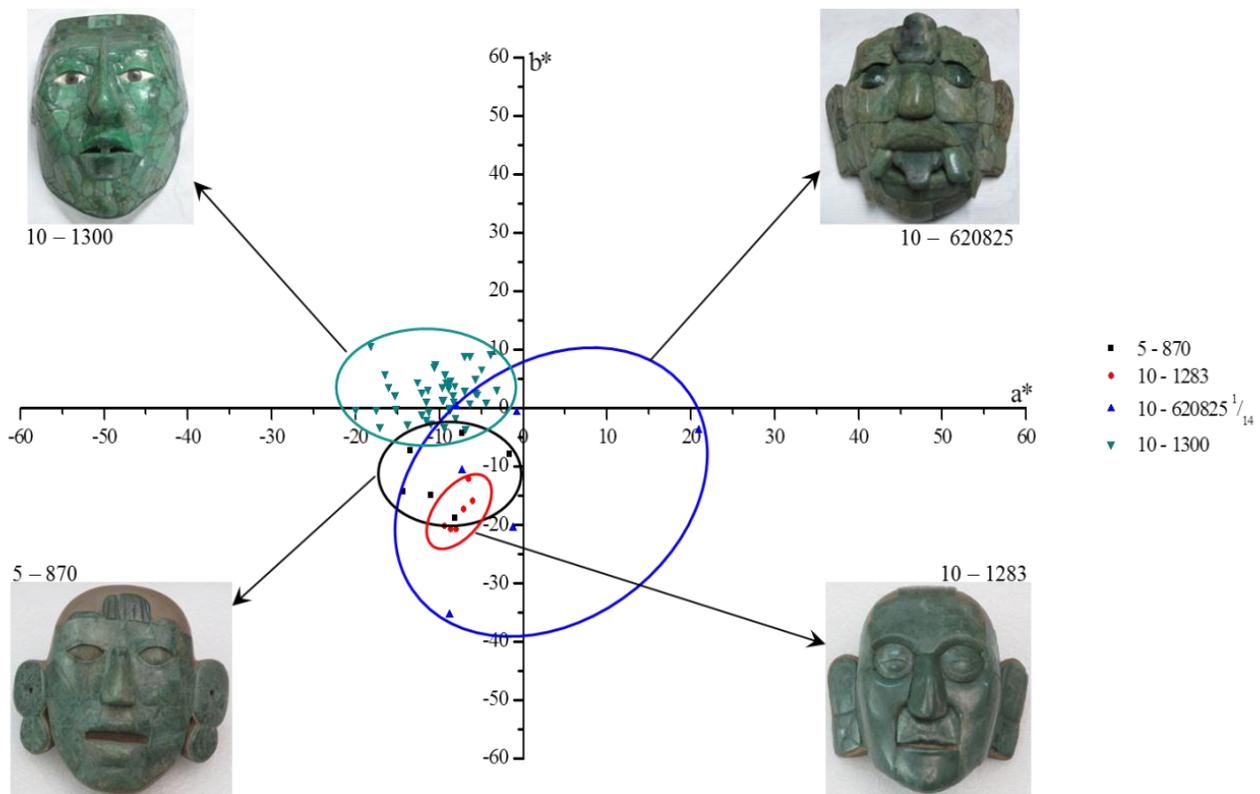


Fig. 6.40 Diagrama de color $a^* - b^*$ de las máscaras del ajuar funerario.

Los accesorios de mayor tamaño y número de cuentas muestran una dispersión mayor en cuanto a sus medidas de color. A simple vista esto es apreciable en piezas como los brazaletes cuyas cuentas presentan una variedad de tonos verdes que van desde un tono tan claro que se asemeja al blanco hasta un verde muy intenso. De la figura 6.41 se hace evidente que ambos brazaletes y el collar de cuentas redondas muestran una marcada diferencia colorimétrica entre sus componentes. El pectoral, por su parte, presenta una dispersión mucho menor en sus medidas de color, esto también es evidente a simple vista ya que la pieza presenta un mismo tono verde oscuro. Nuevamente, sin importar la dispersión entre ellas, la colorimetría de todos estos accesorios no es tan uniforme como en otros casos, sin embargo, no deja de demostrar un cuidado especial en que las piezas se mostraran muy similares a la vista.

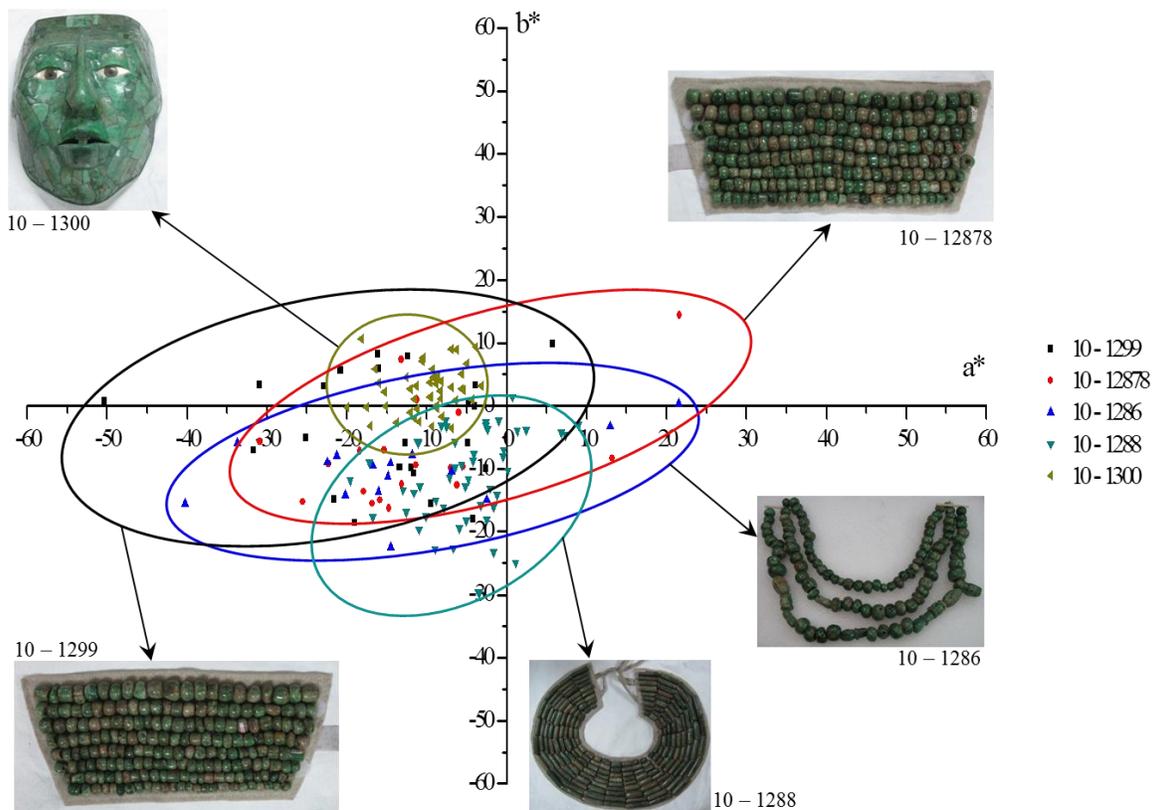


Fig. 6.41 Diagrama de color a^* - b^* de los accesorios de mayor tamaño del ajuar funerario.

Los accesorios pequeños tales como las cuentas de jade y las figuras antropomorfas presentan variaciones visibles de color (Fig. 6.42). Piezas como la figura del dios Pax presenta un tono oliváceo, mientras que la cuenta cúbica presenta un tono verde esmeralda. Las orejeras son la mejor muestra de

esta dispersión ya que presentan varios tonos de verde en las distintas piezas que las componen y la tapa presenta la mayor diversidad mineralógica en una misma cuenta, presentando tonos blancos, rojizos y verdes. Pese a ello, las medidas colorimétricas de estos accesorios son mucho menos dispersas que en el caso de los accesorios de mayor tamaño. El juego de hachuelas que no pertenece a la ofrenda funeraria de Pakal II tiene medidas colorimétricas muy similares a las piezas del ajuar y las medidas que corresponden a cada uno de los pendientes se muestran cercanas, en comparación con las otras cuentas de jade.

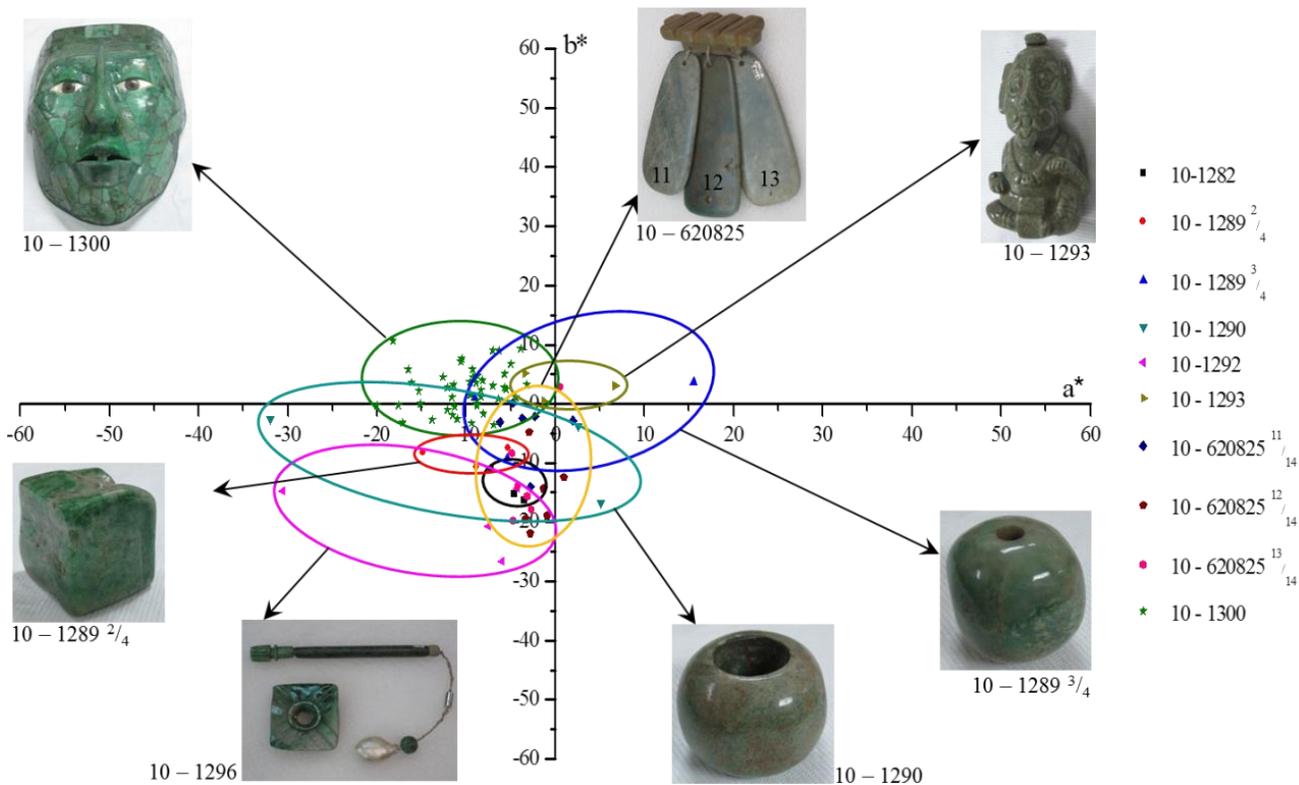


Fig. 6.42 Diagrama de color $a^* - b^*$ de accesorios pequeños y cuentas del ajuar funerario.

Existe la hipótesis de que tanto los anillos como la diadema de poder fueron accesorios que Pakal II utilizó mientras aún se encontraba con vida, debido a ello, se incluyeron dichos accesorios dentro del mismo comparativo colorimétrico. Como se puede observar de la Fig. 6.43, estas piezas presentan una gran similitud en sus medidas de color y una menor dispersión colorimétrica en comparación con el resto de la ofrenda, expresando así el cuidado que se tuvo al escoger tonos verdes muy similares entre

ellos. Además, la mayoría de las medidas tomadas para estas piezas se encuentran dentro del área que contiene las medidas de color de la máscara funeraria.

En este mismo gráfico se anexaron las medidas de color de la tapa de la orejera izquierda pues ésta presenta una tonalidad esmeralda muy similar tanto a la máscara funeraria como al resto de los anillos; sin embargo, es claro del gráfico que sus tonos tienden más hacia el cuadrante verde – azul que hacia el verde – amarillo.

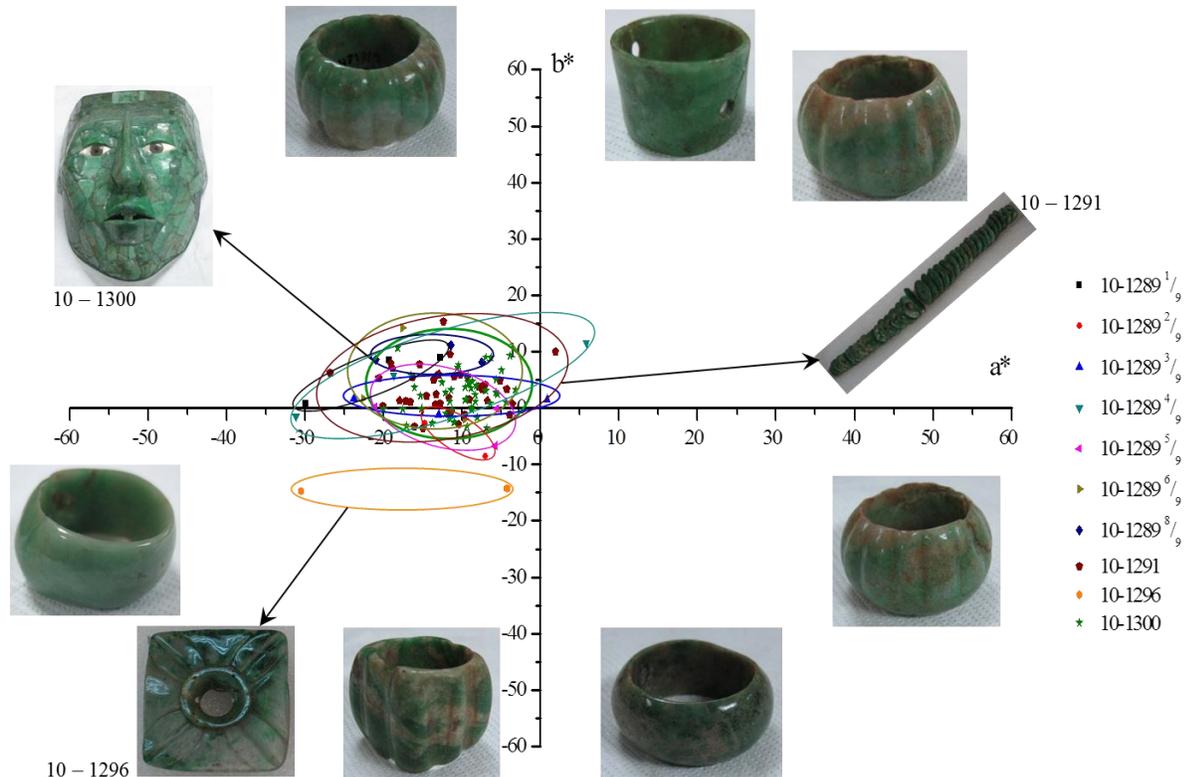


Fig. 6.43 Diagrama de color a* – b* de los anillos del ajuar funerario.

Todos los accesorios con tonalidades verdes presentan medidas colorimétricas muy similares y, parte de la dispersión que en ellas se muestra depende de la interacción del mineral con el cinabrio con el que fueron cubiertas, ya que éste les confirió tonalidades pardas y rojizas con el paso del tiempo. Cabe resaltar que la máscara funeraria del rey Pakal II es una de las piezas que muestra una menor dispersión en sus medidas de color, lo cual indica que no sólo se prestó singular atención a que los accesorios del ajuar presentaran tonalidades de verde muy similares sino que además en la máscara funeraria del rey se le confirió una relevancia aún mayor.

Por su parte, las hachuelas de los cinturones de poder presentan una colorimetría muy similar en cuanto a sus componentes se refiere, aunque presentan una disparidad mayor entre ellas (Fig. 6.44). Claramente, las hachuelas que hacen juego con la máscara del dios Itzamnaah viejo presentan una menor dispersión en sus medidas de color, pese a las impurezas que presentan en su superficie. Las diferencias de color de las hachuelas a juego con la máscara del dios Itzamnaah joven son evidentes a simple vista y se hacen patentes en la dispersión que presentan en la gráfica, siendo la pieza central la más alejada del resto.

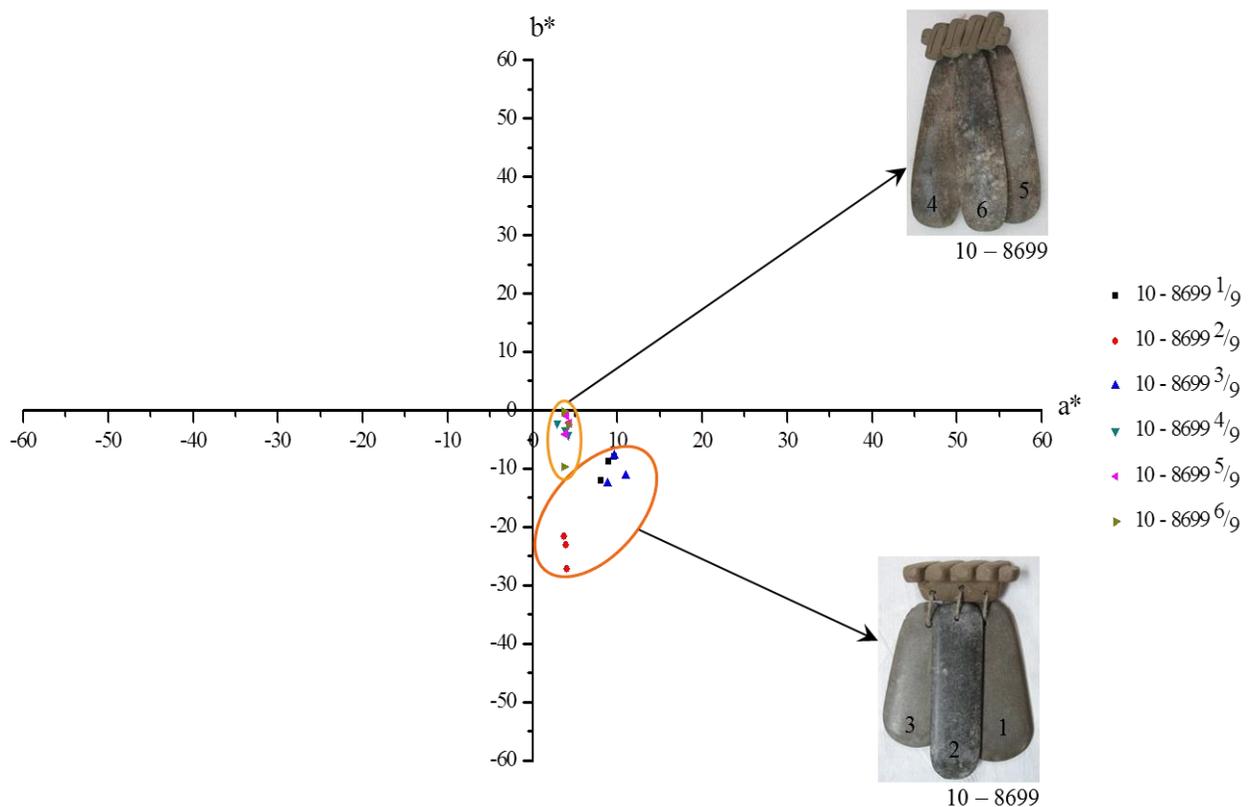


Fig. 6.44 Diagrama de color $a^* - b^*$ de las hachuelas de los cinturones de poder.

También se realizó un estudio colorimétrico por zonas en la máscara funeraria del rey Pakal II, esto debido a que se cree se utilizaron distintos tonos de verde para enfatizar las facciones del gobernante. En la Fig. 6.45 se detallan las zonas consideradas y se muestra el gráfico obtenido para ellas, como es de notar en él, las medidas de color de la máscara son muy cercanas entre ellas por lo que es difícil concluir diferencias colorimétricas sustanciales en cada región. Por otra parte, si bien se

forman grupos marcados como es el caso de la región baja y de la zona de la frente, las medidas siguen hallándose inmersas dentro de los otros grupos. A causa de las razones antes enunciadas, la relación de color propuesta no es evidente con este análisis.

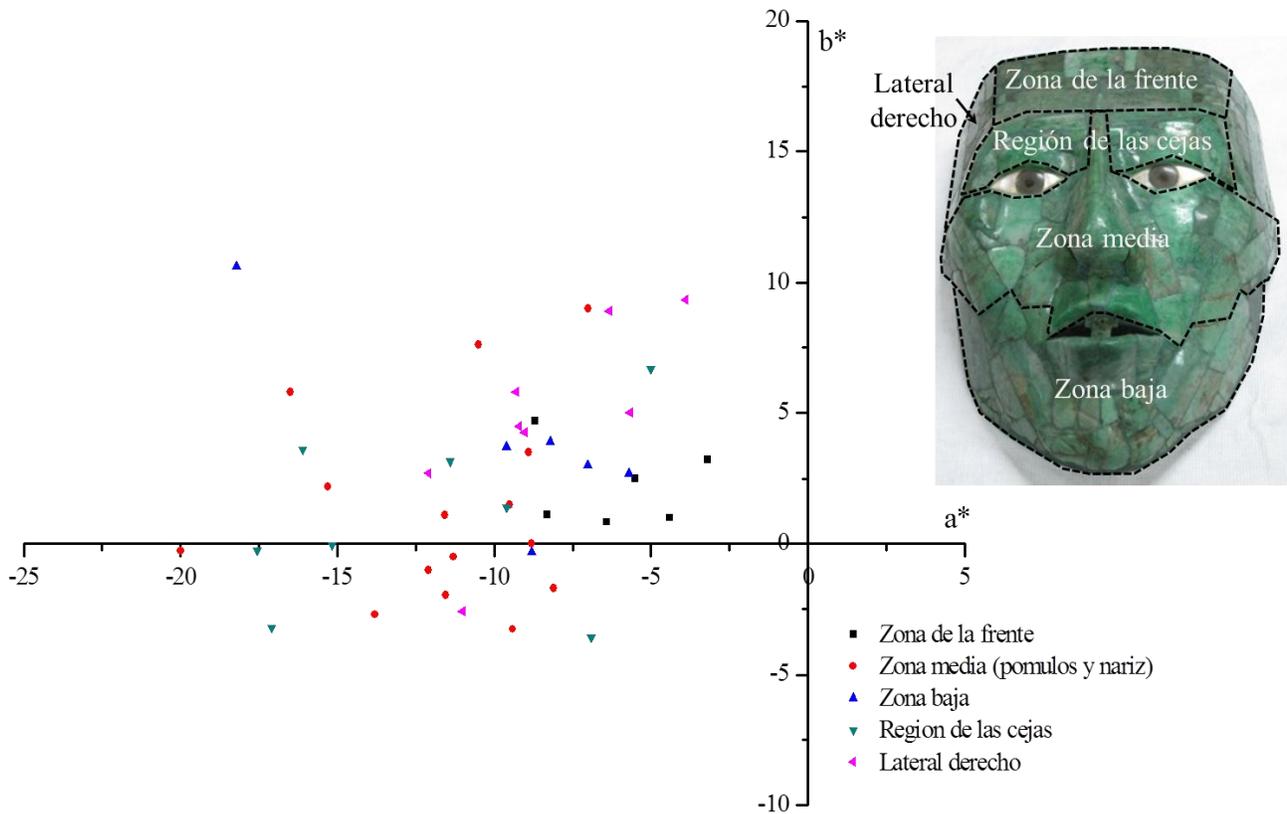


Fig. 6.45 Análisis colorimétrico regional de la máscara funeraria del rey Pakal II.

Por otro lado, se realizó una comparación entre las medidas de color a^* y b^* con los niveles de cromo (Cr), cobre (Cu), hierro (Fe), níquel (Ni) y zinc (Zn) en las piezas analizadas. A partir de ellos se obtuvieron las gráficas mostradas en la Figs. 6.46 – 6.50. De ellas las medidas de interés son aquellas que corresponden a la coordenada ($-b^*$) pues ésta indica la “cantidad” de verde presente en las piezas y su relación con la concentración de los elementos antes mencionados. De acuerdo con la hipótesis de que las medidas de color verde ($-b^*$) dependen de la concentración de los elementos anteriores, se esperaría observar una relación creciente en la dirección negativa de la coordenada ($-b^*$) conforme aumenta la concentración de estos metales; sin embargo, de las gráficas mencionadas esto no se observa.

Cada una de las gráficas, a excepción de la correspondiente al cobre (Fig. 6.48), muestra que la coordenada ($-b^*$) permanece en el mismo rango mientras que las concentraciones de los elementos

cambian de donde se induce que el tono verde de las piezas de jade y minerales verdes analizados no dependen de ninguno de estos elementos metálicos. Posiblemente, una combinación de los mismos u otros factores determinen la tonalidad de las piedras. En el caso del cobre se observa que muy pocos elementos del ajuar poseen este elemento y sus concentraciones son muy bajas, aunque es de notar que las pocas piezas que poseen altas concentraciones de este elemento poseen además las medidas más altas de la coordenada b^* , sin embargo, la poca cantidad de datos no permite establecer una relación entre este elemento y dicha medida de color.

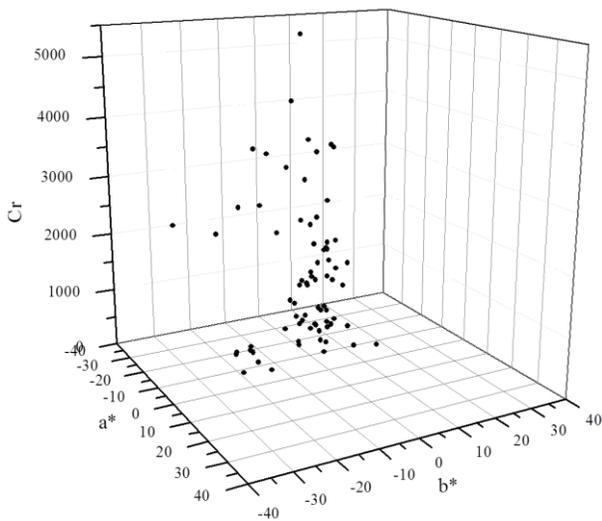


Fig. 6.46 Relación entre las coordenadas a^* , b^* y la intensidad de los rayos X del cromo (Cr).

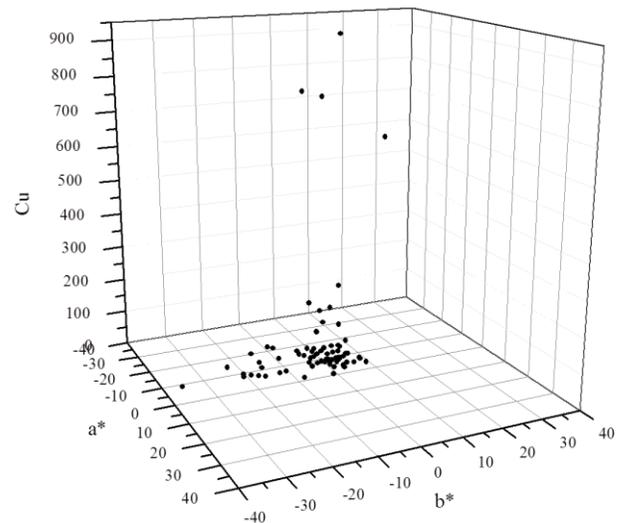


Fig. 6.48 Relación entre las coordenadas a^* , b^* y la intensidad de los rayos X del cobre (Cu).

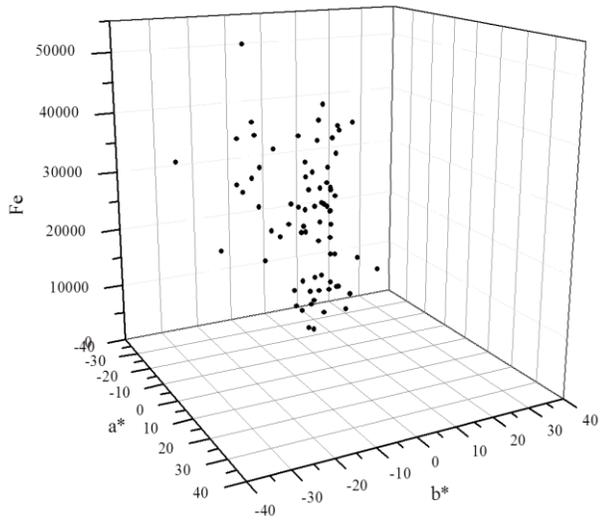


Fig. 6.47 Relación entre las coordenadas a^* , b^* y la intensidad de los rayos X del hierro (Fe).

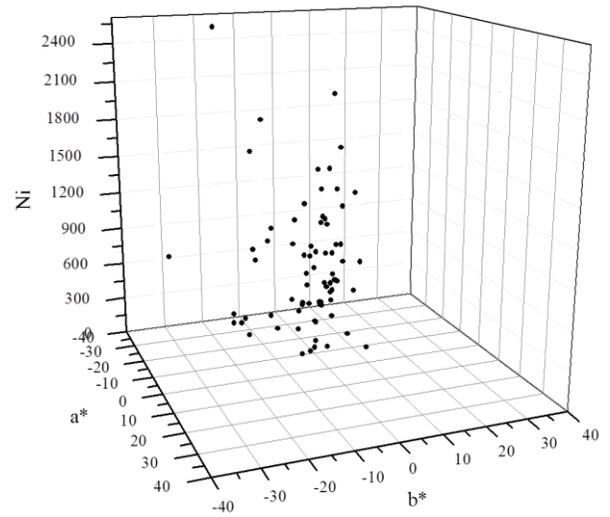


Fig. 6.49 Relación entre las coordenadas a^* , b^* y la intensidad de los rayos X del níquel (Ni).

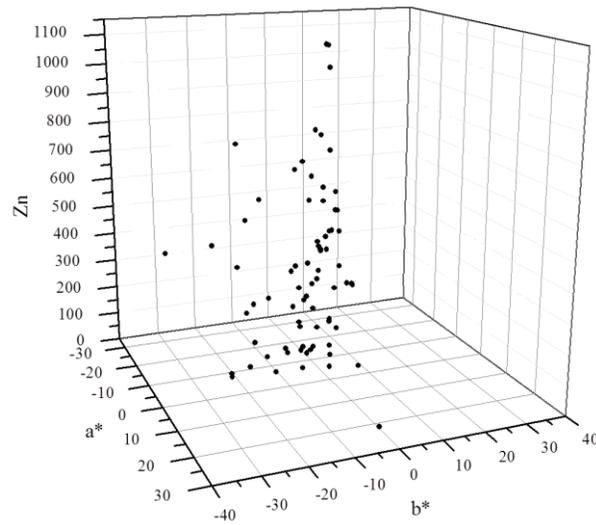


Fig. 6.50 Relación entre las coordenadas a^* , b^* y la intensidad de los rayos X del zinc (Zn).

Capítulo 7. Resultados particulares y discusión

Con la finalidad de realizar un análisis más detallado de cada una de los accesorios que componen a la ofrenda de jade dedicada a Pakal el Grande, en el siguiente apartado se muestran los resultados particulares para cada una de las piezas comparando lo obtenido con cada técnica utilizada. Las gráficas y fotografías presentadas en este capítulo se corresponden en numeración y las medidas estadísticas de esta sección corresponden a un promedio de las medidas tomadas en cada tesela o cuenta con los equipos de fluorescencia de rayos X.

En las gráficas de cúmulos se enfatizan los minerales identificados con espectroscopia Raman e infrarroja mediante flechas. La orientación de la flecha corresponde al tipo de espectroscopia utilizada: Raman (\downarrow), infrarroja (\uparrow) o ambas (\updownarrow), y el color corresponde al tipo de mineral identificado, mismo que se indica en cada gráfico.

En el caso de las referencias de jade procedentes del Valle de Motagua, se agregaron a las gráficas como líneas continuas sin extremo y se utilizaron además diferentes tonalidades para identificarlas, así como una letra en lugar de un número.

En el análisis de factores, los estudios realizados con espectroscopia infrarroja se enmarcan con línea negra, los estudios de espectroscopia Raman se enmarcan con línea gris y aquellos análisis elaborados con ambos equipos se indican con una doble línea. Por su parte, los minerales identificados siguen la siguiente notación:

Tabla 7.1. Simbología utilizada en las gráficas de análisis de factores.

Símbolo	Mineral identificado
●	Jadeíta
■	Tipo 1
▼	Tipo 2
⬡	Cuarzo verde
+	Aragonito
◆	Cuarzo
★	Referencias

En los casos en los que se consideró pertinente, se realizó un comparativo entre distintas piezas del ajuar, éste no es tan extenso como podría o debería, sin embargo, este tema abarca y da para una discusión mucho más amplia que la que se desea realizar en este trabajo.

7.1 MÁSCARA FUNERARIA DEL REY K'INICH JANAAB' PAKAL II

La pieza más importante del análisis fue la máscara funeraria del rey maya Pakal II, tanto por su valor estético como por su valor histórico. En primera instancia se evidenciaron las distintas fases mineralógicas de las piedras verdes de dicha pieza mediante el análisis ultravioleta; resaltando la luminosidad de las teselas que simulan el párpado (tesela 2) y pómulo (tesela 13) izquierdos (Fig. 7.1), indicando con ello la posibilidad de la presencia de un material distinto.

Estas características, llevaron a prestar especial atención a dichos puntos o diferencias y, pese a que, en las teselas del párpado y el pómulo no se encontró ninguna singularidad en cuanto a composición química se refiere; la diferenciación de fases minerales en el resto de las teselas fue de gran utilidad para el estudio estadístico posterior.

El análisis de cúmulos y factores* (Fig. 7.2 y 7.3) hace patente la heterogeneidad de materiales utilizados en la máscara, esto no sólo por la considerable cantidad de grupos químicamente afines que

* Una breve descripción de cómo funcionan estos análisis se anexa en el apéndice 3.

se forman sino también por la dispersión que muestran los minerales identificados con espectroscopias Raman e infrarroja.



Fig. 7.1 Máscara funeraria del rey maya Pakal II. La numeración corresponde a la estadística realizada para el equipo SANDRA III (amarillo).

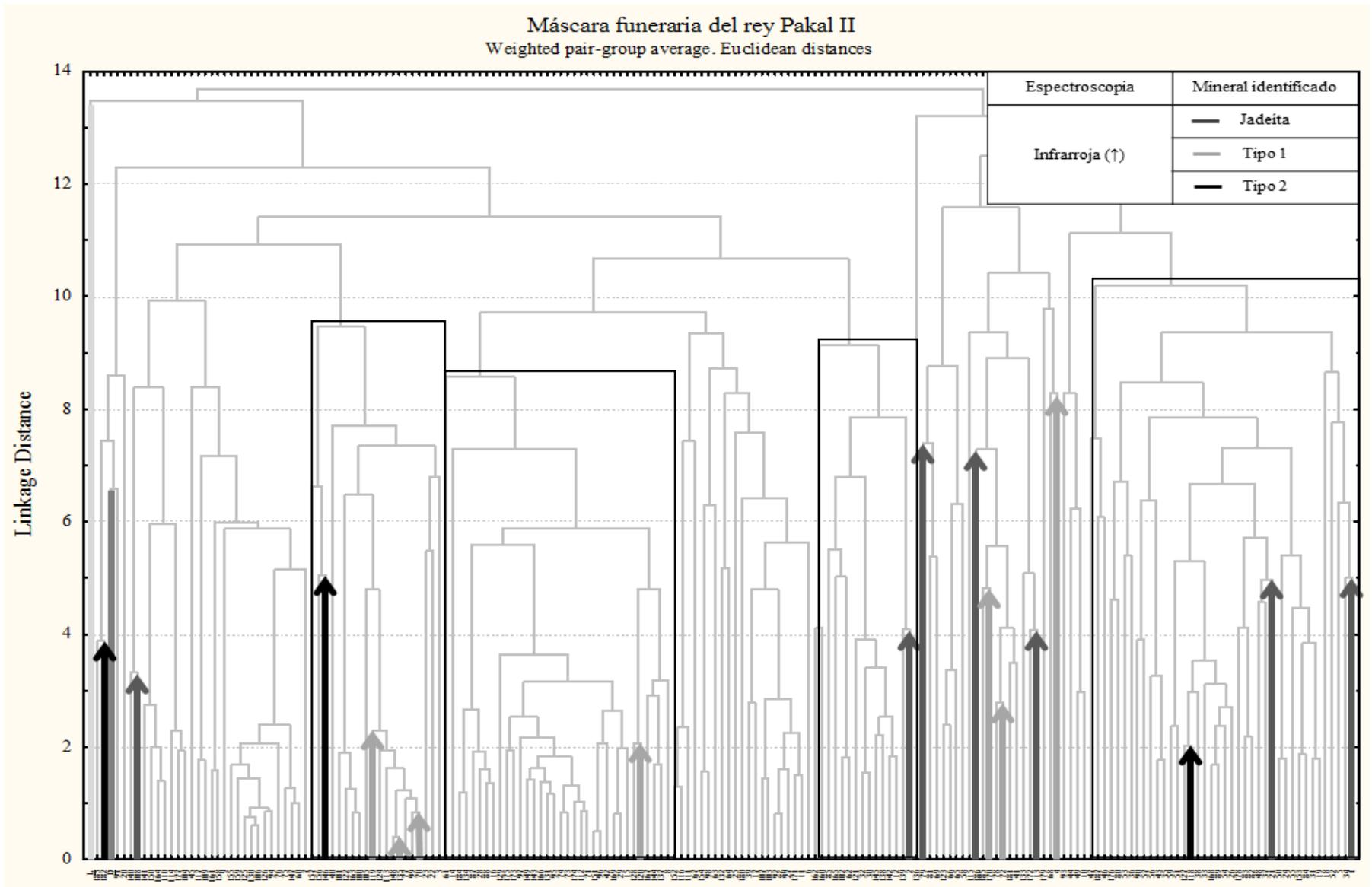


Fig. 7.2 Análisis de cúmulos para las teselas de la máscara funeraria del rey maya Pakal II. SANDRA III.

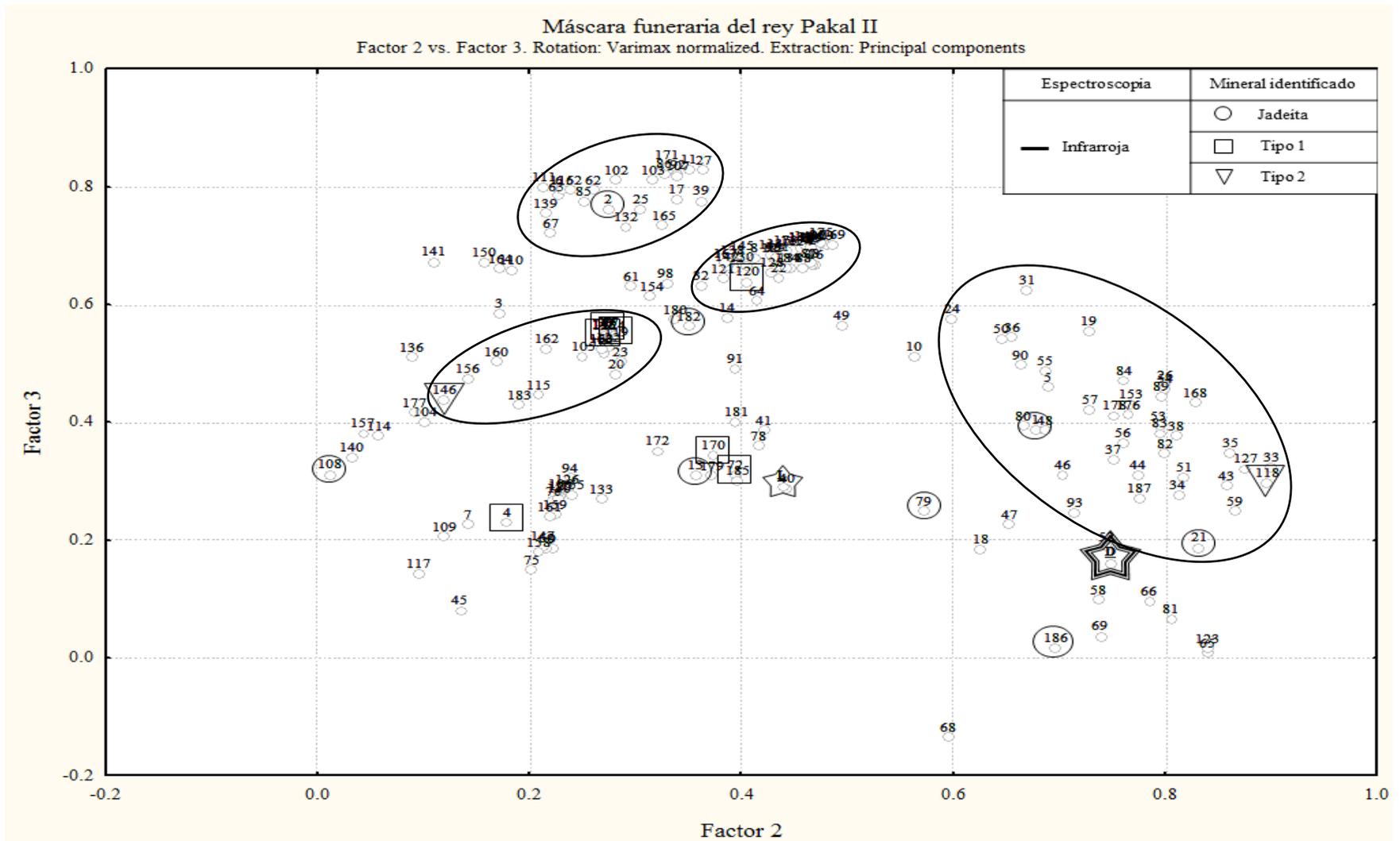


Fig. 7.3 Análisis de factores* de la máscara funeraria del rey maya Pakal II.

* El análisis de factores realizado para todas las piezas del ajuar funerario se llevó a cabo considerando tres factores, se elaboraron las combinaciones pertinentes para estos (F1 vs. F2; F1 vs. F3 y F2 vs. F3) y, a partir de ello, se seleccionó el gráfico que tuviera una mayor correspondencia con el dendograma.

Con respecto a estas espectroscopias, la espectroscopia Raman no resultó concluyente en el caso de la máscara de Pakal II. El escaso éxito obtenido con esta técnica se atribuye a la dificultad que ésta presenta en minerales pulidos, además de que, posiblemente, la longitud de onda del láser utilizado no fuera adecuada para las condiciones en las que se trabajó. Esta técnica fue más bien útil para identificar aragonito en las escleróticas de los ojos, proveyendo una herramienta más eficaz que la espectroscopia infrarroja.

Por su cuenta, la espectroscopia infrarroja resultó ser una técnica de identificación de minerales verde con un elevado índice de éxitos y, pese a que las bases de datos resultaron escasas, suministró información muy valiosa para la identificación. Con esta espectroscopia se identificó la presencia de jadeíta en siete de las doscientas teselas analizadas (teselas 1, 2, 13, 21, 79, 108, 186), también se encontró mineral Tipo IR1 en la misma cantidad de teselas (teselas 4, 70, 72, 119, 120, 135, 170) y tres de las teselas analizadas se identificaron como la mezcla de albita con otros componentes minerales (teselas 118, 146, 182). Si bien, el número de teselas identificadas fue reducido en comparación con la cantidad de teselas estudiadas con FRX o con la cantidad que posee la máscara, esto se debió en parte a los problemas de tiempo y equipo que se presentaron durante el análisis.

Pese a la reducida cantidad, las piedras identificadas se ubicaron dispersas a lo largo del dendograma, por lo que se puede afirmar que la máscara fue, principalmente, elaborada con estas componentes minerales. Ciertas teselas identificadas como Tipo IR1 (teselas 70, 119, 135), se posicionaron además en un mismo grupo; el cual, a diferencia del resto, presenta mayor afinidad química, por lo que, es de suponerse, que este mineral se obtuvo del mismo yacimiento.

Cabe destacar también que las referencias de jadeíta provenientes del Valle de Motagua, Guatemala se localizaron casi ajenas al resto de los grupos, esto puede deberse a la heterogeneidad del jade no sólo como pieza mineral sino también como parte de un todo en un yacimiento. Este comportamiento dificulta la identificación del Valle de Motagua como única fuente de abastecimiento para los elementos de la máscara; pero corrobora lo encontrado por otros grupos de investigación, cuyos estudios encontraron similitudes con ciertos elementos del Valle de Salamá, Alta Verapaz y Cancuén.

El hecho de que varias de las teselas de la máscara fueran elaboradas con restos de joyas antiguas, así como la formación definida de varios grupos tanto en el análisis de cúmulos como en el de factores, indican que las componentes de la máscara poseen diferentes fuentes de abastecimiento pues la joyería con la que fueron elaboradas posiblemente proviniese de talleres distintos y, por tanto, yacimientos diversos.

Finalmente, un análisis más detallado de las concentraciones de las componentes químicas de la máscara podría resultar altamente informativo si se realiza un comparativo adecuado con los análisis estadísticos ya elaborados, sin embargo, dicha labor se consideró fuera de las capacidades e intenciones de este trabajo.

Obsidiana de los ojos

En trabajos previos se identificó a la piedra que constituye las pupilas del rostro de Pakal II como obsidiana extraída de los yacimientos del Chayal, Guatemala [68]. Las razones principales para esta afirmación fueron las características macroscópicas (grado de vitrificación y color) y las características petrográficas (presenta cristales de mica en vez de cristales de magnetita característicos de la obsidiana procedente de Las Minas del Pico de Orizaba, Veracruz). Por otro lado, El Chayal fue la fuente principal de abastecimiento para la región maya durante el periodo Clásico.

Estudios previos realizados en el Instituto de Física sobre la procedencia de las obsidias mesoamericanas [71], proveyeron una fuente adicional de datos para comparar las piedras en los ojos de la máscara funeraria con las tres fuentes principales de obsidiana a lo largo de la historia maya: El Chayal, Jilotepeque e Ixtepeque, Guatemala. El análisis comparativo entre estas fuentes y la obsidiana en los ojos de Pakal II, se corroboró que éstas coinciden con las muestras de El Chayal (Fig. 7.4), las cuales presentan un conteo menor de estroncio (Sr) y rubidio (Rb), en comparación con las fuentes de Jilotepeque (abastecedor principal durante el periodo Preclásico) e Ixtepeque (fuente alterna de abastecimiento). Por otro lado, la referencia de obsidiana RM 278, es completamente ajena a cualquiera de las tres fuentes estudiadas.

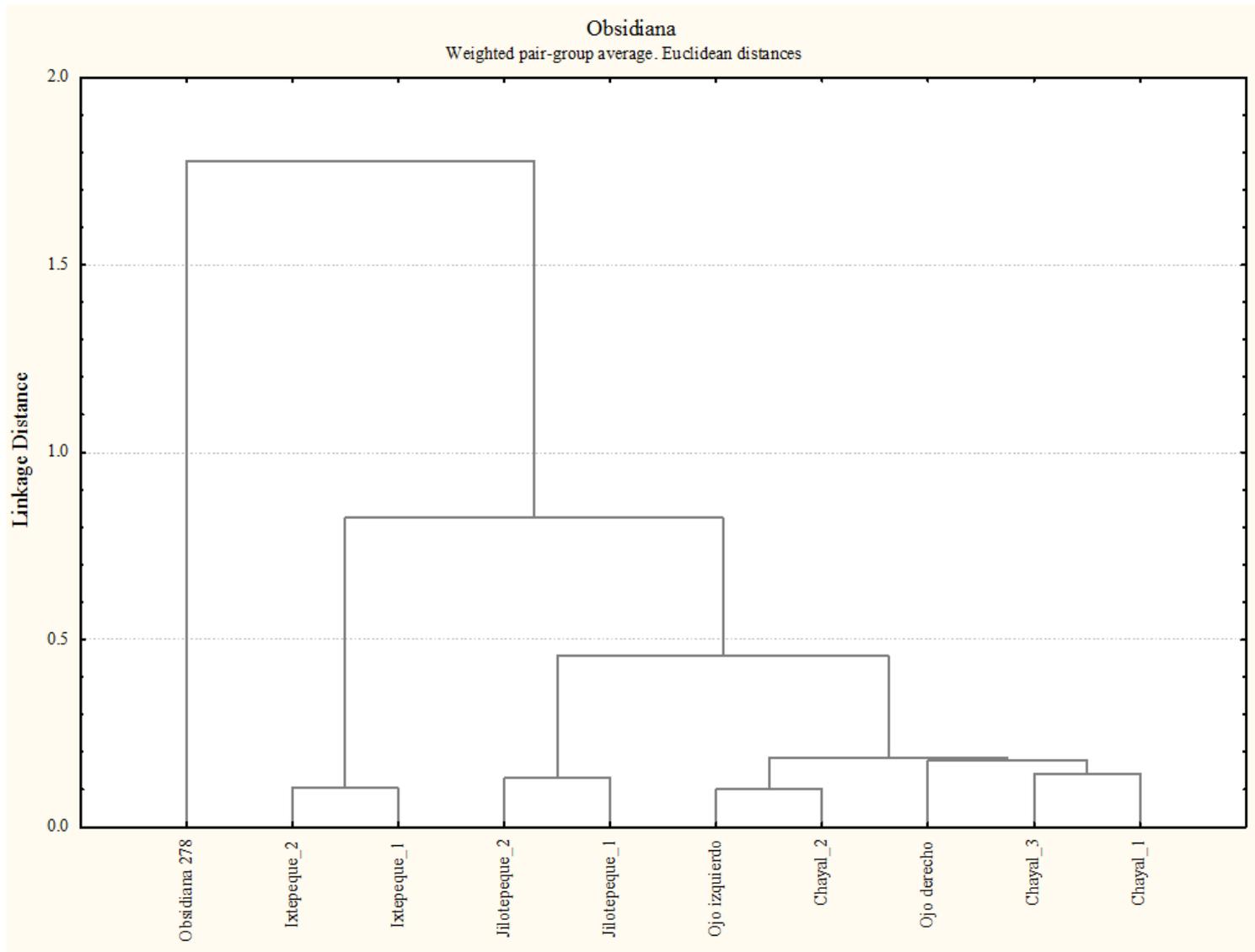


Fig. 7.4 Análisis de cúmulos para las fuentes de abastecimiento de obsidiana en el área maya. SANDRA III.

7.2 MÁSCARAS DE CINTURÓN DE PODER

Estos elementos del ajuar sirvieron como referencia para comparar los materiales utilizados en las ofrendas funerarias previas al reinado del Pakal el Grande (Máscara del dios Chaak) y los elementos de la ofrenda de dicho rey maya.

7.2.1 Máscara del dios Itzamnaah joven

La imagen ultravioleta (Fig. 6.5) muestra una pieza heterogénea como un todo, aunque, de manera individual, las teselas muestran una mineralogía menos variante que las piedras de la máscara de Pakal II. De esta imagen se esperaría que las teselas con una misma reacción a la luz ultravioleta presentaran cierta afinidad química, como es el caso de las cuentas de los ojos (tesela 14 y 41, Fig. 7.5) o el párpado y pómulo derechos (tesela 9 y 15 respectivamente), sin embargo, del dendograma y del análisis factorial (Fig. 7.6 y 7.7) las exponen dispersas unas de las otras.

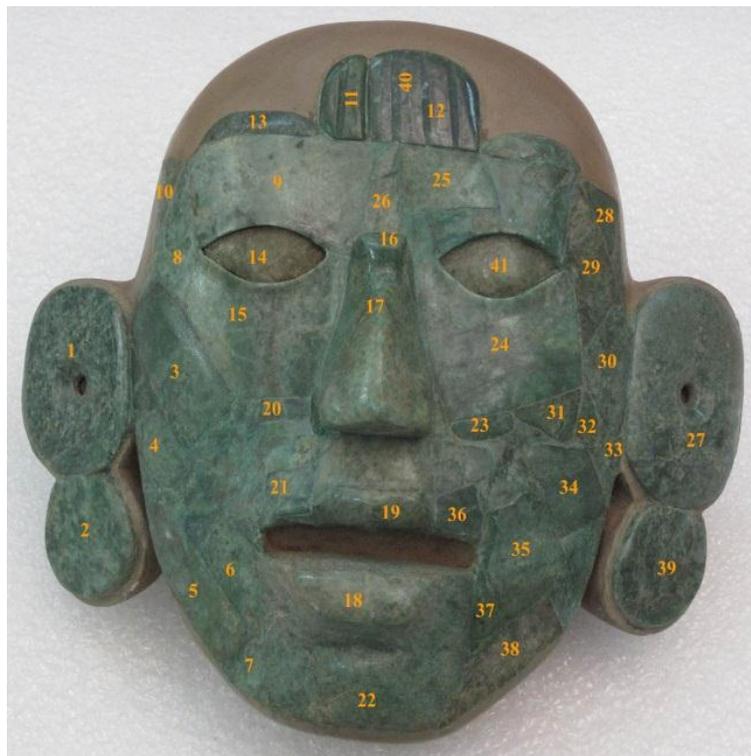


Fig. 7.5 Máscara del dios Itzamnaah joven. La numeración corresponde a la estadística realizada para el equipo SANDRA I (anaranjado).

Por otro lado, el análisis infrarrojo y Raman de esta máscara indica que las teselas 1, 24 y 40* fueron elaboradas con el mineral Tipo 1. Y la posición de éstas en ambos análisis estadísticos indica que, podrían tener una distinta fuente de abastecimiento ya que pertenecen a distintos grupos. Con respecto a ello, de estos análisis, es posible diferenciar ciertos grupos cuya composición química es muy parecida, tal es el caso de las teselas 1 y 24 que pertenecen a dos de los grupos mejor definidos en las gráficas 7.6 y 7.7. A causa de ellos, es posible que las teselas de estos grupos también estén elaboradas con el mineral Tipo 1.

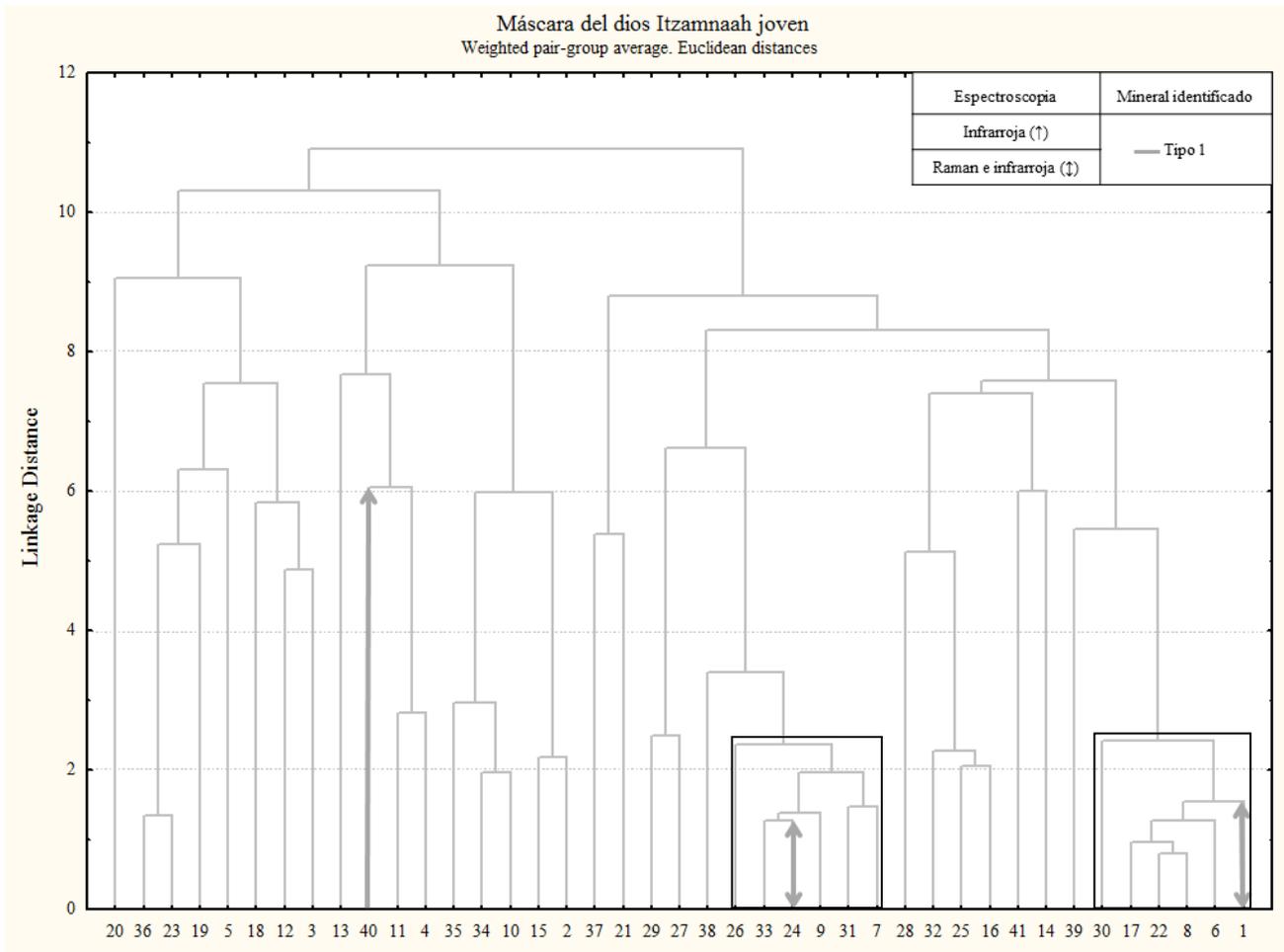


Fig. 7.6 Análisis de cúmulos de la máscara del dios Itzamnaah joven. SANDRA I.

* Tanto para las mascarillas como para la diadema de poder se realizaron estudios con los equipos de SANDRA I y SANDRA III, pero, para manejar una nomenclatura más sencilla la numeración de las teselas y cuentas, en las máscaras de Itzamnaah joven, Chaak y la diadema de poder sólo se indicarán los puntos correspondientes al análisis con el equipo de SANDRA I, que es el equipo con el cual se realizó un mayor número de mediciones para estas piezas. En el caso de la máscara de Itzamnaah viejo, por razones que se expondrán posteriormente, se anexan ambas numeraciones.

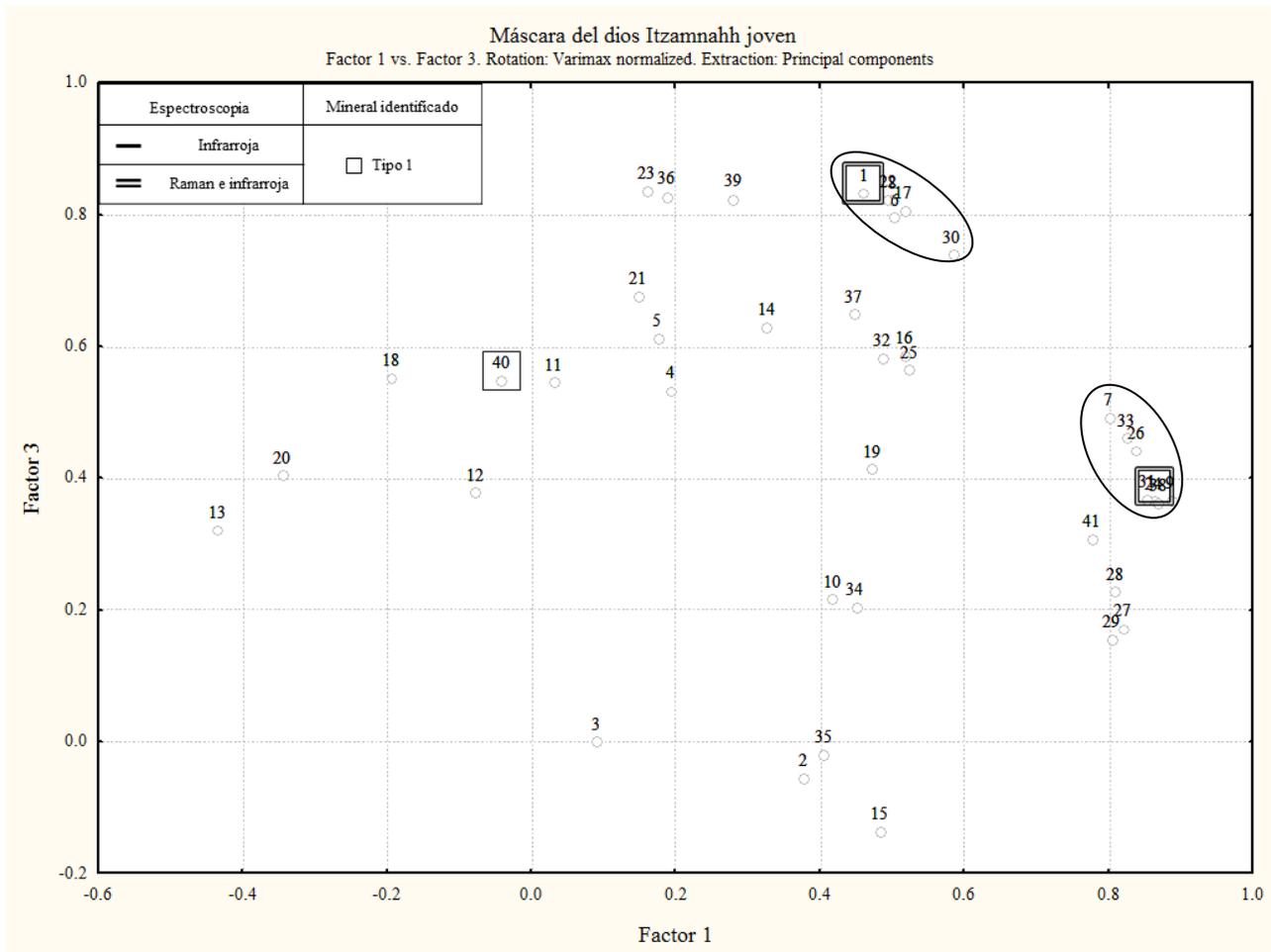


Fig. 7.7 Análisis de factores de la máscara del dios Itzamnahh joven. SANDRA I.

7.2.2 Máscara del dios Itzamnahh viejo

La respuesta a la radiación ultravioleta (Fig. 6.3) de esta máscara es homogénea, siendo todas sus componentes opacas a esta radiación. En esta pieza las teselas son de mayor tamaño (Fig. 7.8) y presentan la misma mineralogía, pues, de acuerdo con las espectroscopias Raman e infrarroja, todas ellas fueron elaboradas con el mineral Tipo 1.

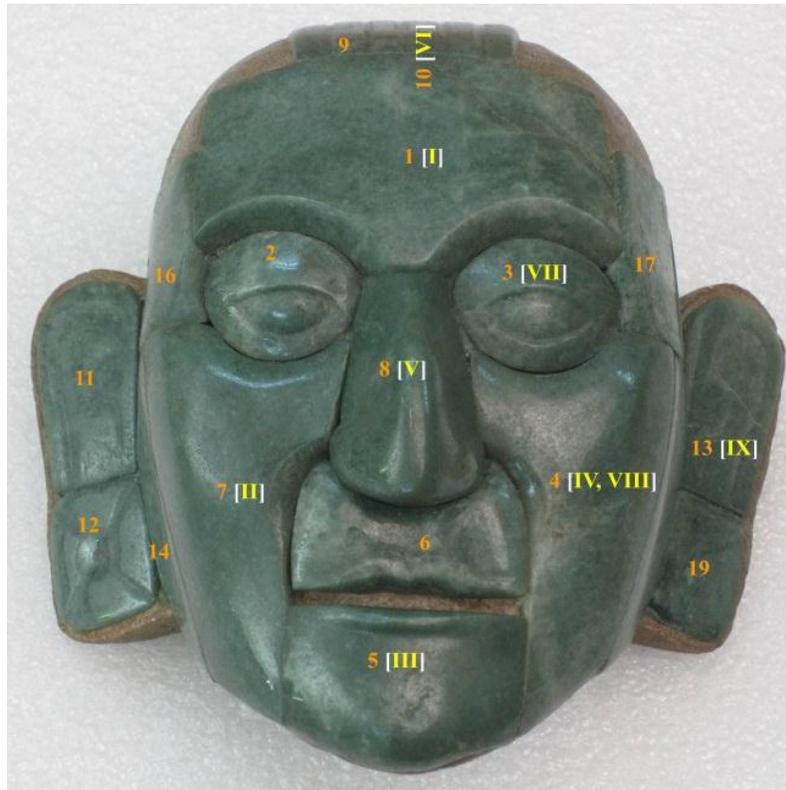


Fig. 7.8 Máscara del dios Itzamnaah viejo. La numeración corresponde a la estadística realizada para los equipos SANDRA I (anaranjado) y III (amarillo).

El dendograma (Fig. 7.9) muestra también que esta pieza es homogénea químicamente ya que la dispersión entre ellas es mínima, siendo una excepción la tesela 1[1]. Ignorando esta tesela, es posible formar dos grupos bien definidos cuya proveniencia es, posiblemente, la misma. No sucede así en el caso de análisis de factores (Fig. 7.10), en el cual la similitud y poca dispersión de las componentes evita que se formen grupos con preferencias claras.

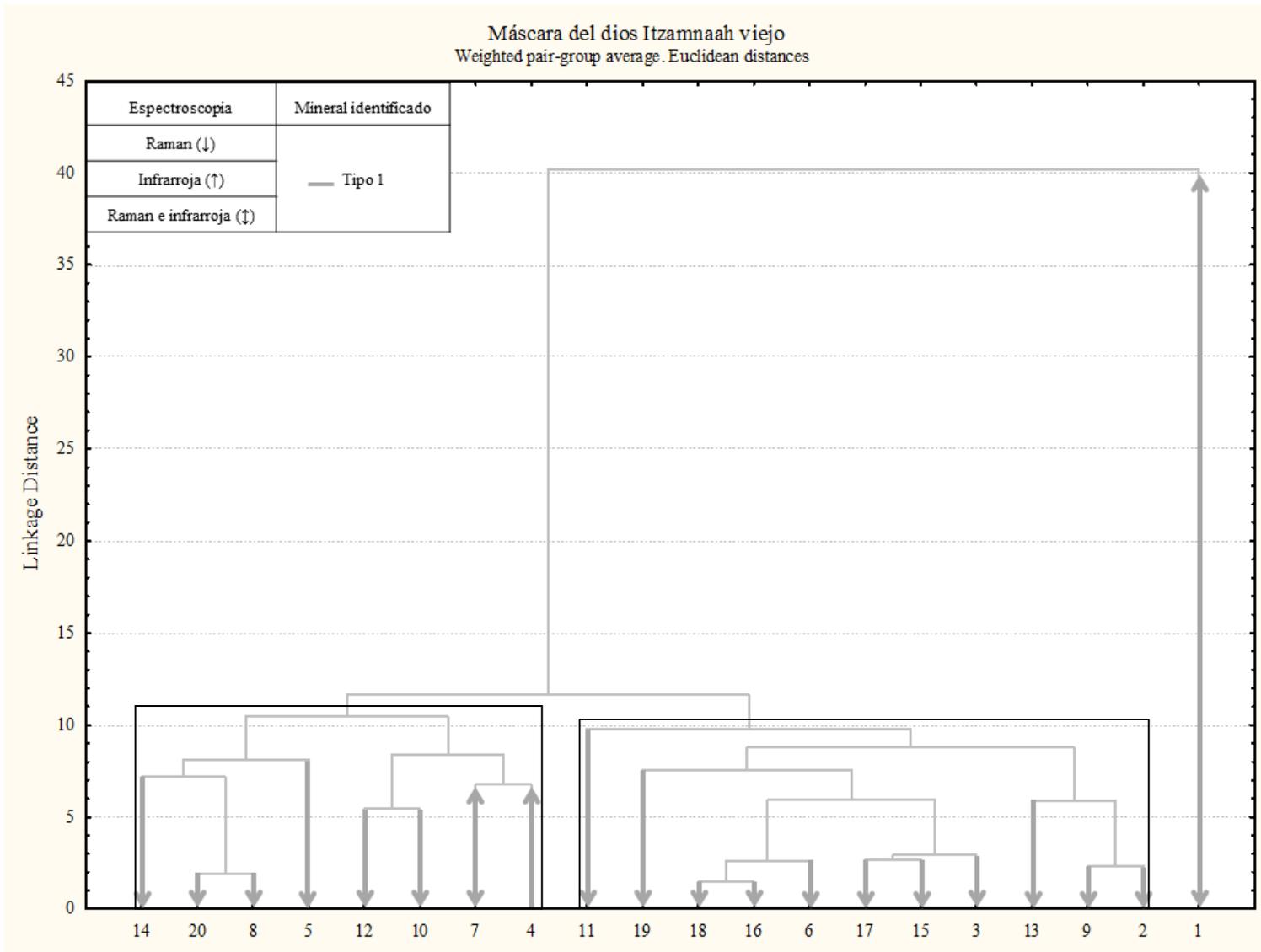


Fig. 7.9 Análisis de cúmulos de la máscara del dios Itzamnaah viejo. SANDRA I.

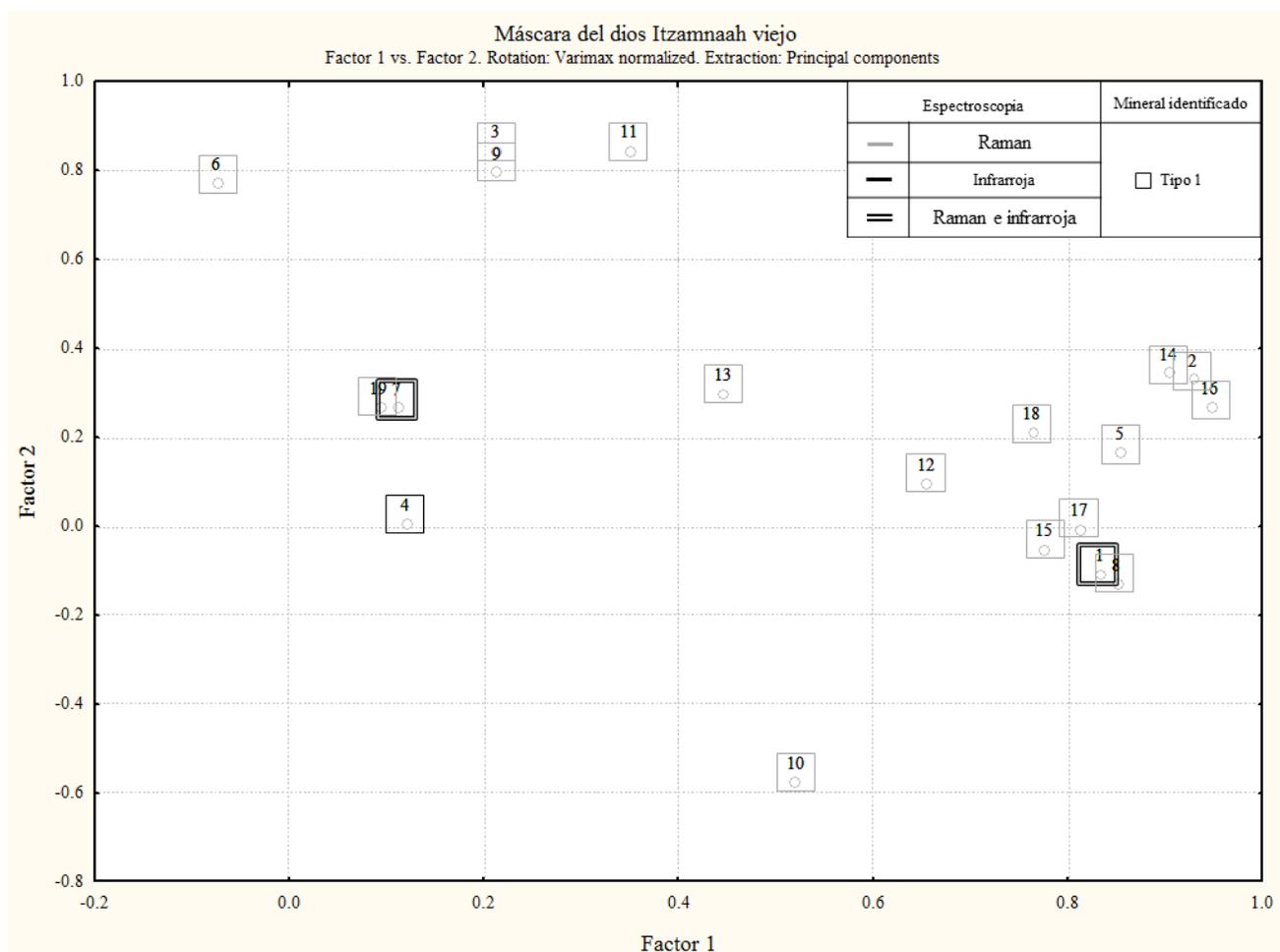


Fig. 7.10 Análisis de factores de la máscara del dios Itzamnaah viejo. SANDRA I.

Comparativo de los equipos de fluorescencia de rayos X, SANDRA I y SANDRA III

La homogeneidad en esta pieza sirvió para realizar un comparativo entre la respuesta de los equipos de fluorescencia. Se realizó nuevamente un análisis de cúmulos y de factores con la finalidad de determinar la correlación entre las teselas analizadas con los distintos equipos y de ello se observó que no se obtiene la misma respuesta para ciertos elementos pues la mayoría de las teselas que fueron analizadas con ambos equipos no se sitúan ni siquiera cercanas entre sí (Fig. 7.11 y 7.12).

En concordancia con los análisis y equipos analizados las composiciones químicas encontradas deberían presentarse como se indica en la tabla anexa en cada gráfica. Es claro, sobre todo del análisis

de factores (Fig. 7.12), que se forman grupos definidos y excluyentes que en su mayoría contienen únicamente las medidas de un equipo. Incluso en el caso del único grupo en el que se mezclan ambos equipos, se forma un subgrupo (línea punteada), que separa preferentemente las medidas tomadas con el mismo equipo de SANDRA.

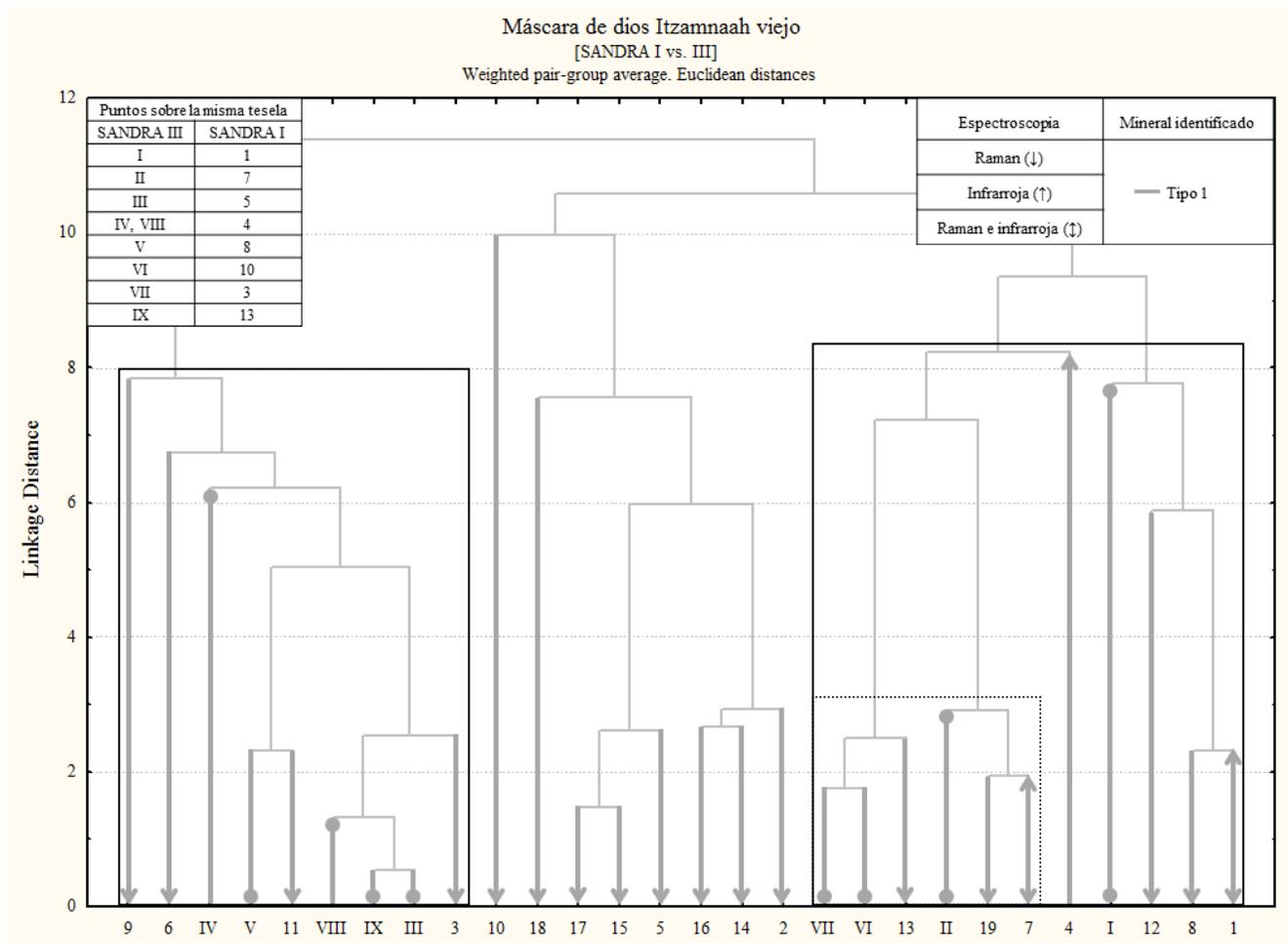


Fig. 7.11 Análisis de cúmulos de la máscara del dios Itzamnaah viejo con los datos obtenidos con los equipos de fluorescencia de rayos X, SANDRA I y III.

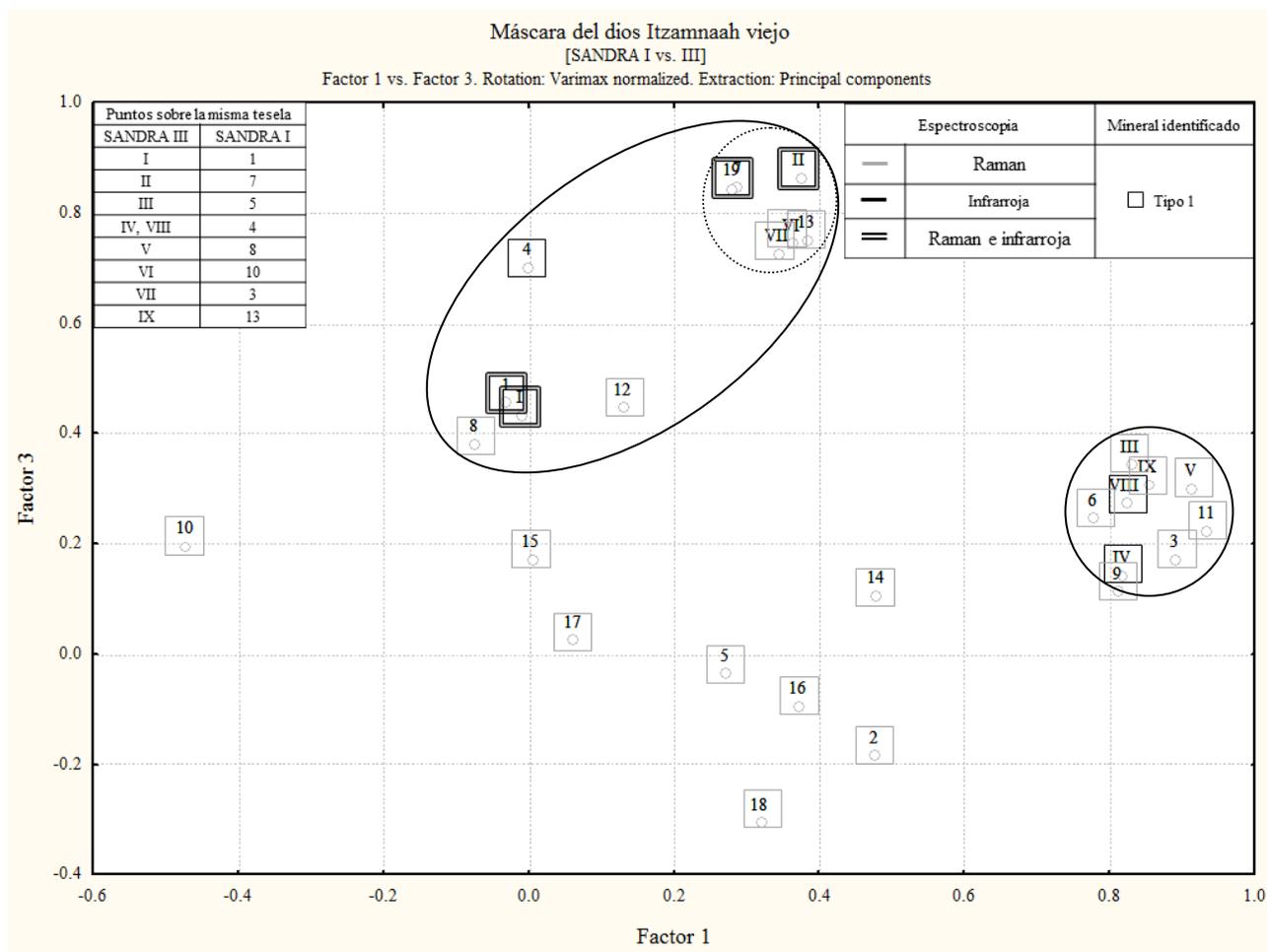


Fig. 7.12 Análisis de factores de la máscara del dios Itzamnaah viejo con los datos obtenidos con los equipos de fluorescencia de rayos X, SANDRA I y III.

Esta información en contraposición con los cálculos realizados para las referencias es uno de los principales indicadores de la heterogeneidad de la jadeíta del ajuar. Esta afirmación se sustenta en el hecho de que, para los materiales de referencia certificados de NIST, los factores de corrección necesarios para realizar la conversión de un equipo a otro son cercanos a uno (entre 0.9 – 0.8 para las referencias de búfalo [SRM 2704] y montana [SRM 2711]) mientras que el análisis de esta pieza indica que, pese a que se trata de la misma tesela y por tanto de la misma piedra, el simple hecho de que el análisis puntual se realice en otra zona cambia de manera evidente la intensidad de ciertos elementos.

De acuerdo con lo anterior, es posible afirmar que las diferencias encontradas para ciertos elementos en las teselas tanto de esta máscara como de otras con mayor heterogeneidad se deben en

gran medida al comportamiento de la jadeíta y no a la respuesta que presentan los equipos a los diferentes elementos.

7.2.3 Máscara del dios Chaak

La imagen ultravioleta de la máscara del dios Chaak (Fig. 6.4) muestra que, como un todo, es una pieza mineralógicamente homogénea y, en general, se puede decir lo mismo de las teselas que la componen. Sólo teselas como la 1, 6 y 10 presentan ligeras diferencias de fases minerales (Fig. 7.13). Las teselas analizadas con espectroscopia infrarroja presentaron el mismo comportamiento que el mineral Tipo 1, a excepción de la tesela 7 cuya mineralogía indica la mezcla de albita y otros componentes.



Fig. 7.13 Máscara del dios Chaak. La numeración corresponde a la estadística realizada para el equipo SANDRA I (anaranjado).

Nuevamente el dendograma (Fig. 7.14) permite formar grupos cuya composición es parecida, aunque únicamente los conjuntos remarcados muestran una clara relación química. Ya que las cuentas

oculares presentan un tono de verde distinto (más oscuro) y una apariencia más uniforme y lisa, se esperaría que su composición mostrara una menor dispersión y se excluyera del resto de las teselas; sin embargo, no se sitúan cercanas entre sí y la composición del ojo izquierdo concuerda mucho mejor con una de las teselas del labio (27). Esto mismo se destaca para el caso de la tesela número 21 cuya fluorescencia ultravioleta es claramente opaca en comparación con sus compañeras de grupo y, pese a ello, se coloca en el grupo de menor dispersión. Esto es nuevamente un indicador de la heterogeneidad del jade no sólo microscópicamente sino también de manera macroscópica.

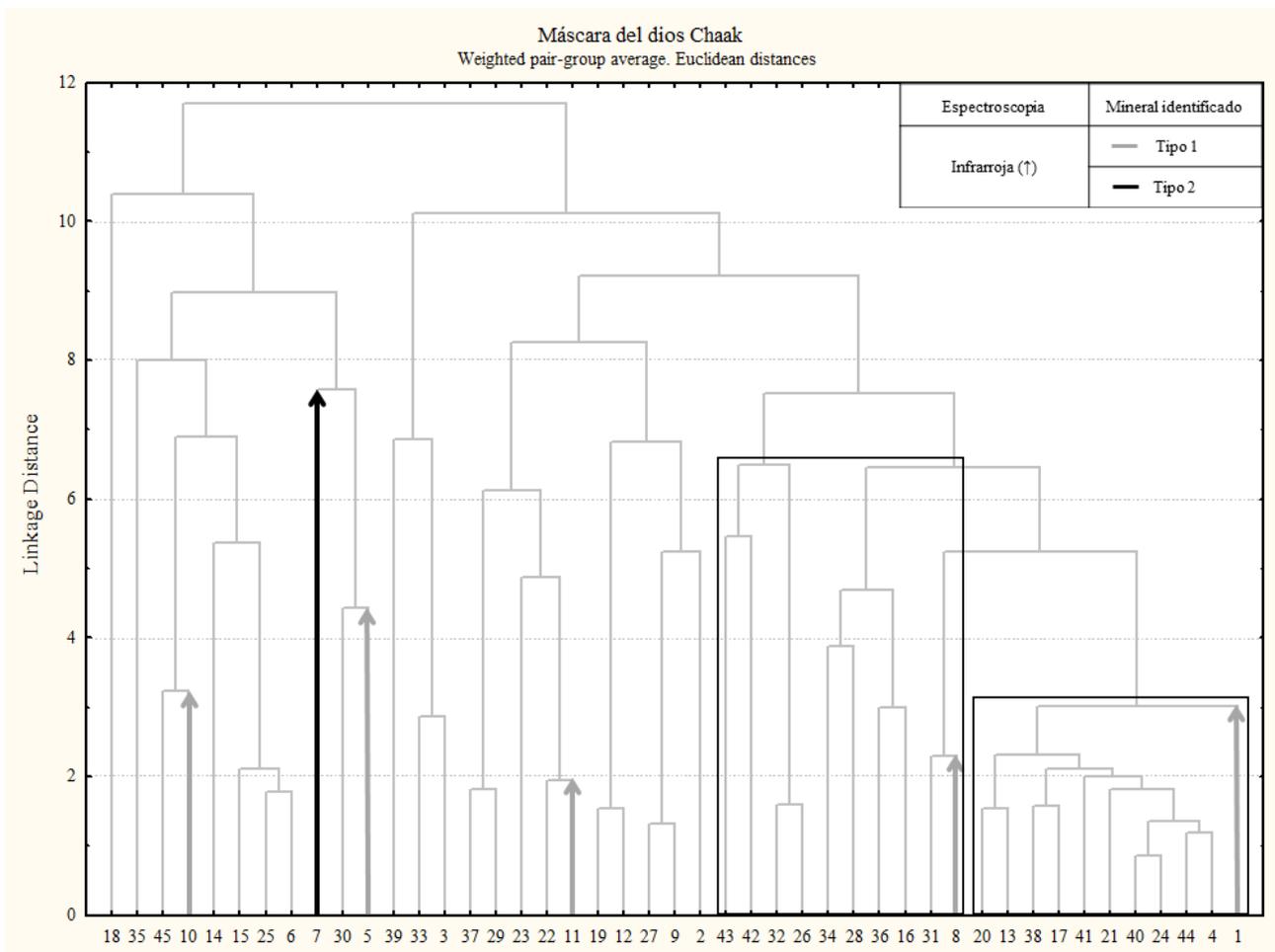


Fig. 7.14 Análisis de cúmulos de la máscara del dios Chaak. SANDRA I.

Tanto el análisis de cúmulos como el análisis de factores (Fig. 7.15), indican nuevamente la presencia de varias fuentes de proveniencia para el mineral Tipo 1, ya que las cinco teselas que identifican con esta descripción se colocaron en grupos completamente distintos.

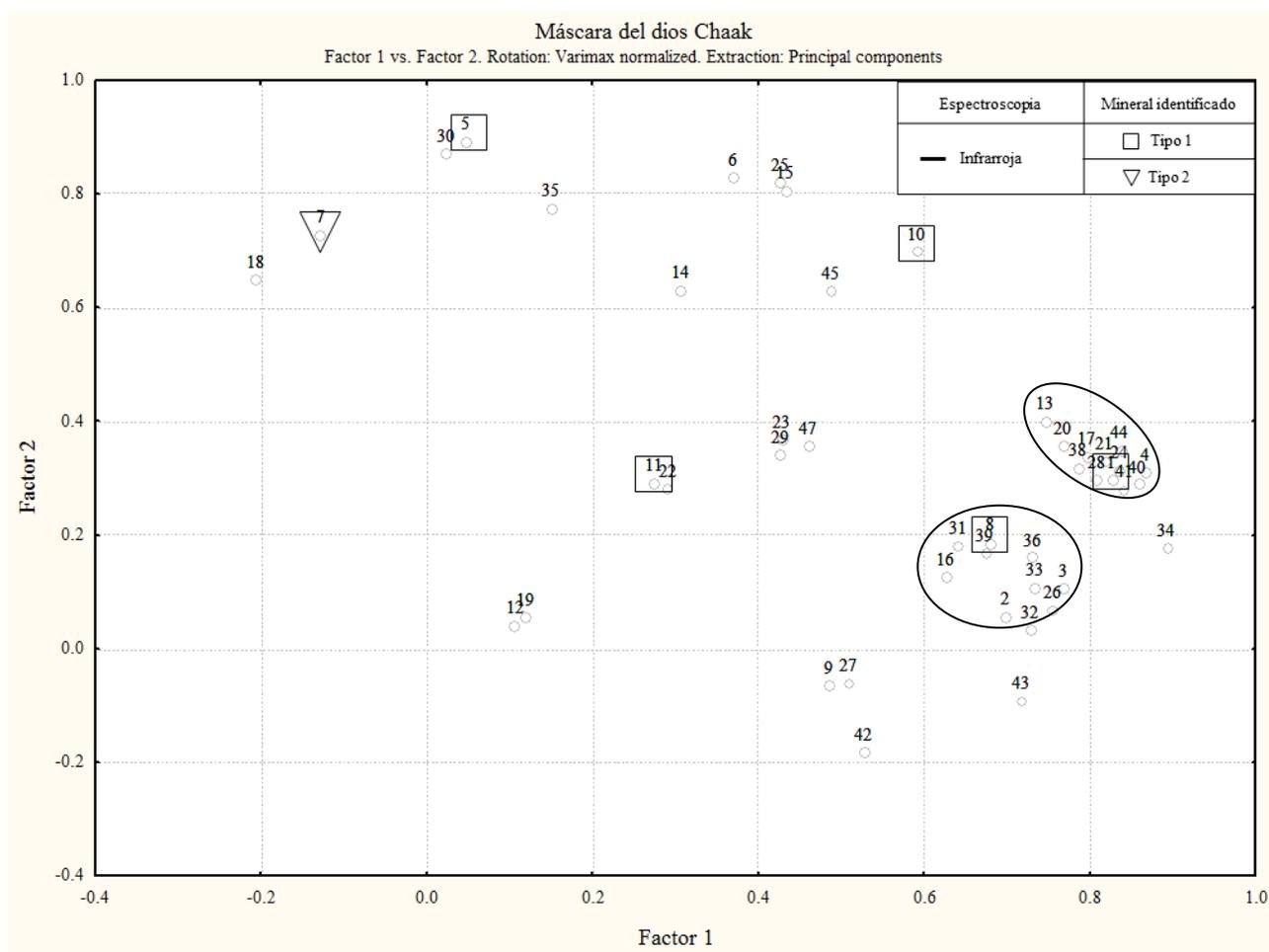


Fig. 7.15 Análisis de factores de la máscara del dios Chaak. SANDRA I.

7.2.4 Comparativo de las máscaras funerarias de cinturón de poder

Dado que las mascarillas de cinturón de poder fueron elaboradas con el mineral Tipo 1, se realizó un comparativo entre ellas. De éste se encontraron varios grupos perfectamente delimitados por ambos análisis estadísticos (Fig. 7.16 y 7.17), estableciendo con ello la existencia de varias fuentes para este mineral. Por otro lado, la dispersión en los datos y la respuesta a la luz ultravioleta son indicadores de que existe más de una variante de dicho mineral y establece la posibilidad de que las máscaras del dios Itzamnaah fueron previas a la elaboración del resto del ajuar*.

* La máscara del dios Chaak es previa al entierro de Pakal, por lo que la similitud con las mascarillas de poder de la ofrenda funeraria del rey Pakal II podría indicar una temporalidad previa a la establecida para estas piezas.

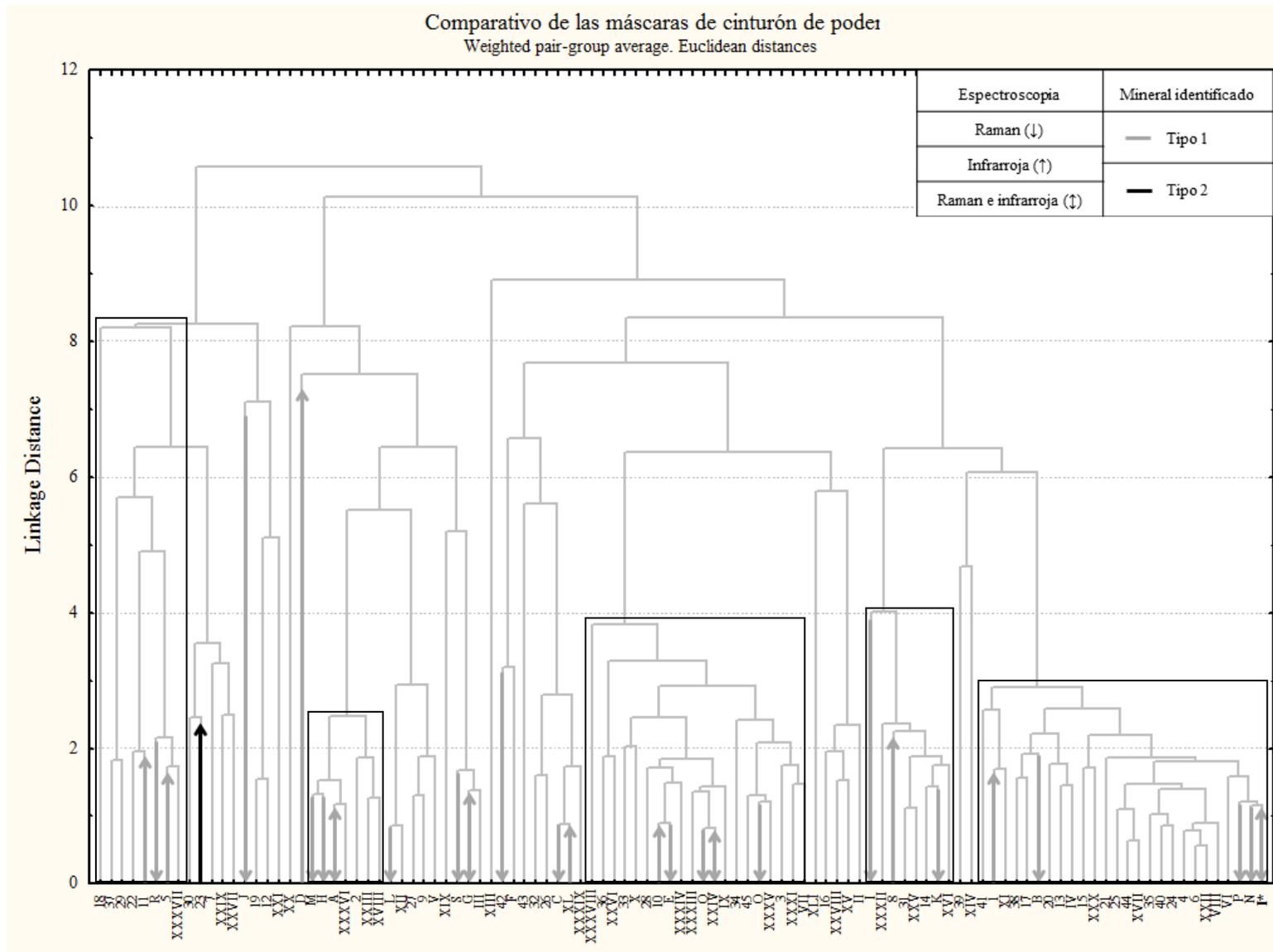


Fig. 7.16 Análisis de cúmulos comparativo para las máscaras de cinturón de poder con los dioses Itzamnaah joven (numeración romana), Itzamnaah viejo (numeración alfabética) y Chaak (numeración ordinal). SANDRA I.

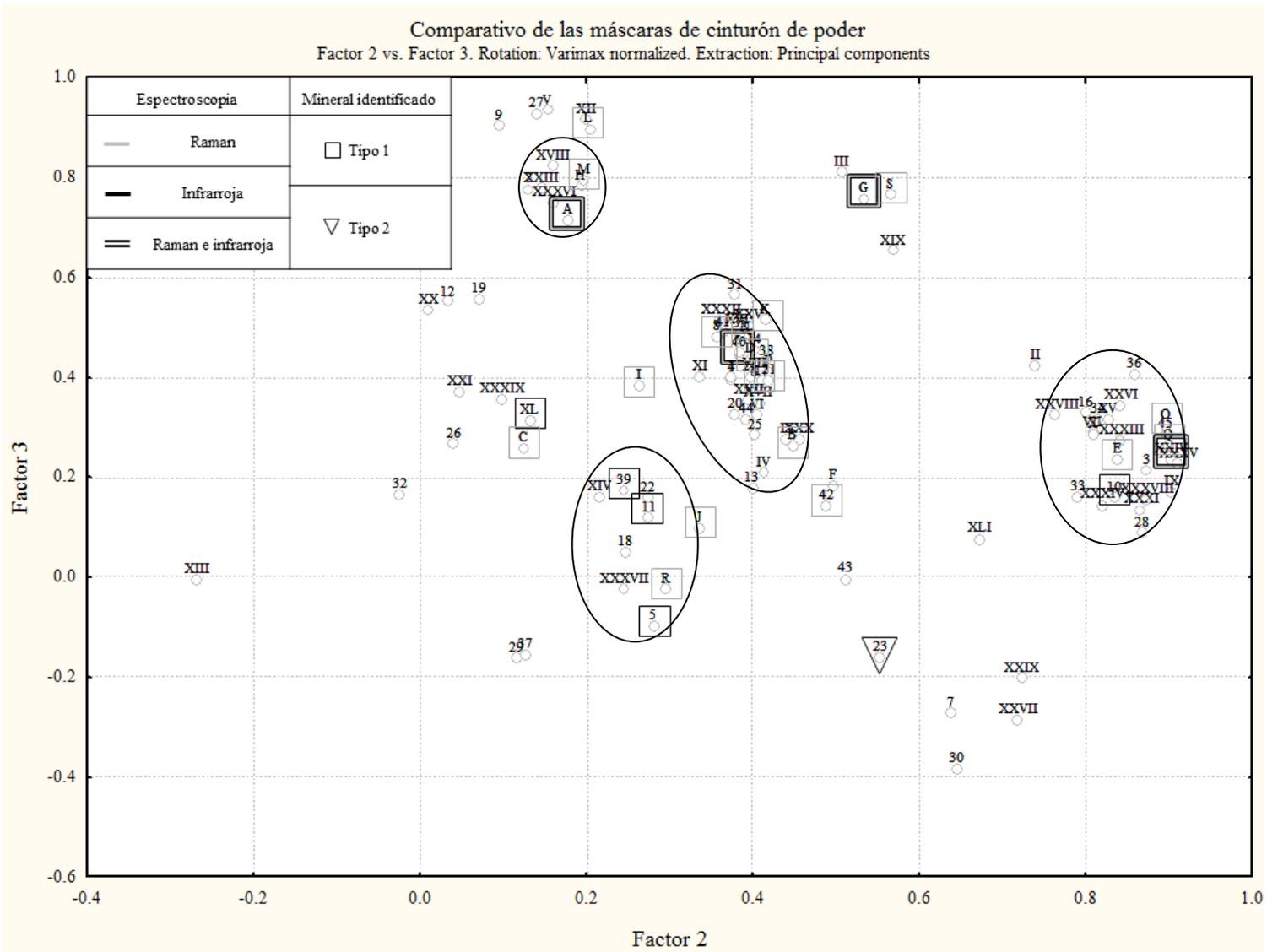


Fig. 7.17 Análisis de factores comparativo para las máscaras de cinturón de poder con los dioses Itzamnaah joven (numeración romana), Itzamnaah viejo (numeración alfabética) y Chaak (numeración ordinal). SANDRA I.

7.3 ACCESORIOS MAYORES

Entre estos accesorios se cuentan la diadema de poder, los brazaletes, el peto de cuentas tubulares y el collar de cuentas. Los materiales con los que se elaboraron éstos presentan ciertas similitudes entre ellos y se pudieron realizar comparaciones útiles para contrastar temporalidades y yacimientos de abastecimientos de los materiales.

7.3.1 Diadema de poder

Desafortunadamente, esta pieza no se analizó con radiación ultravioleta y, además de los análisis de fluorescencia de rayos X, sólo se realizó espectroscopia infrarroja, a partir de la cual se encontró que ésta contiene jadeíta y mineral Tipo IR1.



Fig. 7.18 Diadema de poder. La numeración corresponde a la estadística realizada para el equipo SANDRA I (anaranjado).

En conjunción con el análisis de fluorescencia de rayos X, el análisis de cúmulos (Fig. 7.19) hace notar que la composición química de la cuenta 29, fabricada con jadeíta, coincide de manera significativa con la cuenta 30, cuya mineralogía indica que se trata de mineral Tipo 1.

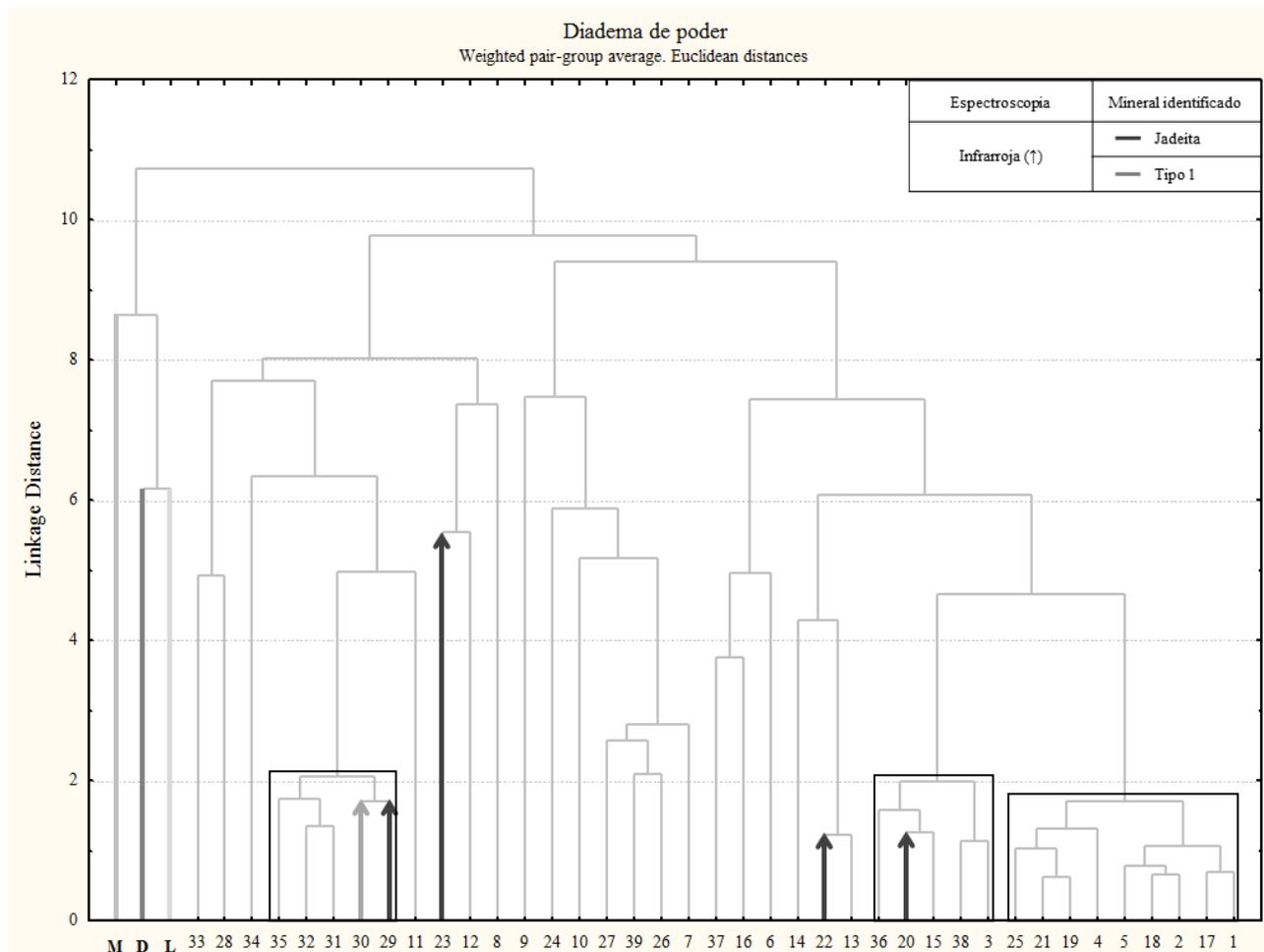


Fig. 7.19 Análisis de cúmulos de la diadema de poder. SANDRA I

Un detalle importante a notar en el dendrograma es que las referencias de jadeíta del Valle de Motagua, Guatemala; se encuentran en un grupo completamente independiente no sólo de las cuentas identificadas como jadeíta sino de todos los elementos que constituyen a la diadema. Además el grupo que presenta una mayor concordancia química despliega una secuencia de los extremos al centro de la parte derecha de la diadema. Esto es apreciable además a simple vista pues las cuentas con un verde más intenso se sitúan en los extremos mientras que las piezas con tonos más blanquecinos se hallan al centro.

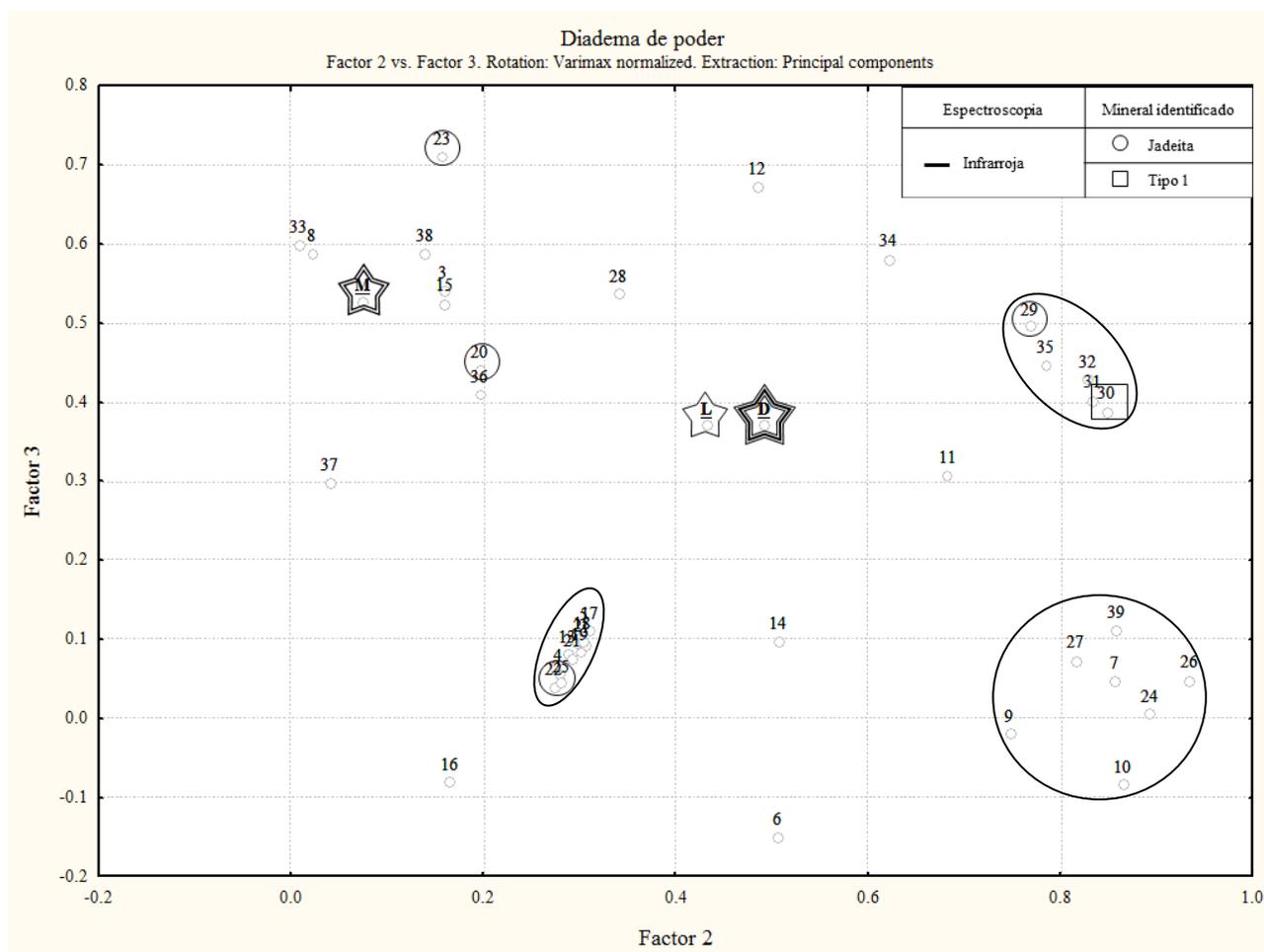


Fig. 7.20 Análisis de factores de la diadema de poder. SANDRA 1.

Comparación de la diadema de poder con aretes de jade de manufactura actual

A causa de las discrepancias químicas entre las referencias del jade de Motagua y la jadeíta identificada en la diadema, también se utilizaron como nuevas referencias aretes de jade de manufactura reciente y procedencia guatemalteca documentada del Motagua*. En esta comparación puede apreciarse los datos se encuentran también considerablemente dispersos pues, de los análisis de factores y cúmulo (Figs. 7.21 y 7.22) se observa cómo los datos correspondientes a las medidas de los aretes forman un grupo separado de aquellos datos recabados para las cuentas de la diadema.

* Estas referencias de jade fueron proporcionadas por la Dra. Laura Filloy Nadal. Debido a la importancia que tiene el jade en Guatemala, todas las artesanías que ostentan la categoría de jade poseen un certificado legal que las acredita como tales; además de que la mineralogía se comprobó con espectroscopias Raman e Infrarroja. Estas referencias se consideran de fuentes alternativas a las que hasta ahora se habían manejado como referencias del Valle de Motagua, Guatemala.

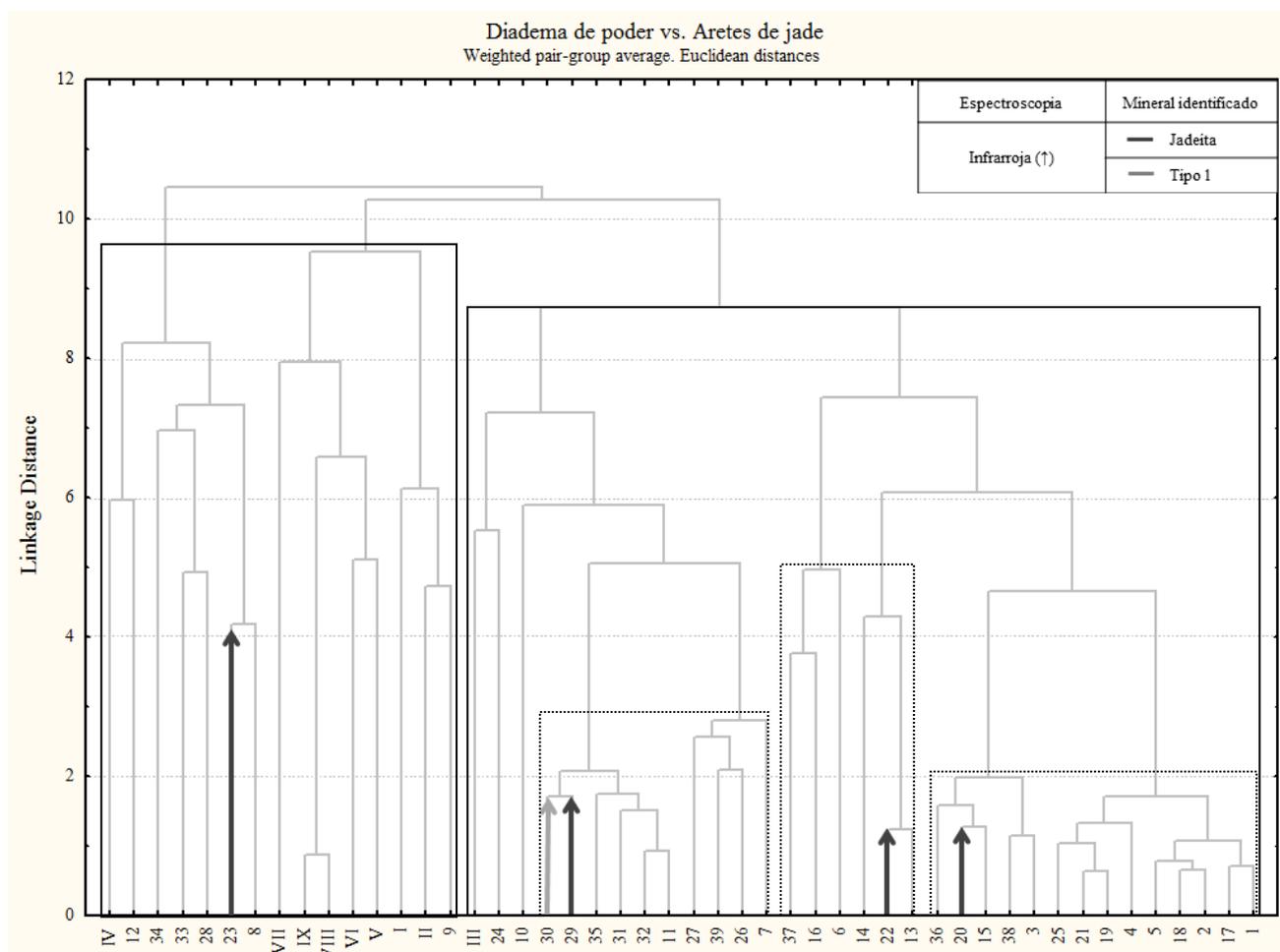


Fig. 7.21 Análisis de cúmulos comparativo de la diadema de poder y aretes de jade. SANDRA I

Únicamente uno de los valores de los aretes [cuenta III] se encuentra en el mismo grupo que las medidas de la diadema y en el análisis de factores se halla cerca de una de las medidas claramente identificadas como jadeíta. Estas características llevan a pensar que es poco probable que el yacimiento de jade utilizado para elaborar la diadema fuera el mismo que se utiliza actualmente para la fabricación de estas artesanías, a excepción quizá, de este único punto. Nuevamente es evidente la existencia de otras fuentes de jadeíta no documentadas aún para la época prehispánica. Esto en concordancia con los datos de estudios realizados en los talleres mayas de Cancún*.

* Revisar ANDRIEU C., M. Forné & A. Demarest, 2010, “El valor del jade: producción y distribución del jade en el área maya a partir del taller de Cancún”.

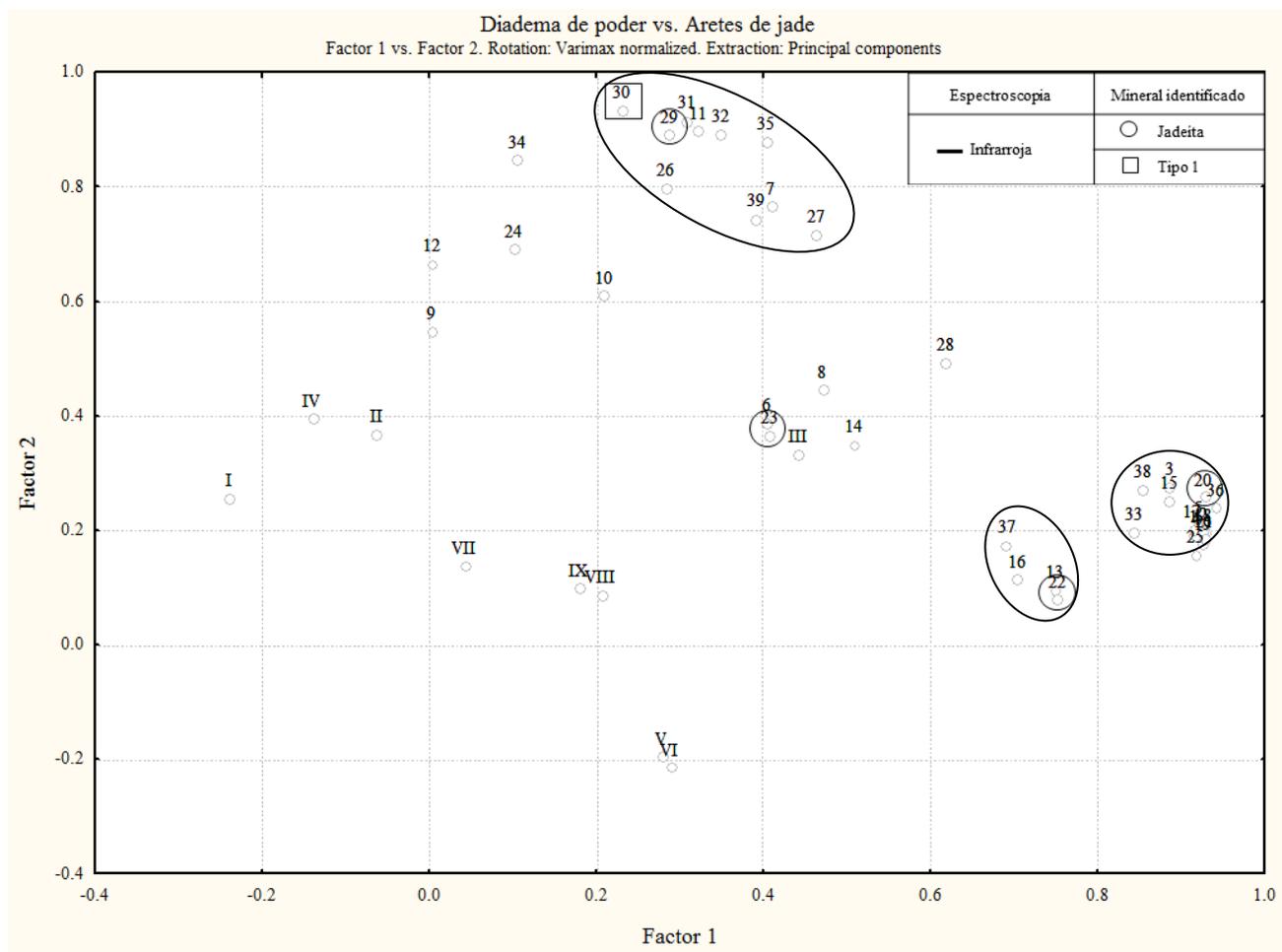


Fig. 7.22 Análisis de factores comparativo de la diadema de poder y aretes de jade. SANDRA I.

7.3.2 Brazaletes 1

La imagen ultravioleta de este accesorio muestra una heterogeneidad natural debida a la cantidad de cuentas que componen la pieza (Fig. 6.7). Del resto de las técnicas espectroscópicas, a esta pieza sólo se le realizó fluorescencia de rayos X, por lo cual, mayoría de la información está dada por los análisis estadísticos. Este accesorio forma cinco grupos distintos (Fig. 7.23), todos ellos bien definidos pero con un alto grado de dispersión como entes individuales. Por el tamaño de la pieza, este comportamiento se justifica pensando que cada grupo indica una fuente distinta de jadeíta y que cada cuenta fue elaborada con una piedra distinta, de esta manera, las cuentas muestran cierta vecindad entre ellas conservando su individualidad. De manera importante, ninguno de los grupos se encuentra relacionado de manera directa con los jades del Valle de Motagua.



Fig. 7.23 Brazalette 1. La numeración corresponde a la estadística realizada para el equipo SANDRA I (anaranjado).

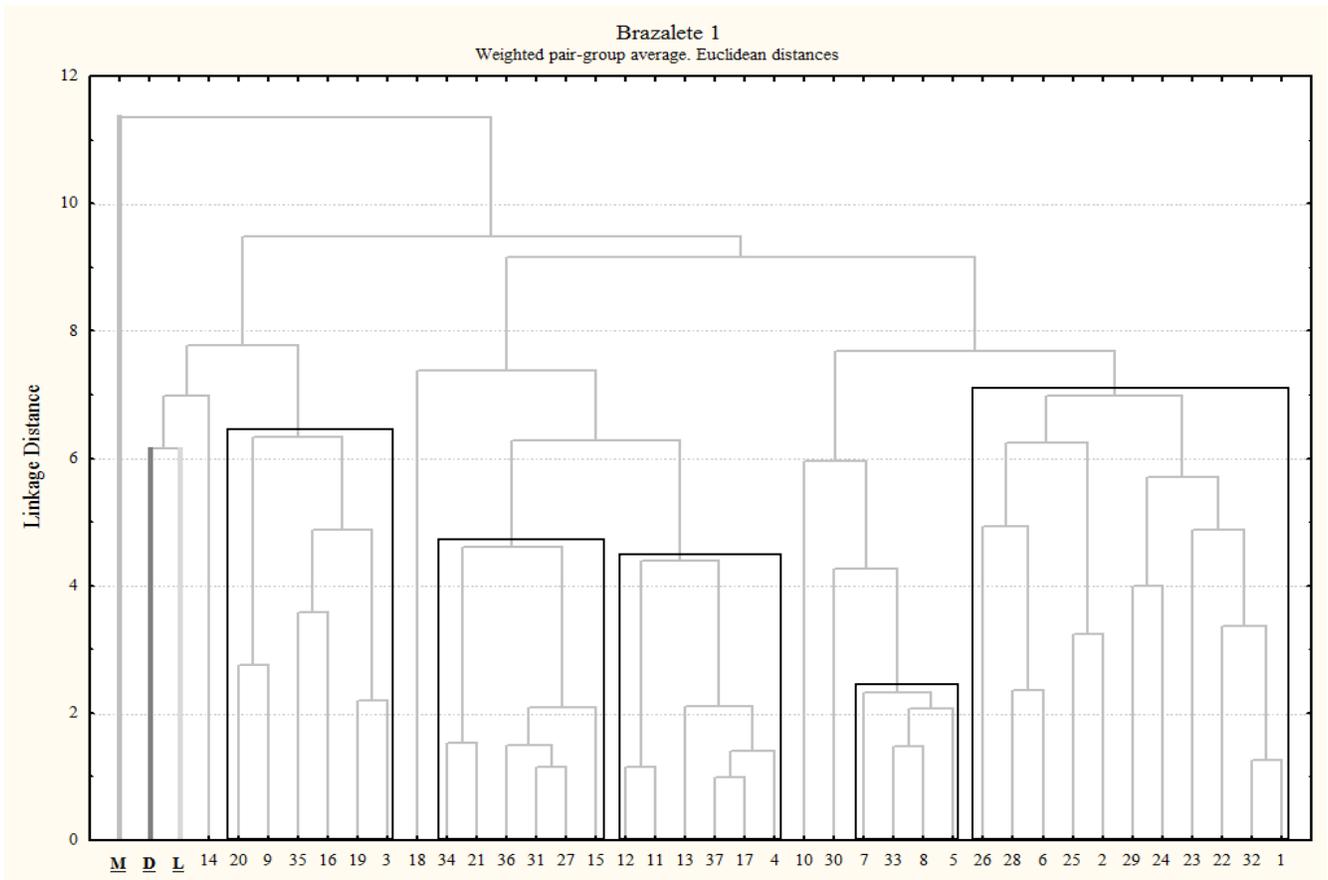


Fig. 7.24 Análisis de cúmulos del brazalette 1. SANDRA I.

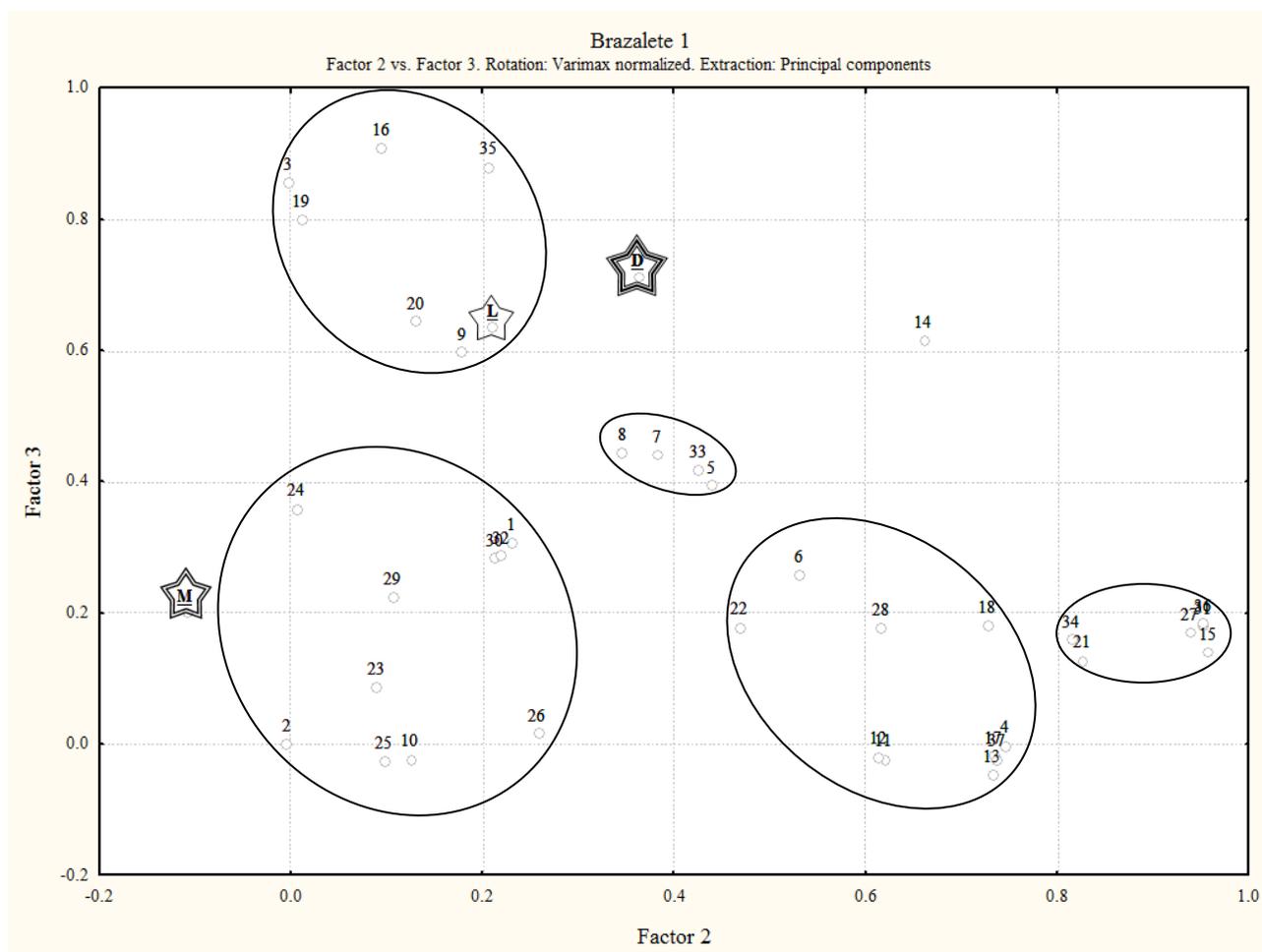


Fig. A25 Análisis de factores del brazalete 1. SANDRA I.

7.3.3 Brazalete 2

La respuesta a la radiación ultravioleta de este accesorio (Fig. 6.8), en comparación con el brazalete 1, es menos heterogénea y las cuentas son generalmente opacas a la luz ultravioleta. Nuevamente, sólo se realizó espectroscopia por fluorescencia de rayos X y la información sobre él se resume en los dendograma y factores (Fig. 7.27 y 7.28). Este brazalete presenta mayor dispersión y una menor cantidad de grupos definidos, además de que las diferencias químicas entre las componentes de un mismo equipo resultan mayores. En cuanto a las referencias del Valle de Motagua, aunque siguen perteneciendo considerablemente dispersas en comparación con el resto de las cuentas (con excepción de las piezas 3 y 5) presentan menor dispersión tanto en el dendograma como en la gráfica de factores.



Fig. 7.26 Brazaletes 2. La numeración corresponde a la estadística realizada para el equipo SANDRA I (anaranjado).

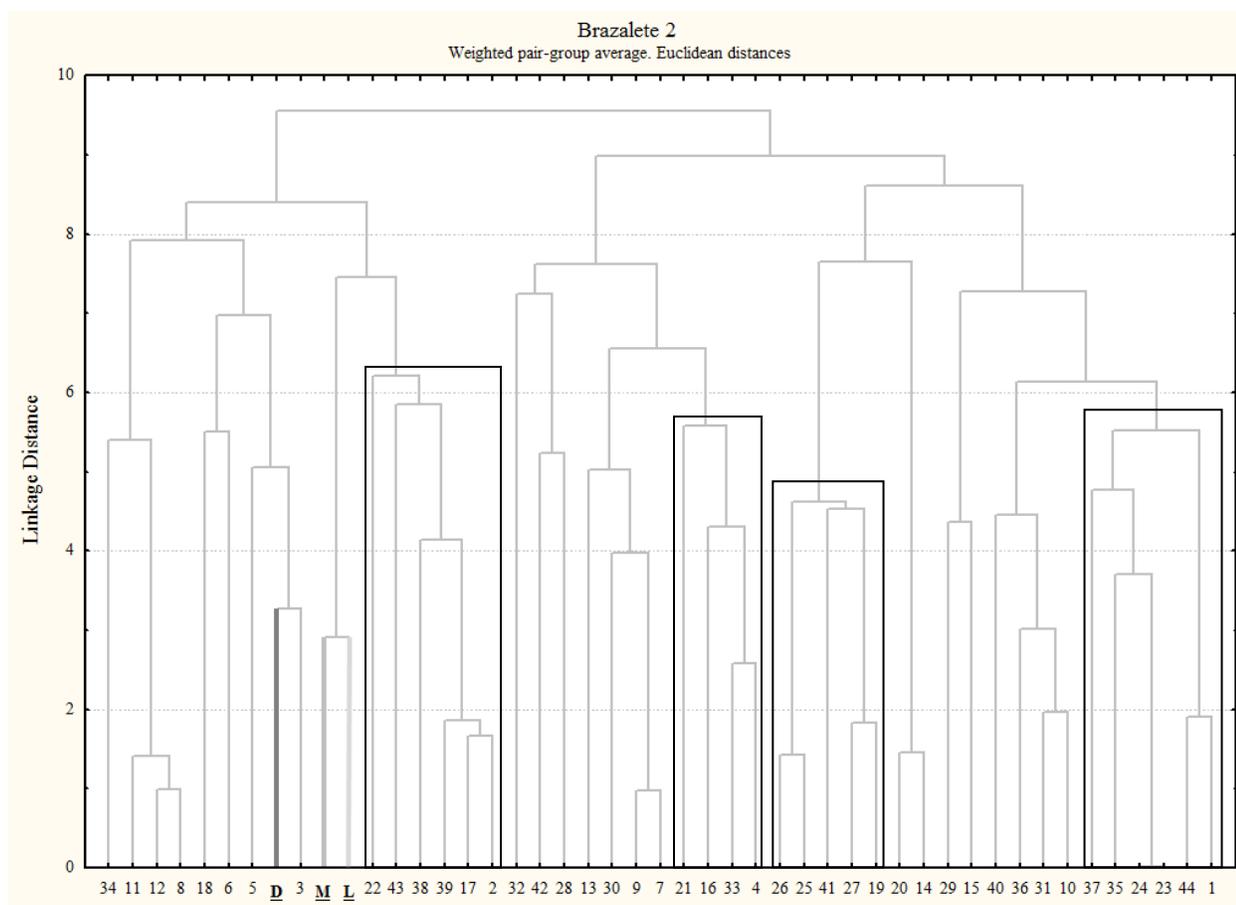


Fig. 7.27 Análisis de cúmulos del brazaletes 2. SANDRA I.

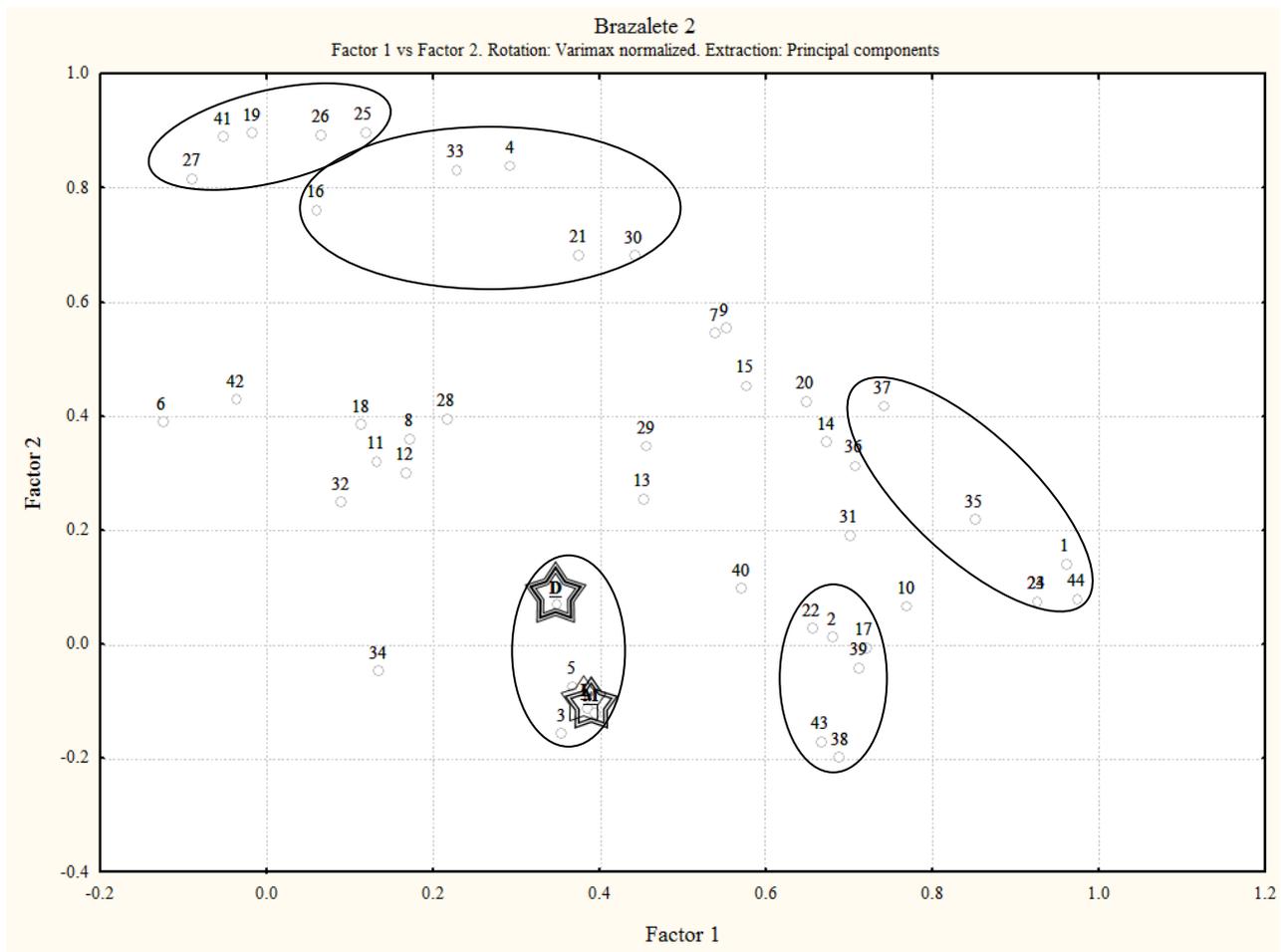


Fig. 7.28 Análisis de factores del brazaletes 2. SANDRA I.

Comparativo entre los brazaletes

Confrontando las cuentas que componen a ambos brazaletes por medio del análisis de cúmulos (Fig. 7.29), se forma una buena cantidad de grupos en los cuales se entremezclan, en proporciones similares, los elementos de los dos brazaletes. Esto no ocurre en el análisis de factores (Fig. 7.30), donde los grupos definidos por el análisis previo se entremezclan y combinan quedando únicamente cuatro de ellos bien delimitados.

Estas características son indicadores de que los brazaletes se hicieron en una misma etapa y que las cuentas de ambos se elaboraron de manera paralela, ensamblándose de manera indistinta.

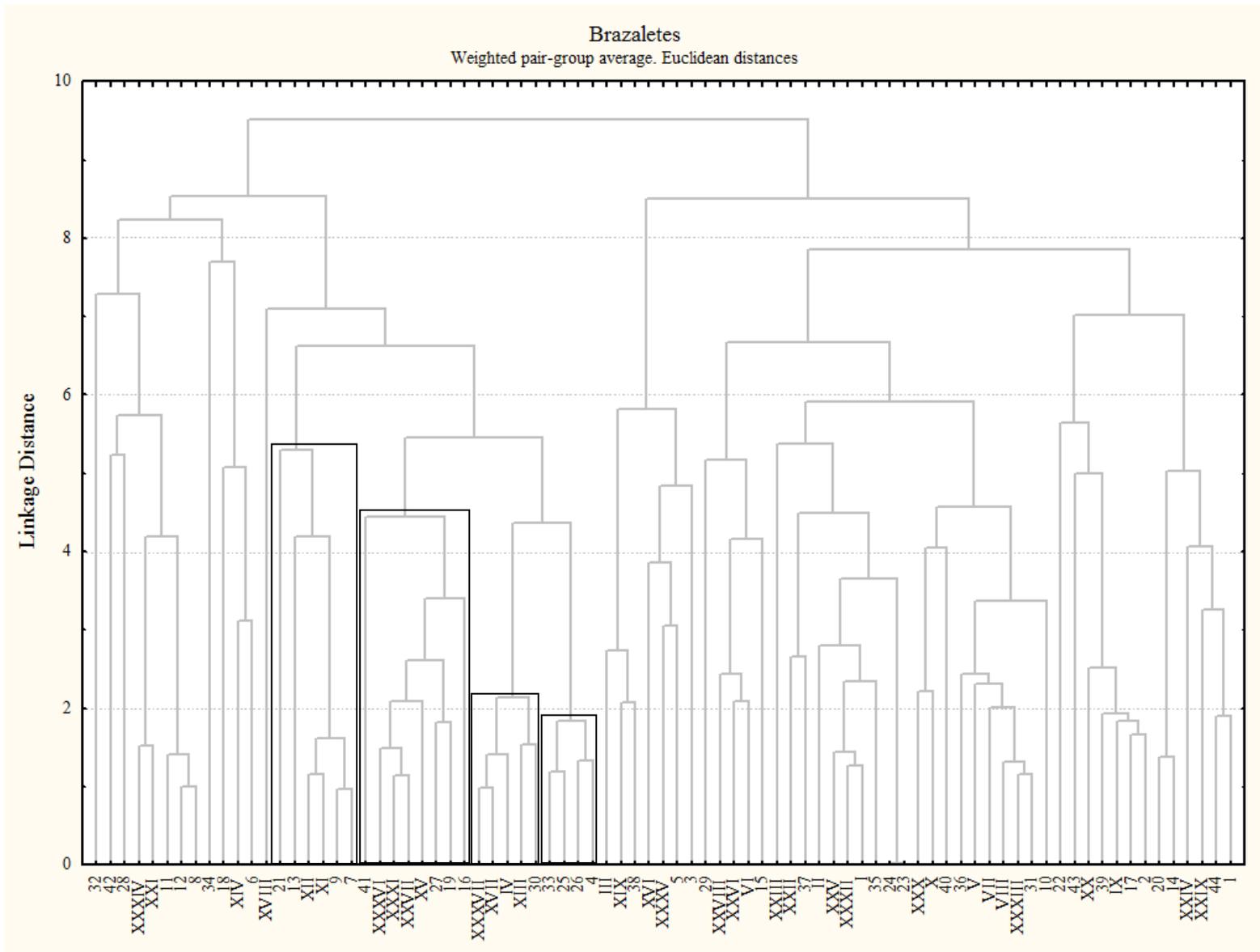


Fig. 7.29 Análisis de cúmulos comparativo para los brazaletes 1 (numeración romana), y 2 (numeración ordinal). SANDRA I.



Fig. 7.31 Pectoral de cuentas tubulares. La numeración corresponde a la estadística realizada para el equipo SANDRA I (anaranjado).

En el dendograma (Fig. 7.32) se observan varios grupos definidos, destacando que la única jadeíta identificada se encuentra en el mismo grupo que los distintos cuarzos. En cuanto a las referencias, los jades en tonos claros quedaron fuera de cualquier grupo y sólo el jade oscuro se colocó cerca de algunos pocos elementos en uno de los grupos más dispersos. Esta pieza, en comparación con el resto, muestra mayor concordancia entre el análisis de cúmulos y el de factores pues los grupos formados en uno se respetan en el otro, a excepción justo del grupo que contiene los cuarzos y la jadeíta.

En este accesorio se definen mucho más grupos y su dispersión es menor en contraposición con el resto de las piezas analizadas. Además, del análisis de factores (Fig. 7.33) se sitúa a las referencias del Valle de Motagua muy cercanas a dos grupos bien definidos. Los minerales Tipo R1, guardan una cierta relación química de acuerdo con el dendograma, sin embargo, es posible que provengan de una distinta fuente por su posición en el gráfico de factores.

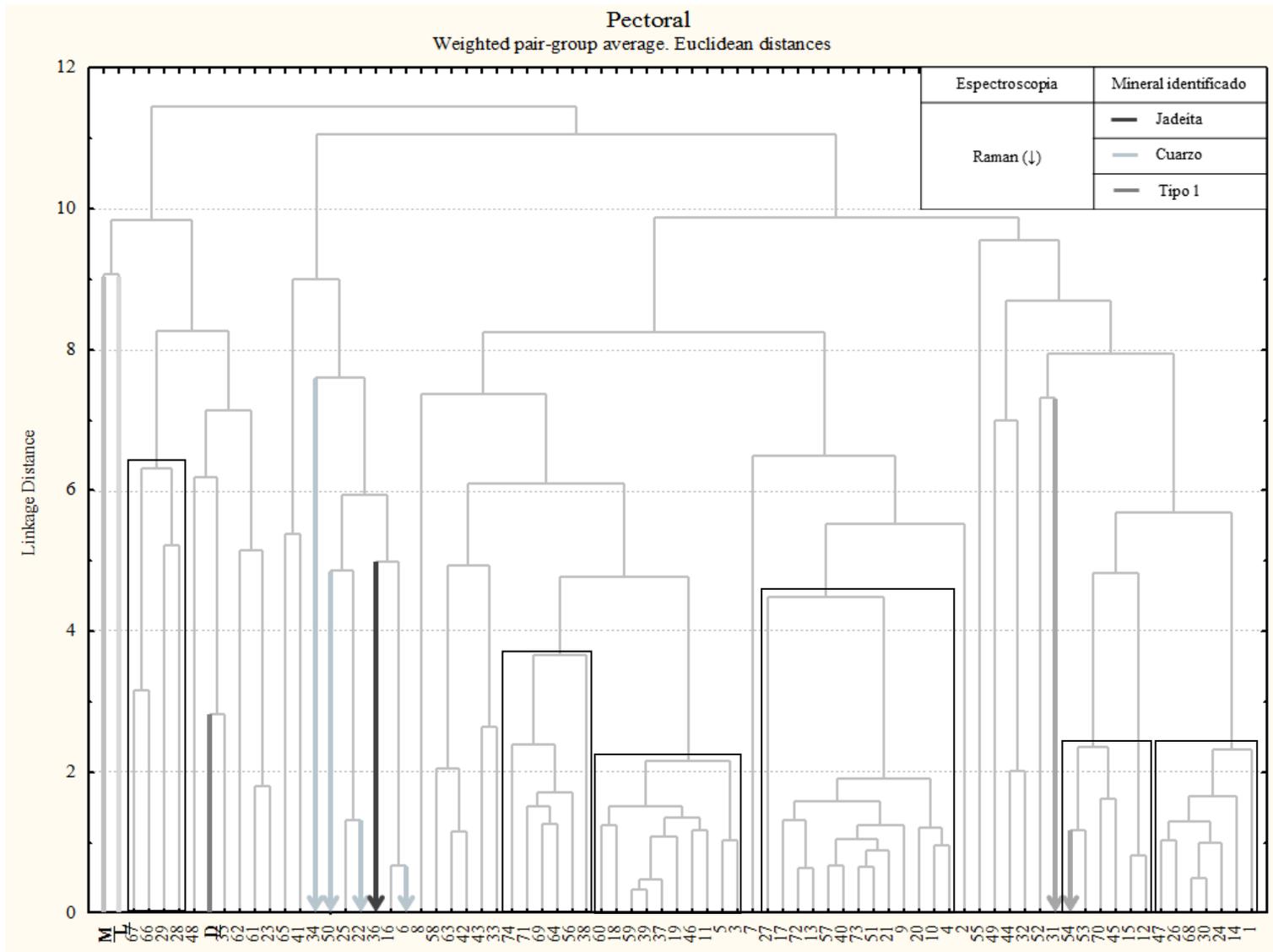


Fig. 7.32 Análisis de cúmulos del pectoral. SANDRA I.

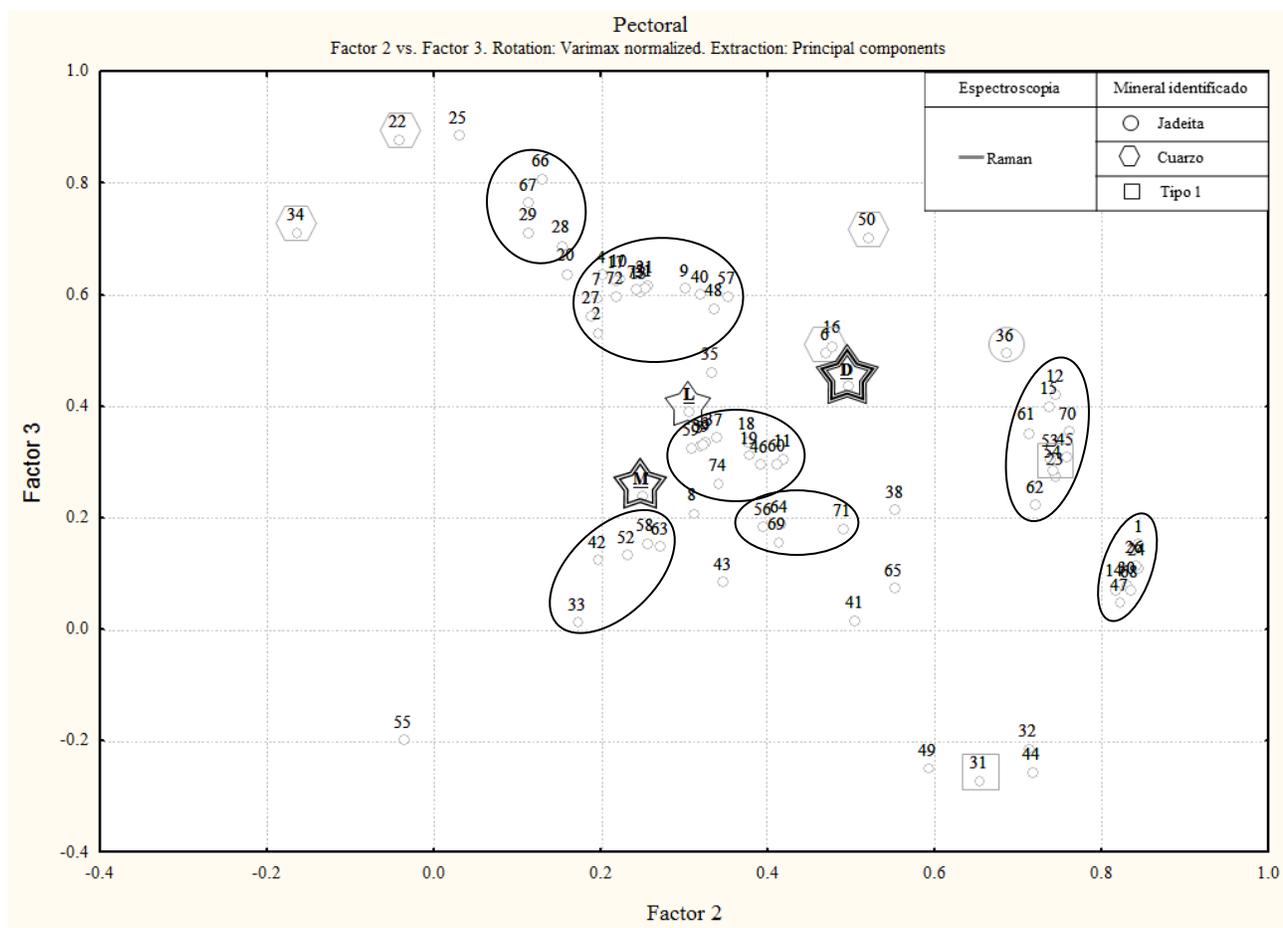


Fig. 7.33 Análisis de factores del pectoral de cuentas tubulares. SANDRA I.

Comparativo del pectoral con los brazaletes

En esta comparación, si bien es posible encontrar grupos en los cuales las tres piezas muestran similitudes en su composición, también resulta que gran parte de las cuentas del pectoral se sitúan preferentemente vecinas entre ellas y forman grupos compactos excluyentes en comparación con las cuentas de los brazaletes (Fig. 7.34 y 7.35). Las componentes de los brazaletes se entremezclan, aunque su correlación es menos evidente debido a la presencia de los datos del pectoral. En este caso los elementos del brazalete 2 forman grupos mucho más definidos; mientras que las cuentas del brazalete 1 se localizan más dispersas a lo largo del todo el diagrama, aun así, se posicionan preferentemente en los grupos con cuentas del brazalete 2 que con cuentas del pectoral por lo que se concluye que estas piezas fueran elaboradas con elementos provenientes de yacimientos distintos.

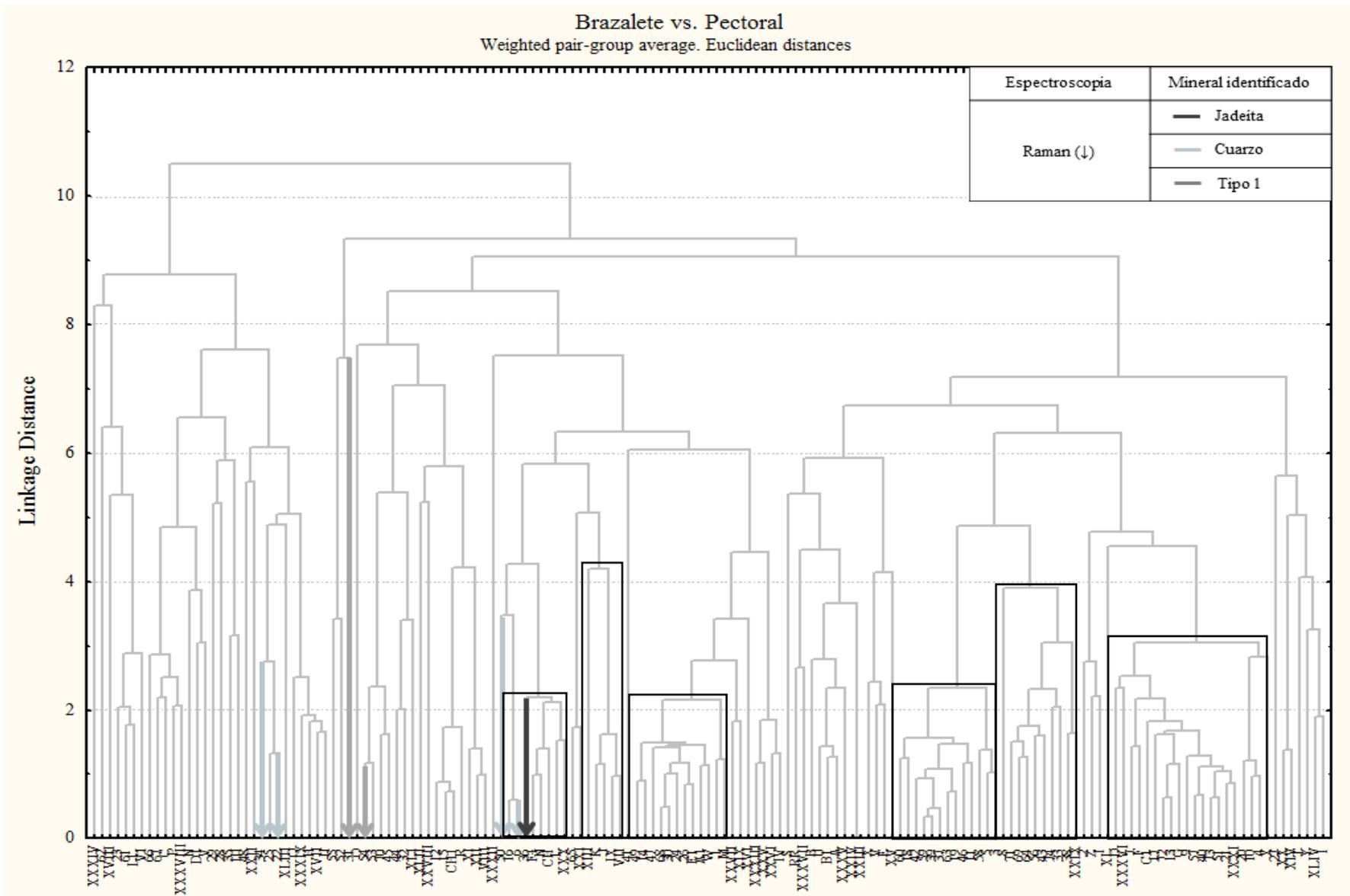


Fig. 7.34 Análisis de cúmulos comparativo para los brazaletes 1 (numeración alfabética), 2 (numeración romana) y el pectoral (numeración ordinal). SANDRA I.

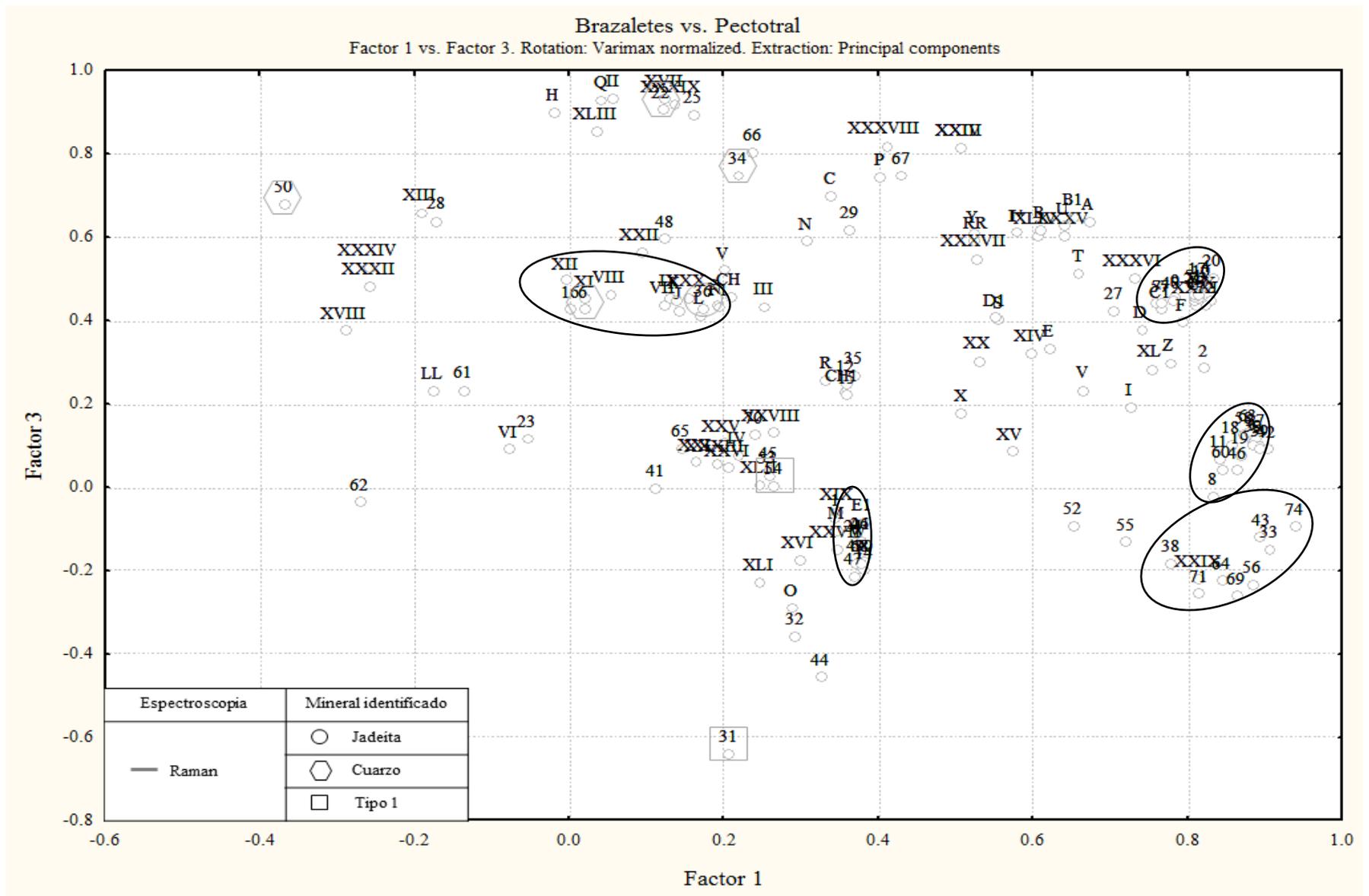


Fig. 7.35 Análisis de factores comparativo para los brazaletes 1 (numeración alfabética), 2 (numeración romana) y el pectoral (numeración ordinal). SANDRA I.

7.3.5 Collar de cuentas de jade

La fluorescencia ultravioleta de esta pieza (Fig. 6.6) muestra una reacción uniforme en la mayoría de las cuentas que la componen, todas ellas se muestran opacas a esta iluminación y únicamente una cantidad muy reducida de ellas presenta una mayor luminosidad (cuentas 22 y 23, Fig. 7.36).



Fig. 7.36 Collar de cuentas de jade. La numeración corresponde a la estadística realizada para el equipo SANDRA III (amarillo).

En cuanto al análisis de cúmulos y factores (Fig. 7.37 y 7.38), existen dos grupos bien diferenciados, en los cuales existen también dos subgrupos cuya similitud química es aún mayor. Las referencias del jade de Motagua, se encuentran sólo en uno de estos grupos y existe una dispersión considerable en relación con las piezas que conforman a este grupo; muy posiblemente esto se deba a que las referencias poseen una mineralogía mucho más homogénea y a la heterogeneidad intrínseca de la jadeíta que compone al ajuar.

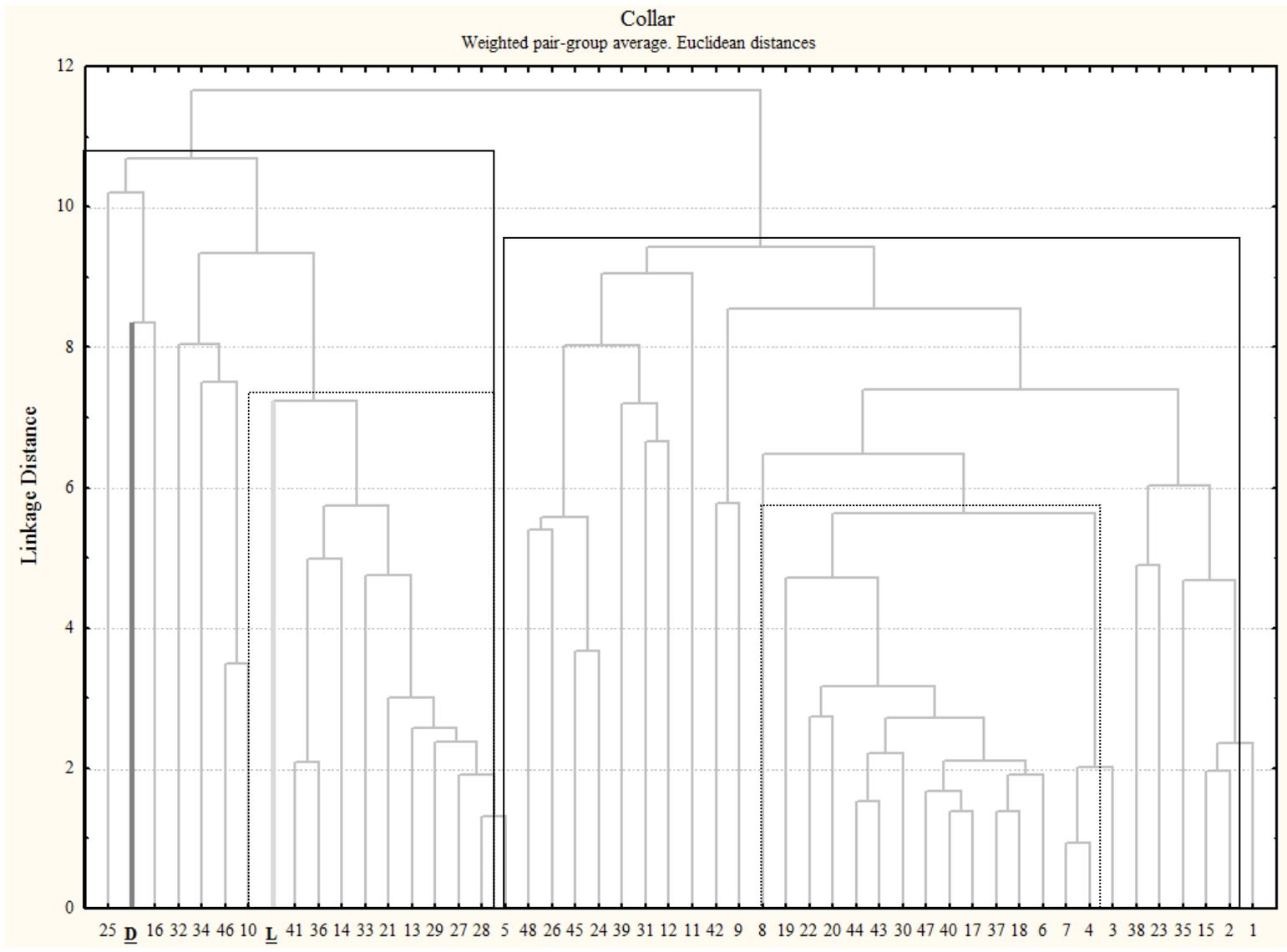


Fig. 7.37 Análisis de cúmulos del collar. SANDRA III.

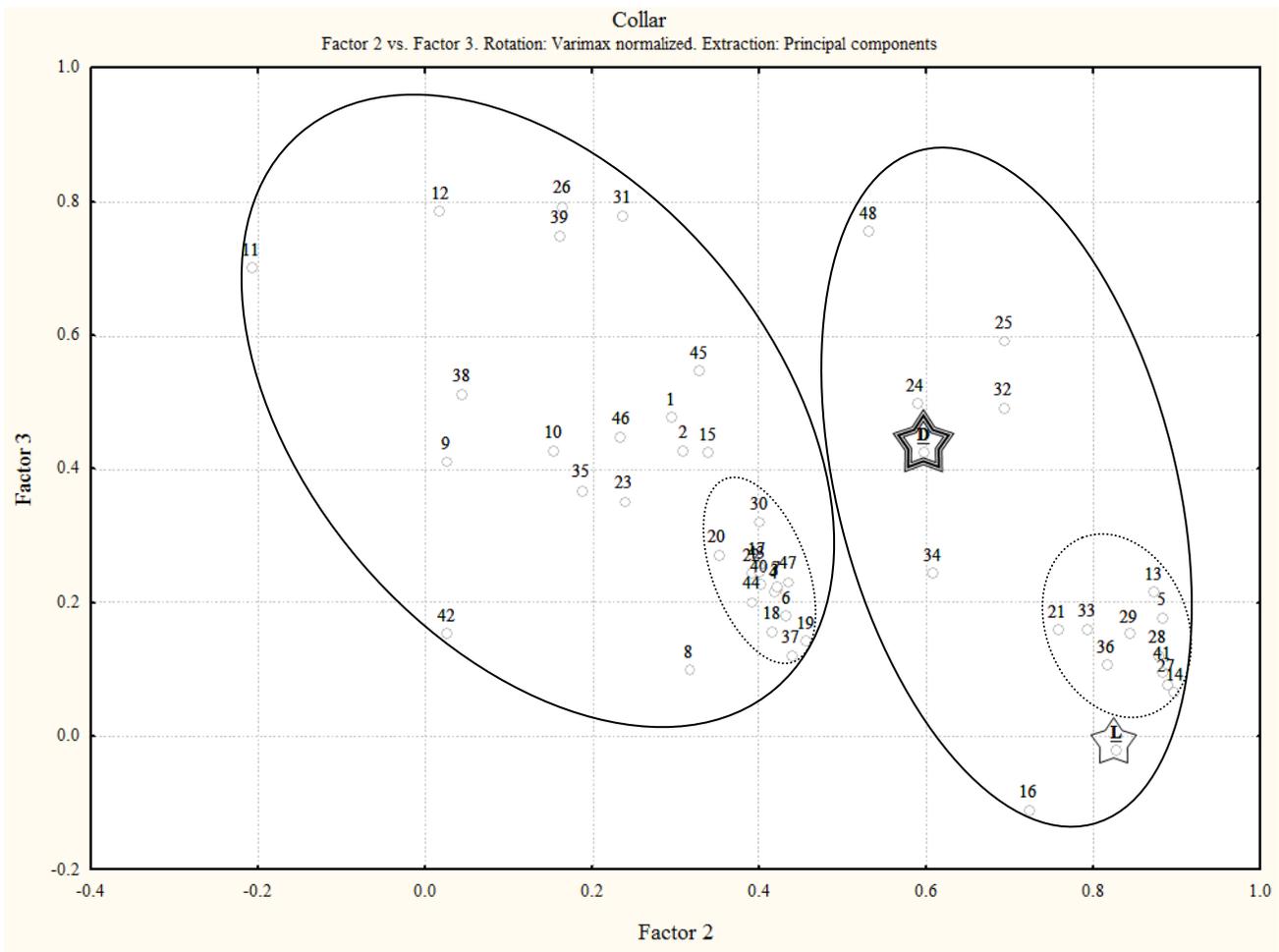


Fig. 7.38 Análisis de factores del collar. SANDRA III.

Comparativo del collar con la diadema de poder

Por su similitud con la diadema de poder, se realizó un análisis comparativo entre el collar y estas piezas. En este caso, el comparativo no es del todo concluyente pues la cantidad de datos capturada no es equiparable (para el collar se tomaron 48 medidas con el equipo de SANDRA III, mientras que sólo se tomaron 12 mediciones de la diadema de poder con este equipo). Así, pese a que se localizaron similitudes entre ambos objetos, sigue existiendo una separación marcada entre ellos y es difícil determinar si esto ocurre debido a la cantidad de mediciones o a una diferencia real entre los datos (Fig. 7.39 y 7.40). De esta comparación, se destaca primordialmente la pertenencia de una de las identificaciones de jade en uno de los grupos mejor definidos y con menor dispersión, así también la separación total del mineral Tipo 1, con referencia al resto de los datos.

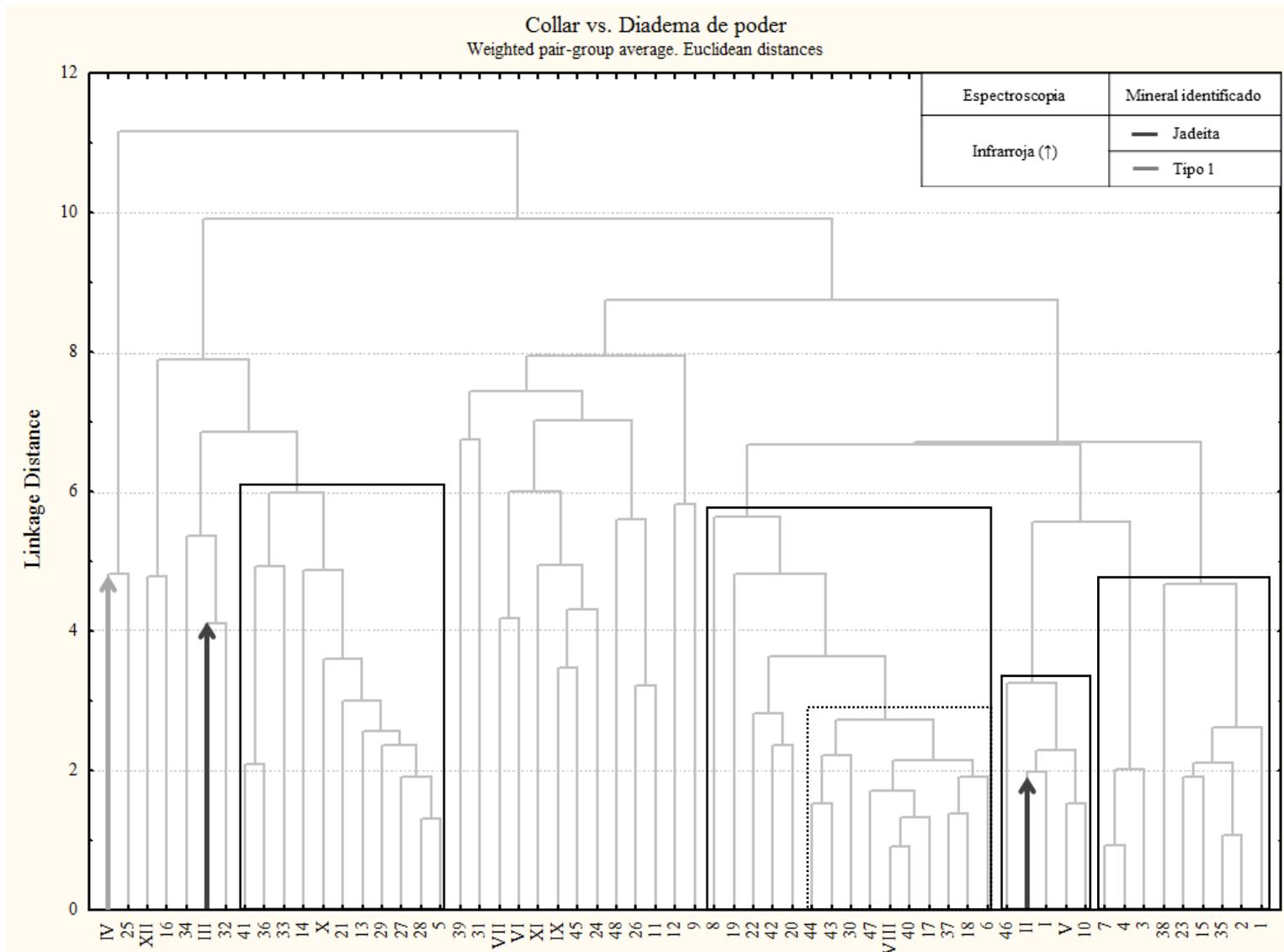


Fig. 7.39 Análisis de cúmulos comparativo del collar y la diadema de poder. SANDRA III.

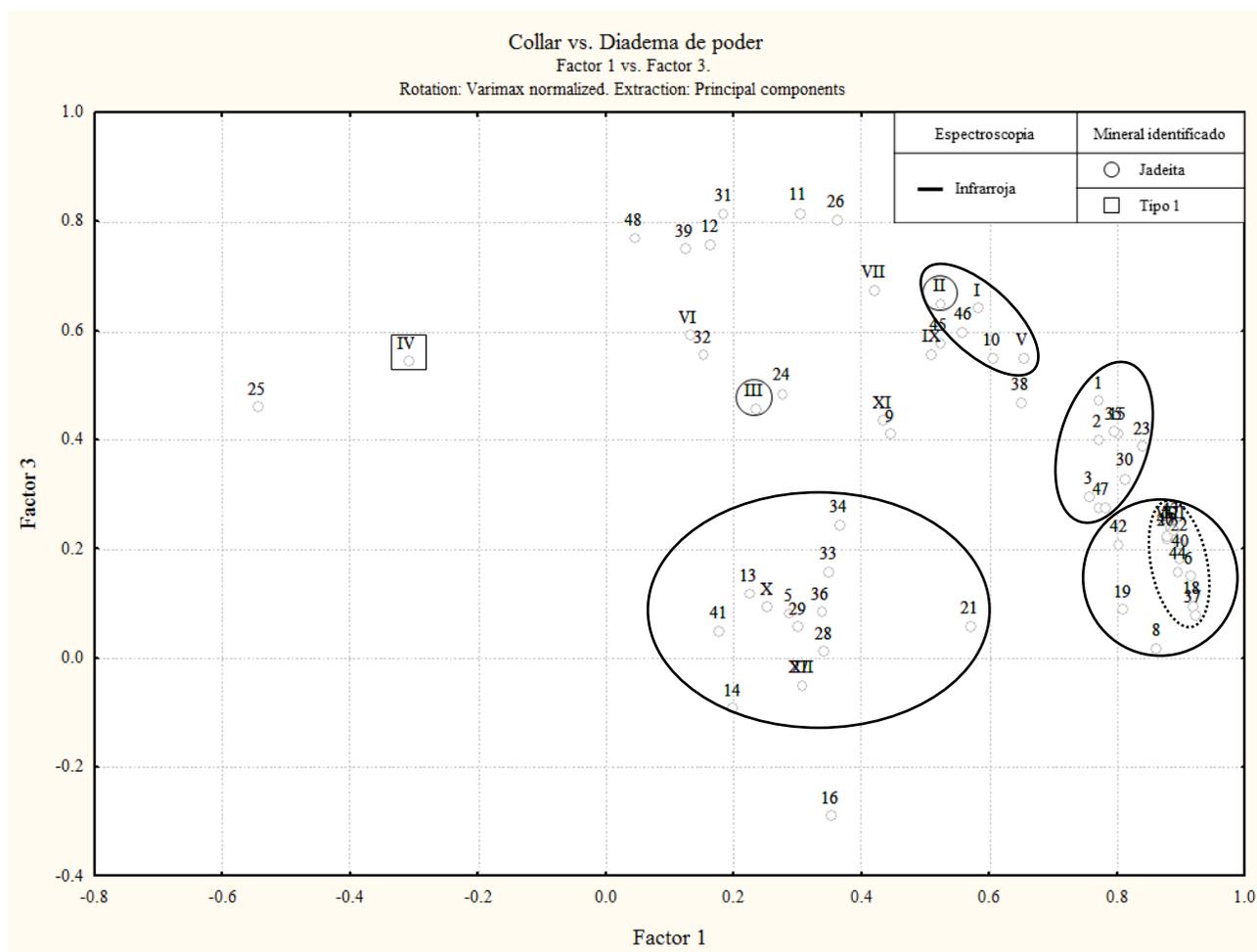


Fig. 7.40 Análisis de factores comparativo del collar y la diadema de poder. SANDRA III.

7.4 ELEMENTOS MENORES DEL AJUAR

La gran cantidad de elementos que posee el ajuar obligó, no sólo a sumar esfuerzos con distintos equipos, sino que limitó, en cierta medida, la cantidad de datos recabados para piezas de pequeñas dimensiones. En estos casos, por la cantidad de datos obtenida por pieza así como por su tamaño, se determinó que la mejor estrategia sería comparar los datos capturados por los dos equipos de fluorescencia, dividiendo los resultados en SANDRA I, SANDRA III y hachuelas. Éstas últimas se colocaron en un apartado diferente sobre todo porque no fueron elaboradas con piedras verdes (a excepción de las hachuelas a juego con el cinturón de poder del dios Chaak, cuyo estudio se incluye en las dos categorías anteriores); y se requirió emplear condiciones de análisis distintas con un filtro de mylar para evitar la saturación del sistema por las señales de calcio de las piezas.

7.4.1 Accesorios, cuentas y fragmentos de jade analizados con el equipo SANDRA I

Los elementos analizados con el equipo de SANDRA I, se muestran en la Fig. 7.41, con su respectivo análisis con fluorescencia ultravioleta en la Fig. 7.42. Como es claro de ellas, la cantidad de accesorios pequeños analizados con este equipo es pequeña y la variedad es considerable pues a simple vista se aprecia la diferencia mineral entre ellos*.

La respuesta a la luz ultravioleta también es variada y los minerales identificados con espectroscopia infrarroja y Raman muestran la presencia de mineral Tipo 1 y jadeíta. La mineralogía más destacable en este caso es la de las hachuelas (7), pues de acuerdo con espectroscopia infrarroja se identificó jadeíta mezclada con otro componente; mientras que con la espectroscopia Raman se obtuvieron dos espectros distintos de jadeíta con dos componentes distintas (X y Y).

En un estudio posterior se analizaron algunos fragmentos encontrados en la ofrenda funeraria del rey Pakal II que no forman parte de ningún accesorio en particular (Fig. 7.43) y que se cree fueron agregados debido a la divinidad intrínseca del jade. Se agregaron estos datos previos a las cuentas de manera que contribuyeran a la información del estudio y proveyeran una mejor estadística.

Los análisis estadísticos muestran tres grupos definidos entre los cuales se encuentran incluidas las referencias de jade del Motagua (Fig. 7.44 y 7.45). Uno de ellos no contiene ninguna medida de las referencias de jade y contienen la mayoría de los pedazos de jade de la ofrenda. Por otro lado, destaca que los minerales Tipo 1 se encuentran en un grupo completamente aparte y se indica la clara relación química entre ellas. Del tercer grupo enfatiza la afinidad entre las medidas de las hachuelas, siendo el conjunto más afín.

* En este caso, no se agrega una numeración de cada pieza pues se realizó un promedio de los datos capturados por accesorio.



Fig. 7.41 Cuentas pequeñas analizadas con el equipo de fluorescencias de rayos X, SANDRA I.



Fig. 7.42 Fluorescencia ultravioleta de las cuentas pequeñas analizadas con SANDRA I.



Fig. 7.43 Fragmentos de jade encontrados en la ofrenda de Pakal II, también analizados con el equipo de fluorescencia de rayos X, SANDRA I.

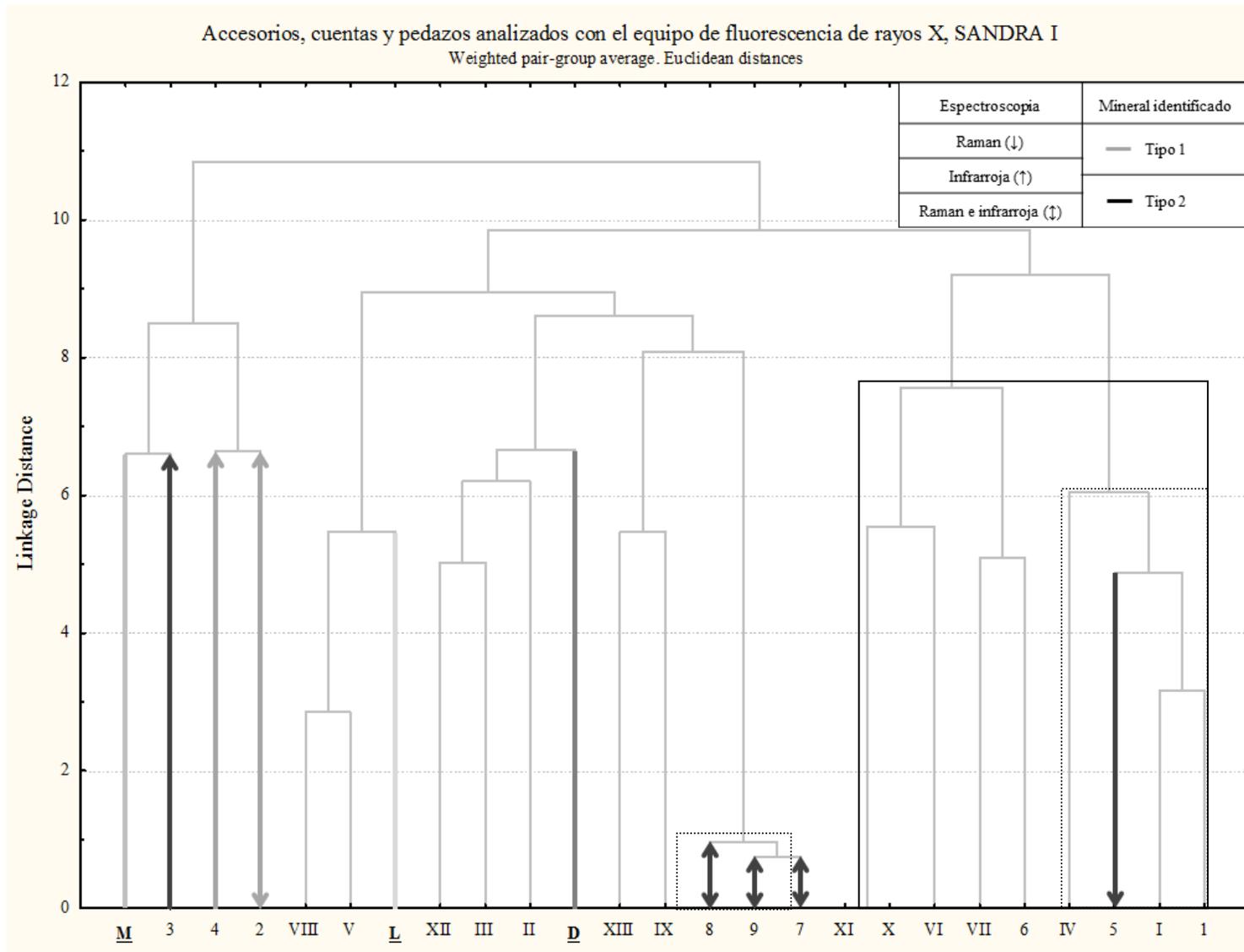


Fig. 7.44 Análisis de cúmulos de accesorios, cuentas y pedazos de jade analizados con SANDRA I.

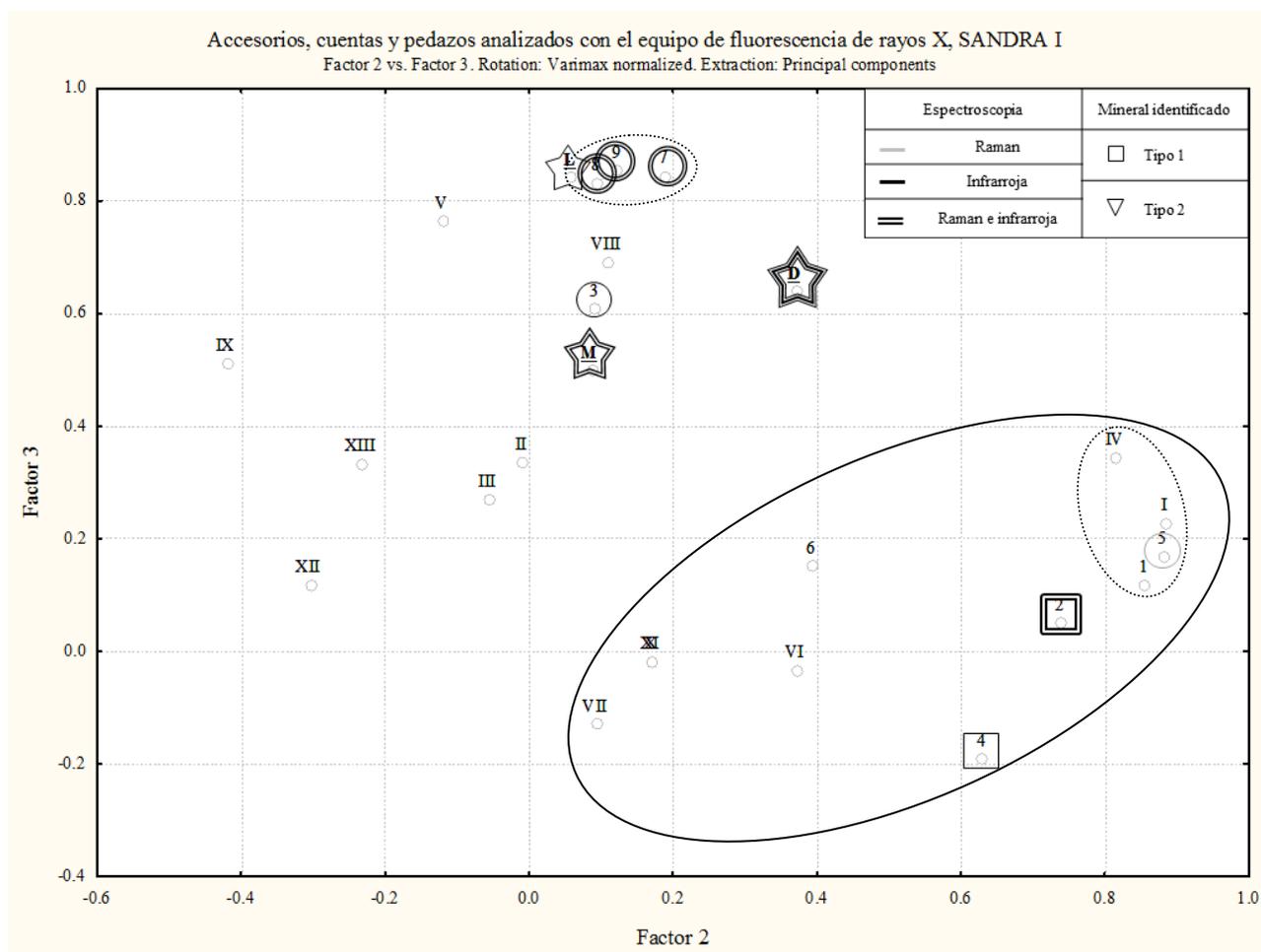


Fig. 7.45 Análisis de factores de accesorios, cuentas y pedazos de jade analizados con SANDRA I.

7.4.2 Accesorios y cuentas analizadas con el equipo de SANDRA III

En las Fig. 7.46 y 7.47 se observa que ciertos elementos analizados con el equipo de SANDRA III muestran cierta heterogeneidad en su respuesta a la luz ultravioleta. En estas piezas, elaboradas con una misma piedra, son mucho más evidentes los cambios de fase de los minerales, siendo el mejor ejemplo de ello las cuentas 23, 32 y 35 donde se observan luminiscencias blancas y marrones en distintos tonos. Es interesante notar que, pese a su tamaño, la hachuela resulta un elemento homogéneo en comparación con el resto, tanto como una pieza como cada uno de los pendientes que le constituyen.



Fig. 7.46 Accesorios y cuentas analizadas con el equipo de fluorescencias de rayos X, SANDRA III.

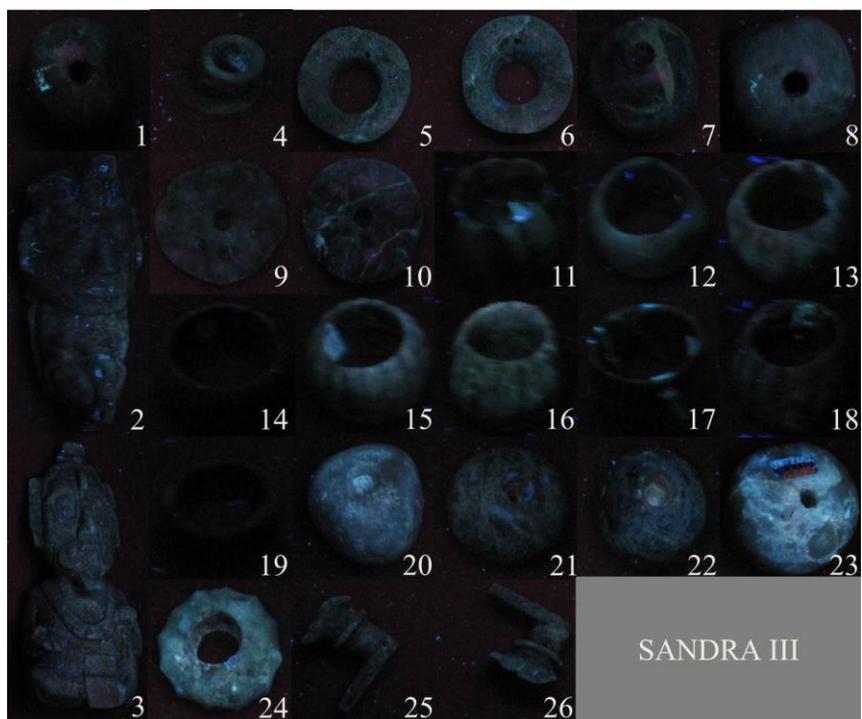


Fig. 7.47 Fluorescencia ultravioleta de accesorios y cuentas analizadas con el equipo de fluorescencias de rayos X, SANDRA III.



Fig. 7.48 Accesorios analizados con el equipo de fluorescencias de rayos X, SANDRA III.

Las espectroscopias infrarroja y Raman, encontraron doce piezas fabricadas con jadeíta, tres compuestas por mineral Tipo 1 y una manufacturada con la mezcla de albita. Una vez más, las hachuelas mostraron un comportamiento fuera de lo común identificándose jadeíta mezclada con otro componente en la espectroscopia infrarroja; mientras que con la espectroscopia Raman se obtuvieron dos espectros distintos de jadeíta con dos componentes distintas (X y Y).

Los análisis estadísticos revelaron además que estas piezas también están relacionadas en mayor o menor medida con las referencias de jade de Motagua. Las hachuelas forman nuevamente un grupo separado que se sitúa vecino a la referencia de jade claro en el análisis de cúmulos (Fig. 7.49). En este mismo, la referencia de jade oscuro se posiciona muy cercana a uno de los grupos de mayor tamaño y menor dispersión, en el cual además se sitúan los minerales identificados como Tipo 1. Los grupos del análisis de factores (Fig. 7.50) no se definen tan claramente y, en este estudio, se posiciona la referencia de jade oscuro junto a las hachuelas.

Estas características permiten suponer la existencia de una buena cantidad de yacimientos diversos de jadeíta, posiblemente algunos de ellos se localizaran en el Valle de Motagua, aunque la estadística muestra también otras fuentes de abastecimiento que pudieron o no estar en la región y que quizá fueron tan explotadas que se agotaron por el uso excesivo o un tamaño más reducido de las fuentes, o por causas naturales que impiden el acceso actualmente.

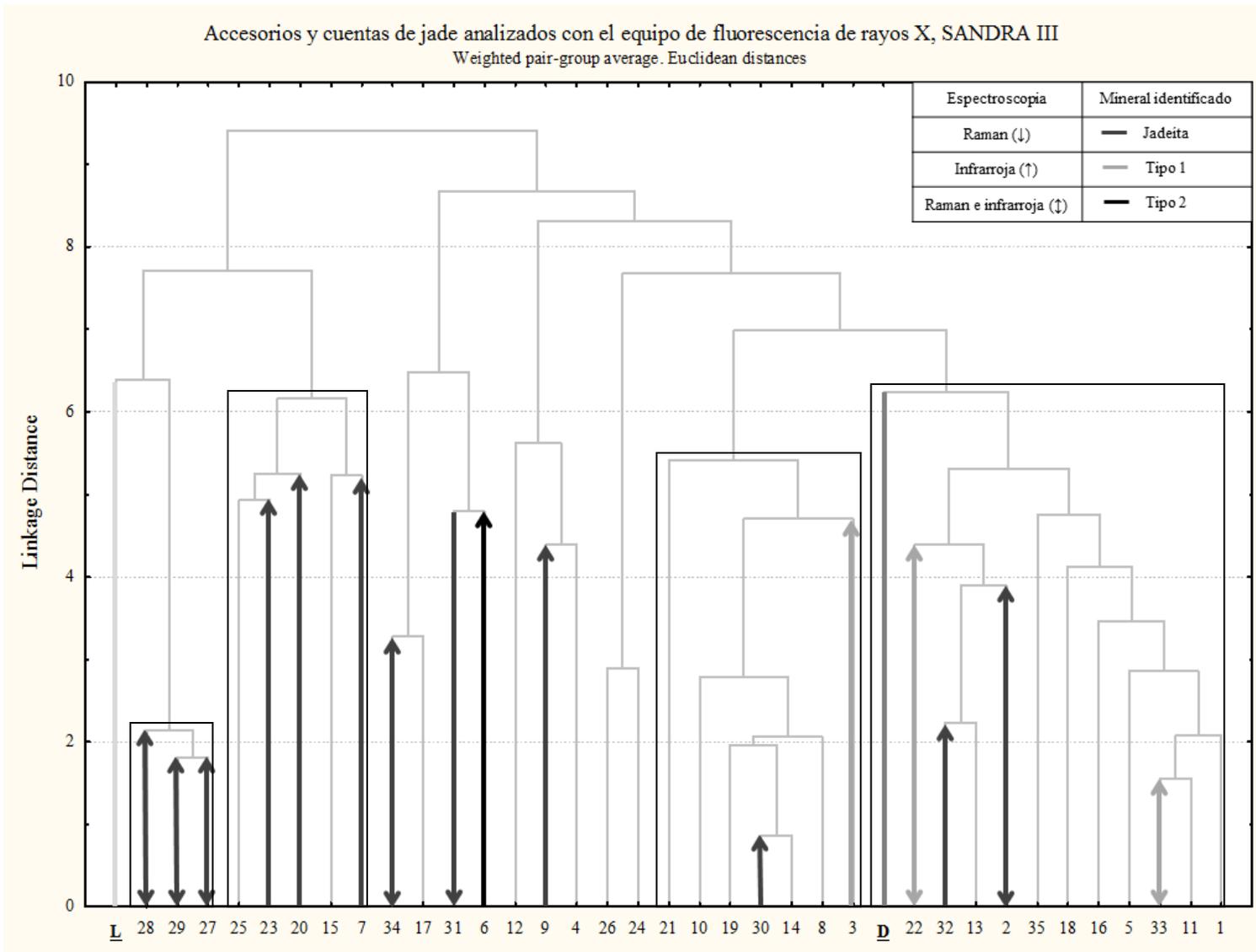


Fig. 7.49 Análisis de cúmulos de accesorios y cuentas de jade analizadas con SANDRA III.

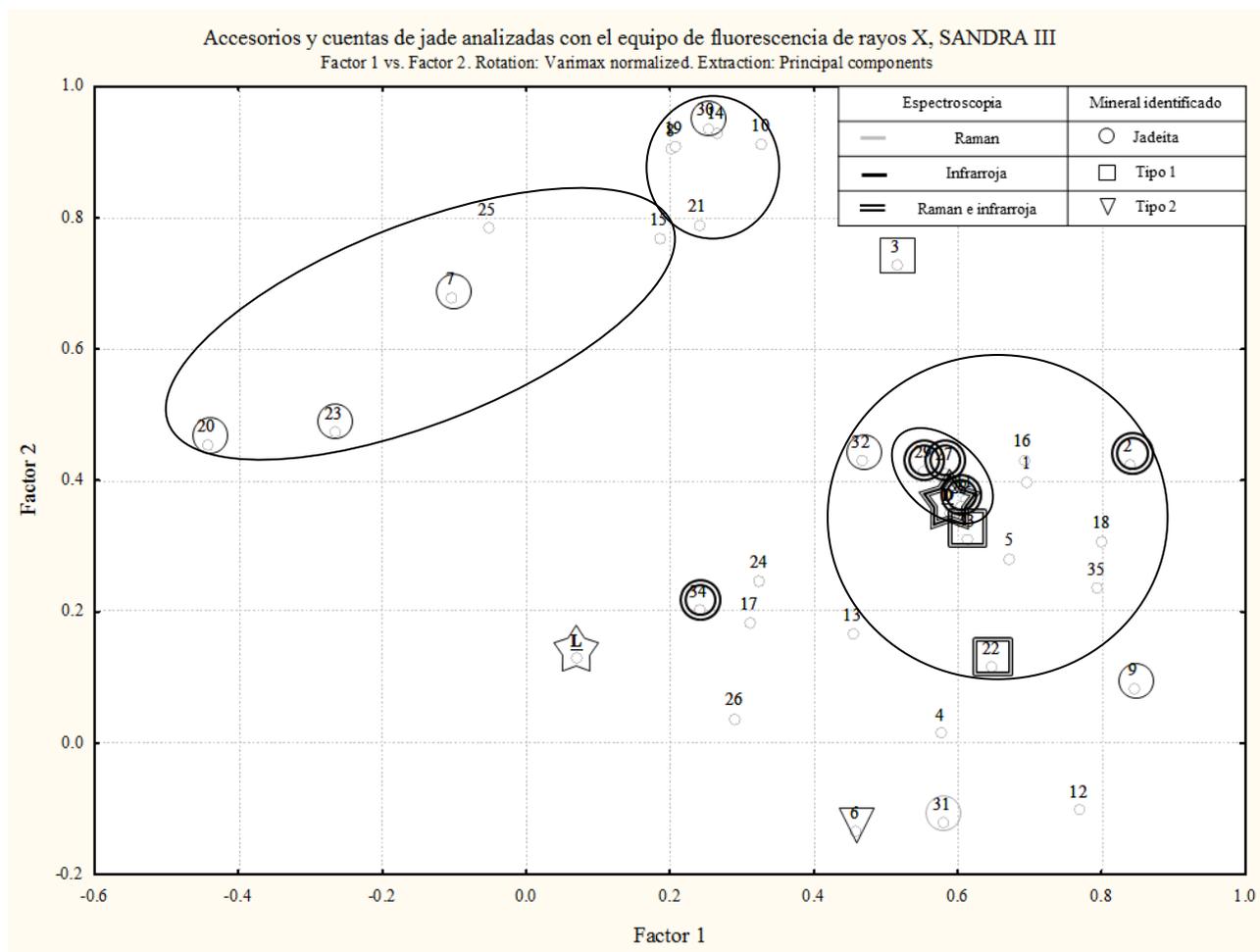


Fig. 7.50 Análisis de factores de accesorios y cuentas de jade analizadas con SANDRA III.

7.4.3 Hachuelas de cinturón de poder

Las hachuelas mostraron una respuesta homogénea como conjunto a la radiación ultravioleta, aunque cada grupo presentó una respuesta distinta a esta radiación (Fig. 6.11). El grupo (iv) es el más homogéneo tanto en su respuesta visual como en el mineral que lo compone pues no se observan diferencias minerales. El grupo (iii), por el contrario, es el más heterogéneo y las diferentes coloraciones que toma muestran el deterioro de la pieza así como contaminación ambiental del sitio donde fueron encontradas. Finalmente, el grupo (ii) es homogéneo aunque la hachuela central muestra una opacidad superior a las otras dos.



Fig. 7.51 Hachuelas de cinturón de poder. La numeración corresponde a la estadística realizada para el equipo SANDRA I.

La espectroscopia infrarroja practicada a las hachuelas 7 – 9 indica que se trata de cuarzo* mezclado con cal, mientras que esta misma espectroscopia aunada a la espectroscopia Raman indica que las hachuelas 1 – 3 y 4 – 6 fueron fabricadas con carbonatos de calcio (aragonito).

El análisis de cúmulos (Fig. 7.52) de las hachuelas las separa en dos grupos principales, sería de esperar que uno de ellos estuviese compuesto por las piezas de cuarzo mientras que el otro se formara por los carbonatos de calcio (aragonito); sin embargo, esto no ocurre así y se localiza al pendiente 6 en el grupo del cuarzo y al pendiente 9 en el grupo de los carbonatos de calcio. Esto último puede deberse a que dicha cuenta posee una alta contaminación de cal en la superficie

El análisis de factores (Fig. 7.53) realiza una agrupación mucho más satisfactoria dividiendo dependiendo del conjunto de hachuelas del que se trate, pese a ello, la dispersión que muestran los puntos es considerable. Sólo el grupo de hachuelas 1 – 3 parece haber sido obtenido de la misma piedra o yacimiento.

* No está de más mencionar que el cuarzo aquí encontrado no está relacionado con el cuarzo encontrado en el pectoral y se debe a dos mezclas minerales distintas.

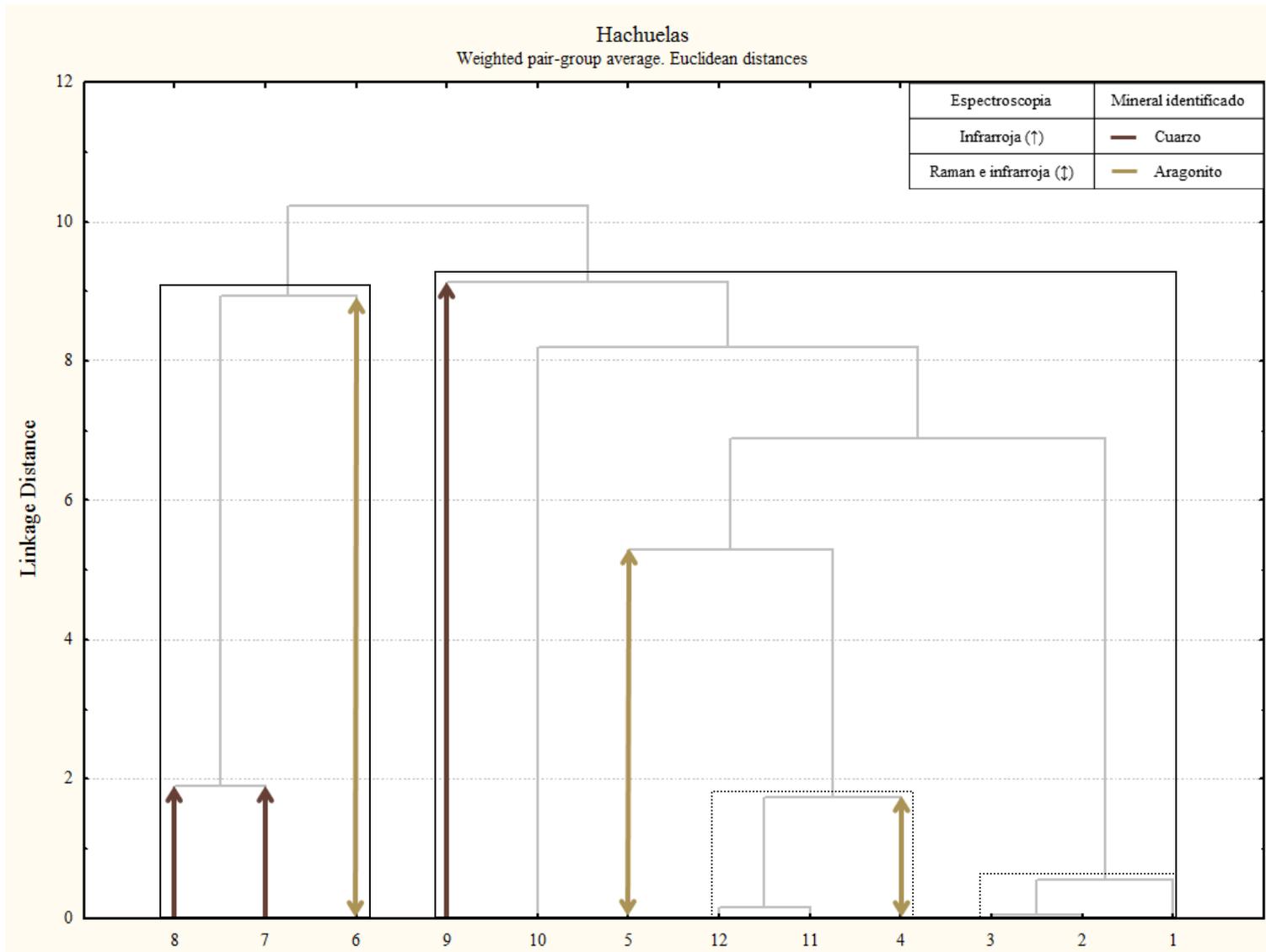


Fig. 7.52 Análisis de cúmulos de los grupos de hachuelas. SANDRA I.

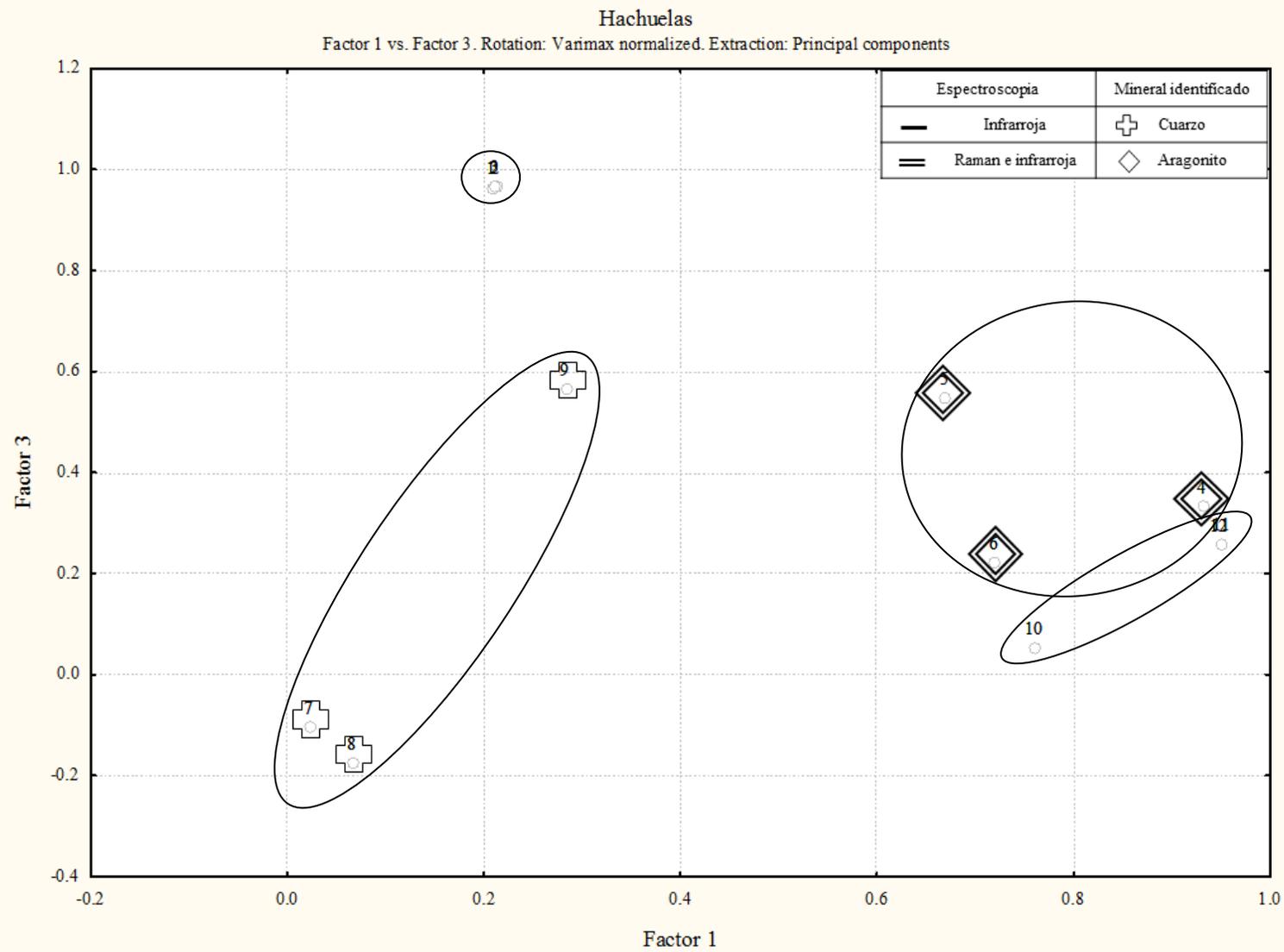


Fig. 7.53 Análisis de factores de los grupos de hachuelas. SANDRA I.

Capítulo 8. Conclusiones

El presente trabajo permitió comprobar que las técnicas espectroscópicas propuestas de fluorescencia ultravioleta, fluorescencia de rayos X, espectroscopia Raman, espectroscopia infrarroja y colorimetría, permiten caracterizar de manera no destructiva y no invasiva las piedras verdes que componen ajuar funerario del rey maya Pakal II. Con ello se establece una metodología que permite el estudio de otras piedras verdes usadas en la época prehispánica.

En primera instancia, la fluorescencia ultravioleta resultó una técnica de prospección muy útil para la identificación de las distintas fases minerales de las piedras verde; facilitando de manera importante las consideraciones a tomar al momento de elegir los puntos de análisis a realizar con el resto de las técnicas y reduciendo el número de acuerdo con la respuesta observada.

Las imágenes ultravioleta de la máscara funeraria del rey maya Pakal II evidenciaron algunas diferencias en las distintas fases mineralógicas que componen a una misma piedra y resaltaron comportamientos particulares de ciertos elementos de la pieza permitiendo, por ejemplo, localizar con facilidad los tapones de jade que poseen distintas teselas.

En la máscara del dios Itzamnaah viejo se observó que, aparentemente, fue fabricada con un mismo material homogéneo que presenta la misma opacidad a esta radiación; mientras que en las máscaras del dios Chaak y del dios Itzamnaah joven, se observaron diferencias de luminiscencia entre las teselas pero cada una presenta un material homogéneo. Todo lo contrario ocurre con la máscara de Pakal II, en ella todos los constituyentes son heterogéneos y es posible distinguir no sólo las distintas fases de un mineral sino también los distintos materiales que componen a la misma.

El collar también muestra un comportamiento homogéneo ante la luz ultravioleta en muchas de sus componentes, siendo contadas aquellas que presentan una luminiscencia distinta. Los brazaletes también presentan cuentas opacas en general, debido a la estructura de esta pieza la heterogeneidad se hace presente, sin embargo, no es tan marcada como podría esperarse.

El pectoral presenta un comportamiento muy similar con cuentas opacas en su mayoría y algunas pocas con una luminiscencia mucho mayor. En este caso, cabe resaltar que la luminiscencia de las piezas sustituidas es sustancial y permite identificarlas a simple vista, lo cual no ocurre con regularidad pues en muchos casos es muy difícil diferenciar entre las restauraciones y las piezas originales.

En lo que se refiere a las cuentas pequeñas del ajuar puede decirse que son homogéneas como piezas individuales lo cual es lógico considerando que cada pieza fue fabricada con una sola piedra. Si se les compara entre ellas la respuesta es heterogénea y es posible agruparlas dependiendo de si presentan algún grado de luminiscencia o son opacas a dicha radiación.

Las orejeras del ajuar presentan un comportamiento homogéneo en cuanto al soporte se trata, siendo en ambos casos un material opaco a la luz ultravioleta. Ambas tapas presentan una reacción heterogénea en la que se acentúa la diferencia de fases del mineral con el cual fueron fabricadas. En lo que se refiere a los colgantes de las orejeras, una de ellas conserva la perla original mientras que la otra es una sustitución, diferencia que se hace patente con esta radiación, siendo la segunda luminosa y primera la opaca a la radiación ultravioleta.

Las hachuelas son homogéneas tanto como unidad como en cada constituyente; solamente en uno de los conjuntos (máscara del dios Itzamnaah joven) es claramente visible la diferencia entre la pieza central y las piezas laterales, siendo la primera más opaca. El grupo de hachuelas del cinturón con la máscara del dios Itzamnaah viejo también muestra homogeneidad en sus componentes, sin embargo, se hace patente la presencia de minerales adicionales en la superficie.

La identificación por espectroscopia infrarroja permitió determinar 8 minerales distintos en el ajuar. Dos de estos minerales corresponden a carbonatos de calcio; de ellos, el más frecuente es el aragonito, encontrándose en el juego de hachuelas del dios Itzamnaah joven y en la esclerótica de los

ojos de la máscara de Pakal II. El otro carbonato de calcio identificado fue el óxido de calcio, mejor conocido como cal o cal viva, cuya presencia se consideró como una impureza ambiental sobre los materiales como resultado de la interacción de la ofrenda con un medio ambiente húmedo o como un agregado durante las ceremonias funerarias. Con ésta técnica se identificó además la piedra que constituye la pupila de los ojos de la máscara de Pakal II como obsidiana.

En el conjunto de hachuelas del dios Itzamnaah viejo, se identificó cuarzo con cal. La presencia de cuarzo abundante en las rocas graníticas, por lo que presencia se atribuye a este último comportamiento. En este caso, el cuarzo identificado no es la componente principal con la cual fue elaborada esta pieza sino simplemente una inclusión en la piedra.

En lo que a las piedras verdes se refiere, un buen número de ellas se identificaron como jadeíta, sin embargo, este mineral no resultó ser el único constituyente de las piedras verdes del ajuar funerario. Se encontró una mezcla de jadeíta con una sustancia no identificada en las hachuelas del cinturón de poder del dios Chaak. Particularmente, este jade presenta una tonalidad muy clara en comparación con el resto de jade encontrado y el pico extra que presenta en el espectro infrarrojo es característico del grupo carbonilo ($C = O$), lo cual significaría una impureza debido a las componentes orgánicas utilizadas durante los rituales funerarios o a intervenciones posteriores.

En una cantidad similar a la del jade, se identificó un material de piedra verde (Tipo IR1) cuyo espectro infrarrojo no se halló en las bases de datos y se encontró una mezcla más compleja de albíta con otros elementos minerales (Tipo IR2) que tampoco pudieron identificarse.

La espectroscopia Raman permitió identificar 5 tipos de minerales distintos. En las hachuelas y las escleróticas de los ojos de Pakal, se identificó el carbonato de calcio aragonito. Este espectro resultó concluyente en la determinación de dicho carbonato de calcio debido a que el aragonito y la calcita (otro carbonato de calcio) pertenecen a la misma serie isomorfa y, a causa de ello, los espectros Raman e infrarrojo de dichos minerales son muy similares y su identificación debe realizarse con reservas y cuidado. Así, la presencia de picos secundarios específicos en el espectro Raman permitió la diferenciación de estos minerales, proporcionando información que la espectroscopia infrarroja no suministra.

Con esta misma espectroscopia se identificó cuarzo en las cuentas verdes del pectoral. Esta inclusión era de esperarse dado que esta mezcla de cuarzo es común en la mineralogía del jade mesoamericano y su uso también era habitual.

Siguiendo con los minerales verdes, sirviéndose solamente la espectroscopia Raman, no es acertado dar una identificación utilizando únicamente los picos principales del espectro pues varios minerales verdes poseen picos posicionados en el mismo número de onda aunque no en la misma proporción de intensidades. Si bien esta última característica es útil para dar una identificación más acertada, lo correcto es cotejar los picos secundarios para que la identificación sea completa y correcta. Debido a los problemas de fluorescencia y ruido que se presentan en el espectroscopio utilizado en este trabajo, la comparación de los picos secundarios no fue posible. Para determinar la presencia de jadeíta se utilizó la comparación de las intensidades y se compararon los resultados de la espectroscopia Raman con los de la espectroscopia infrarroja.

En el juego de hachuelas de jade se identificó jade mezclado con dos fases minerales distintas, aunque no se identificaron estas fases adicionales, esta información enriqueció los datos obtenidos mediante la espectroscopia infrarroja. Finalmente, se obtuvo el espectro de un mineral (Tipo R1) cuyos picos principales son vecinos a los de varias piedras verdes; sin embargo, no fue posible la identificación del mismo con las bases de datos consultadas (RRUFF digital y Crystal Sleuth®).

Por las características antes descritas, la identificación mineral se logró mayoritariamente con espectroscopia infrarroja, pues su base de datos es amplia y no depende de la longitud de onda de excitación utilizada, a diferencia de los espectros Raman. No obstante, la espectroscopia Raman resultó un complemento necesario sobre todo en la identificación de los carbonatos de calcio (aragonito).

Cabe mencionar que estudios previos realizados a algunas teselas de la máscara funeraria del rey maya Pakal el Grande identificaron la presencia del mineral cosmoclor (kosmochlor); pese a ello, con las técnicas empleadas esto no fue posible. Una de las principales limitantes para realizar esta identificación fue que no se hallaron, en ninguna fuente de información, ni el espectro infrarrojo ni el espectro Raman de dicho mineral. En este sentido, el trabajo se vio limitado por la falta de referencias

en las bases de datos correspondiente a los minerales verdes, evidenciando una línea de investigación a desarrollar en este ámbito.

La composición química de los minerales identificados se realizó por medio de fluorescencia de rayos X, por medio de la cual se detectaron los siguientes elementos en la mayoría de las piezas de piedra verde analizadas: aluminio (Al), silicio (Si), azufre (S), potasio (K), calcio (Ca), titanio (Ti), vanadio (V), cromo (Cr), manganeso (Mn), hierro (Fe), níquel (Ni), zinc (Zn), galio (Ga), estroncio (Sr) y zirconio (Zr) con trazas de cobre (Cu), bromo (Br), rubidio (Rb) y plomo (Pb).

Los elementos anteriores corresponden con la composición encontrada en las referencias tanto de jade provenientes del Valle de Motagua, Guatemala y las proporciones de estos elementos permitió vincular el yacimiento del Valle de Motagua a teselas y artefactos del ajuar; sin embargo es posible afirmar que ciertos elementos del ajuar poseen piedras de otras fuentes no identificadas plenamente, confirmando con ello las propuestas de otros grupos de investigación. Por tanto, se requieren más estudios prospectivos y geológicos para poder asignar una procedencia.

Las hachuelas, en general, están compuestas principalmente por potasio (K), calcio (Ca), hierro (Fe) y estroncio (Sr), con trazas de zinc (Zn) en algunos casos. Sólo uno de los grupos de hachuelas presenta además: silicio (Si), azufre (S), titanio (Ti), vanadio (V) y níquel (Ni). Todos ellos elementos característicos de los carbonatos de calcio.

La obsidiana en los ojos de la máscara del rey maya Pakal II, está compuesta por aluminio (Al), silicio (Si), potasio (K), calcio (Ca), titanio (Ti), (Mn), hierro (Fe), zinc (Zn), rubidio (Rb), estroncio (Sr) y zirconio (Zr) en proporciones muy similares a las muestras de El Chayal, Guatemala. Mientras que la esclerótica de los ojos de la máscara de Pakal II está compuesta por aluminio (Al), calcio (Ca), vanadio (V) y estroncio (Sr); con trazas de bromo (Br), elementos típicos de una concha.

Como datos adicionales, la fluorescencia de rayos X demostró la homogeneidad química de la obsidiana y las diferencias químicas existentes entre los distintos yacimientos de la misma, lo que representó un factor crucial para la determinación certera de la procedencia de este mineral. Por otra parte, evidenció también la heterogeneidad de la jadeíta y permitió establecer que el mineral

desconocido Tipo 1, cuando se presenta en la misma fase mineral, es una piedra químicamente homogénea.

Los estudios colorimétricos mostraron que las máscaras de cinturón de poder del dios Itzamnaah presentan medidas de color cercanas entre ellas así como vecinas a la máscara funeraria de Pakal II. La máscara del dios Chaak muestra una dispersión colorimétrica mucho mayor lo que era de esperarse pues esta pieza no pertenece a la ofrenda funeraria al rey Pakal mientras que la similitud de color entre las mascarillas de cinturón de poder y la máscara funeraria indican un cuidado especial en que se guardara una similitud de color suficiente, al menos para el ojo humano.

Los accesorios de mayor tamaño y número de cuentas muestran una dispersión mayor en cuanto a sus medidas de color. A simple vista esto es apreciable en piezas como los brazaletes cuyas cuentas presentan una variedad de tonos verdes que van desde un tono tan claro que se asemeja al blanco hasta un verde muy intenso. Ambos brazaletes y el collar de cuentas redondas muestran una marcada diferencia colorimétrica entre sus componentes. El pectoral, por su parte, presenta una dispersión mucho menor en sus medidas de color, esto también es evidente a simple vista ya que la pieza presenta un mismo tono en verde oscuro. Nuevamente, sin importar la dispersión entre ellas, la colorimetría de todos estos accesorios no es tan uniforme como en otros casos, sin embargo, no deja de demostrar un cuidado especial en que las piezas se mostraran muy similares a la vista.

Los accesorios pequeños tales como las cuentas de jade y las figuras antropomorfas presentan variaciones visibles de color, piezas como la figura del dios Pax presenta un tono oliváceo, mientras que la cuenta cúbica presenta un tono verde esmeralda. Las orejeras son la mejor muestra de esta dispersión ya que presentan varios tonos de verde en las distintas piezas que las componen y la tapa presenta la mayor diversidad mineralógica en una misma cuenta, presentando tonos blancos, rojizos y verdes. Pese a ello, las medidas colorimétricas de estos accesorios son mucho menos dispersas que en el caso de los accesorios de mayor tamaño. El juego de hachuelas que no pertenece a la ofrenda funeraria de Pakal II tiene medidas colorimétricas muy similares a las piezas del ajuar y las medidas que corresponden a cada uno de los pendientes se muestran cercanas, en comparación con las otras cuentas de jade.

Existe la hipótesis de que tanto los anillos como la diadema de poder fueron accesorios que Pakal II utilizó mientras aún se encontraba con vida, debido a ello, se incluyeron dichos accesorios dentro del mismo comparativo colorimétrico. Estas piezas presentan una gran similitud en sus medidas de color y una menor dispersión colorimétrica en comparación con el resto de la ofrenda, expresando así el cuidado que se tuvo al escoger tonos verdes muy similares entre ellos. Además, la mayoría de las medidas tomadas para estas piezas se encuentran dentro del área que contiene las medidas de color de la máscara funeraria.

Todos los accesorios con tonalidades verdes presentan medidas colorimétricas muy similares y, parte de la dispersión que en ellas se muestra depende de la interacción del mineral con el cinabrio con el que fueron cubiertas, ya que éste les confirió tonalidades pardas y rojizas con el paso del tiempo. Cabe resaltar que la máscara funeraria del rey Pakal II es una de las piezas que muestra una menor dispersión en sus medidas de color, lo cual indica que no sólo se prestó singular atención a que los accesorios del ajuar presentaran tonalidades de verde muy similares sino que además en la máscara funeraria del rey se le confirió una relevancia aún mayor.

Por su parte, las hachuelas de los cinturones de poder presentan una colorimetría muy similar en cuanto a sus componentes se refiere, aunque presentan una disparidad mayor entre ellas. Las hachuelas que hacen juego con la máscara del dios Itzamnaah viejo presentan una menor dispersión en sus medidas de color, pese a las impurezas que presentan en su superficie. Las diferencias de color de las hachuelas a juego con la máscara del dios Itzamnaah joven son evidentes a simple vista y se hacen patentes en la dispersión que presentan en la gráfica, siendo la pieza central la más alejada del resto.

También se realizó un estudio colorimétrico por zonas en la máscara funeraria del rey Pakal II, esto debido a que se cree se utilizaron distintos tonos de verde para enfatizar las facciones del gobernante. En este sentido, si bien se forman grupos marcados como es el caso de la región baja y de la zona de la frente, las medidas siguen hallándose inmersas dentro de los otros grupos. A causa de las razones antes enunciadas, la relación de color propuesta no es evidente con este análisis.

Con todo lo anterior, la colorimetría demostró que la elección de las piedras que formarían las piezas del ajuar funerario fue muy meticulosa, ya que todas ellas presentan medidas colorimétricas muy

similares y, si bien las piezas correspondientes a la ofrenda del Templo Olvidado se situaron vecinas a las piezas del ajuar es evidente que no se elaboraron bajo el mismo criterio de color.

Se encontró también que la tonalidad verde esmeralda de la jadeíta y de los minerales verdes del ajuar funerario del rey maya Pakal II no dependen directamente de las concentraciones de los elementos metálicos: cromo (Cr), cobre (Cu), hierro (Fe), níquel (Ni) o zinc (Zn). Posiblemente, este tono se deba a una combinación de los elementos anteriores y a su estado de oxidación. La determinación de esta relación requiere otro tipo de análisis fuera de este ámbito (p. ej. Espectrometría Mössbauer).

De manera particular, los análisis estadísticos de la composición de las piedras verdes de la máscara funeraria del rey maya Pakal el Grande hicieron patente la heterogeneidad de materiales utilizados en la máscara, encontrando una considerable cantidad de grupos químicamente afines con una marcada dispersión en los minerales identificados con espectroscopia infrarroja (jadeíta, mineral IR1 y albita mezclada IR2). En esta pieza no es concluyente la identificación del Valle de Motagua como única fuente de abastecimiento para los elementos de la máscara; pero corrobora lo encontrado por otros grupos de investigación, cuyos estudios encontraron similitudes con ciertos elementos del Valle de Salamá, Alta Verapaz y Cancuén.

El análisis comparativo de los dos equipos de fluorescencia de rayos X utilizados en el estudio de la máscara del dios Itzamnaah viejo permite afirmar que las diferencias encontradas para ciertos elementos químicos en las teselas tanto de esta máscara como de otras con mayor heterogeneidad se deben en gran medida al comportamiento de la jadeíta y no a la respuesta que presentan los equipos a los diferentes elementos.

Por su parte, el análisis estadístico que compara la composición química del mineral Tipo 1 identificado en las tres mascarillas de cinturón de poder indicó que existe más de una variante de dicho mineral y estableció la posibilidad de que las máscaras del dios Itzamnaah fueron previas a la elaboración del resto del ajuar.

En la diadema de poder se encontró que el comportamiento químico de las cuentas que lo componen presenta una secuencia de los extremos al centro de la parte derecha de la diadema. Esto es apreciable además a simple vista pues las cuentas con un verde más intenso se sitúan en los extremos mientras que las piezas con tonos más blanquecinos se hallan al centro.

Con esta misma pieza, la comparación entre la jadeíta identificada en ella y aretes de jade de manufactura reciente y procedencia guatemalteca documentada del Motagua estableció la poca probabilidad de que el yacimiento de jade utilizado para elaborar la diadema fuera el mismo que se utiliza actualmente para la fabricación de estas artesanías. Esta información refuerza la hipótesis de que existen otras fuentes de jadeíta no documentadas aún para la época prehispánica.

Por otro lado, la confrontación en la composición química de las cuentas que componen a los brazaletes permitió establecer que éstos se fabricaron en una misma etapa y que las cuentas de ambos se elaboraron de manera paralela, ensamblándose de manera indistinta. En contraposición, al comparar estas dos piezas con el pectoral de cuentas tubulares, es evidente que estas piezas no están relacionadas y que los yacimientos de donde se obtuvieron unos y otros materiales son distintos.

En los análisis estadísticos de los accesorios menores, cuentas y fragmentos de jade se encontró una relación más marcada con los elementos del Valle de Motagua. Estas características permiten suponer la existencia de una buena cantidad de yacimientos diversos de jadeíta, posiblemente algunos de ellos se localizaran en el Valle de Motagua, aunque la estadística muestra también otras fuentes de abastecimiento que pudieron o no estar en la región y que quizá fueron tan explotadas que se agotaron por el uso excesivo o un tamaño más reducido de las fuentes, o por causas naturales que impiden el acceso actualmente.

Finalmente, si bien no se lograron en un cien por ciento los objetivos planteados al principio de este estudio, las técnicas utilizadas permitieron establecer una metodología integral para el estudio de las piedras verdes y obtener resultados notables. Es importante resaltar que éstas son complementarias y que el uso de sólo una o un conjunto más reducido de ellas no proporcionará resultados del todo satisfactorios; por el contrario, dada la complejidad y heterogeneidad de las piedras verdes se requiere la adición de otras técnicas como la difracción de rayos X en futuros estudios.

Apéndice 1. Relación de piezas analizadas

En el siguiente apartado se indican las piezas analizadas, así como un resumen de los análisis realizados en ellas, la cantidad de datos recabados por pieza, el número de datos utilizados para realizar la estadística de los mismos y los minerales identificados en ellas. Un resumen general del número de datos recabados por equipo en la tabla 1, tanto en ésta como en las tablas subsiguientes, los datos referentes a la espectroscopia Raman se especificarán como número de espectros útiles / número de espectros capturado, esto debido a que no todos los datos recabados con esta espectroscopia fueron de utilidad.

Tabla A1. Técnicas espectroscópicas utilizadas en el análisis del ajuar funerario de Pakal II.

Tipo de análisis		Número de datos
XRF	SANDRA I	458
	SANDRA III	475
Colorimetría		285
FTIR		78
Espectroscopia Raman		97 / 295

A1.1 Máscara funeraria del rey maya K'inich Janaab' Pakal II

[Número de catálogo: 5 – 1461. Número de inventario: 10 – 1300]



Espectroscopia utilizada		Cantidad de análisis	Datos estadísticos
XRF	SANDRA I	-	-
	SANDRA III	371	187
Raman		6 / 9	
Infrarrojo		20	
Colorimetría		46	

Minerales identificados	Técnica de identificación
Jadeíta	E. Infrarroja
Tipo 1	E. Infrarroja
Tipo 2 (albita +)	E. Infrarroja
Obsidiana	E. Infrarroja
Aragonito	E. Infrarroja y Raman

A1.1 Máscara del dios Itzamnaah joven

[Número de catálogo: 5 – 870. Número de inventario: s/n]



Espectroscopia utilizada		Cantidad de análisis	Datos estadísticos
XRF	SANDRA I	62	41
	SANDRA III	9	-
Raman		3 / 10	
Infrarrojo		3	
Colorimetría		6	

Minerales identificados	Técnica de identificación
Tipo 1	E. Infrarroja y Raman

A1.2 Máscara del dios Itzamnaah viejo

[Número de catálogo: 5 – 870. Número de inventario: s/n]



Espectroscopia utilizada		Cantidad de análisis	Datos estadísticos
XRF	SANDRA I	38	19
	SANDRA III	9	-
Raman		15 / 15	/
Infrarrojo		3	
Colorimetría		6	

Minerales identificados	Técnica de identificación
Tipo 1	E. Infrarroja y Raman

A1.3 Máscara del dios Chaak (Ofrenda del Templo Olvidado)

[Número de catálogo: 5 – 4478. Número de inventario: 10 – 620825 (1/14)]



Espectroscopia utilizada		Cantidad de análisis	Datos estadísticos
XRF	SANDRA I	73	45
	SANDRA III	10	-
Raman		1 / 15	/
Infrarrojo		5	
Colorimetría		6	

Minerales identificados	Técnica de identificación
Tipo 1	E. Infrarroja
Tipo 2	E. Infrarroja

A1.4 Diadema de poder

[Número de catálogo: 5 – 1468. Número de inventario: 10 - 1291]



Espectroscopia utilizada		Cantidad de análisis	Datos estadísticos
XRF	SANDRA I	39	39
	SANDRA III	12	-
Raman		0 / 9	/
Infrarrojo		7	
Colorimetría		39	

		Jadeíta	E. Infrarroja y Raman
Minerales identificados	Elementos mayoritarios	Tipo 1	E. Infrarroja y Raman

A1.5 Brazalete 1

[Número de catálogo: 5 – 1460. Número de inventario: 10 – 1299]



Espectroscopia utilizada		Cantidad de análisis	Datos estadísticos
XRF	SANDRA I	44	44
	SANDRA III	-	-
Raman		-	/
Infrarrojo		-	
Colorimetría		23	

A1.6 Brazalete 2

[Número de catálogo: 5 – 1459. Número de inventario: 10 – 12878]



Espectroscopia utilizada		Cantidad de análisis	Datos estadísticos
XRF	SANDRA I	37	37
	SANDRA III	-	-
Raman		-	/
Infrarrojo		-	
Colorimetría		19	

A1.7 Pectoral de cuentas tubulares

[Número de catálogo: 5 – 1679. Número de inventario: 10 – 1288]



Espectroscopia utilizada		Cantidad de análisis	Datos estadísticos
XRF	SANDRA I	74	74
	SANDRA III	-	-
Raman		10 / 36	/
Infrarrojo		-	
Colorimetría		50	

Minerales identificados	Técnica de identificación
Jadeíta	E. Raman
Tipo 1	E. Raman
Cuarzo	E. Raman

A1.8 Collar de cuentas de jade

[Número de inventario: 10 - 1286]



Espectroscopia utilizada		Cantidad de análisis	Datos estadísticos
XRF	SANDRA I	-	-
	SANDRA III	48	48
Raman		-	
Infrarrojo		-	
Colorimetría		15	

A1.9 Orejera derecha

[Número de catálogo: 5 – 1681. Número de inventario: 10 - 81398]



Espectroscopia utilizada		Cantidad de análisis	Datos estadísticos
XRF	SANDRA I	-	-
	SANDRA III	14	4
Raman		4 / 10	
Infrarrojo		3	
Colorimetría		-	

Minerales identificados	Técnica de identificación
Jadeíta	E. Infrarroja y Raman
Tipo 1	E. Infrarroja y Raman
Aragonito	E. Infrarroja y Raman

A1.10 Orejera izquierda

[Número de catálogo: 5 – 1475. Número de inventario: 10 - 1296]



Espectroscopia utilizada		Cantidad de análisis	Datos estadísticos
XRF	SANDRA I	-	-
	SANDRA III	9	3
Raman		4 / 9	
Infrarrojo		4	
Colorimetría		4	

Minerales identificados	Técnica de identificación
Jadeíta	E. Infrarroja y Raman
Tipo 1	E. Infrarroja y Raman

A1.11 Figurilla del dios del maíz - cocodrilo

[Número de catálogo: 5 – 1469. Número de inventario: 10 - 1292]



Espectroscopia utilizada		Cantidad de análisis	Datos estadísticos
XRF	SANDRA I	-	-
	SANDRA III	4	1
Raman		1 / 6	
Infrarrojo		1	
Colorimetría		-	

Minerales identificados	Técnica de identificación
Tipo 1	E. Infrarroja y Raman

A1.12 Figurilla del dios Pax

[Número de catálogo: 5 – 1470. Número de inventario: 10 - 1293]



Espectroscopia utilizada		Cantidad de análisis	Datos estadísticos
XRF	SANDRA I	3	1
	SANDRA III	3	1
Raman		0 / 8	
Infrarrojo		3	
Colorimetría		3	

Minerales identificados	Técnica de identificación
Jadeíta	E. Infrarroja y Raman

A1.13 Hachuelas de piedra verde (Ofrenda del Templo Olvidado)

[Número de catálogo: 5 – 4478. Número de inventario: 10 – 620825 (¹¹⁻¹³/₁₄)]



Espectroscopia utilizada		Cantidad de análisis	Datos estadísticos
XRF	SANDRA I	6	3
	SANDRA III	3	3
Raman		14 / 15	
Infrarrojo		3	
Colorimetría		18	

Minerales identificados	Técnica de identificación
Jadeíta mezclada	E. Infrarroja
Jadeíta + X	E. Raman
Jadeíta + Y	E. Raman

A1.13 Hachuelas de cinturón de poder

- [Número de inventario: 10 – 335151]



Espectroscopia utilizada		Cantidad de análisis	Datos estadísticos
XRF	SANDRA I	6	3
	SANDRA III	-	-
Raman		16 / 16	/
Infrarrojo		-	
Colorimetría		-	

Minerales identificados	Técnica de identificación
Aragonito	E. Infrarroja

- [Número de catálogo: 5 – 869. Número de inventario: 10 – 8699 (1⁻⁹/9)]



Espectroscopia utilizada		Cantidad de análisis	Datos estadísticos
XRF	SANDRA I	6	3
	SANDRA III	-	-
Raman		7 / 15	/
Infrarrojo		3	
Colorimetría		9	

Minerales identificados	Técnica de identificación
Aragonito	E. Infrarroja y Raman



Espectroscopia utilizada		Cantidad de análisis	Datos estadísticos
XRF	SANDRA I	6	3
	SANDRA III	-	-
Raman		-	/
Infrarrojo		3	
Colorimetría		9	

Minerales identificados	Técnica de identificación
Cuarzo + cal	E. Infrarroja



Espectroscopia utilizada		Cantidad de análisis	Datos estadísticos
XRF	SANDRA I	6	3
	SANDRA III	-	-
Raman		-	
Infrarrojo		-	
Colorimetría		-	

A1.12 Cuentas de piedra verde

[Número de catálogo: 5 – 1466. Número de inventario: 10 - 1289]



* Esta tabla indica la cantidad de análisis por cada una de las cuentas

Espectroscopia utilizada		Cantidad de análisis	Datos estadísticos
XRF	SANDRA I	3 - 4	1
	SANDRA III	2	1
Raman		1 / 11	
Infrarrojo		1	
Colorimetría		-	

Minerales identificados	Técnica de identificación
Jadeíta	E. Infrarroja
Tipo 2	E. Infrarroja

A1.12 Anillos

- [Número de catálogo: 5 – 1472. Número de inventario: 10 - 1294]



Espectroscopia utilizada		Cantidad de análisis	Datos estadísticos
XRF	SANDRA I	4	1
	SANDRA III	-	-
Raman		-	
Infrarrojo		1	
Colorimetría		-	

Minerales identificados	Técnica de identificación
Jadeíta	E. Infrarroja

- [Número de catálogo: 5 – 1471. Número de inventario: 10 - 1298]



* Esta tabla indica la cantidad de análisis por cada una de las cuentas

Espectroscopia utilizada		Cantidad de análisis	Datos estadísticos
XRF	SANDRA I	-	-
	SANDRA III	3	1
Raman		-	/
Infrarrojo		-	
Colorimetría		3	

A1.12 Porta – mechones y otras cuentas de piedra verde

- [Número de catálogo: 5 – 1464. Número de inventario: 10 – 1289]



Espectroscopia utilizada		Cantidad de análisis	Datos estadísticos
XRF	SANDRA I	3	1
	SANDRA III	-	-
Raman		0 / 2	/
Infrarrojo		1	
Colorimetría		-	

Minerales identificados	Técnica de identificación
Tipo 2	E. Infrarroja

- [Número de inventario: 10 - 12082]



* Esta tabla indica la cantidad de análisis por cada una de las cuentas

Espectroscopia utilizada		Cantidad de análisis	Datos estadísticos
XRF	SANDRA I	3	1
	SANDRA III	2	1
Raman		1 / 3	/
Infrarrojo		1	
Colorimetría		-	

Minerales identificados	Técnica de identificación
Jadeíta	E. Infrarroja
Tipo 1	E. Infrarroja y Raman
Tipo 2	E. Infrarroja

Apéndice 2. Fotografías original y ultravioleta de la frente y ambos perfiles la máscara del rey maya Pakal II

máscara Pakal II

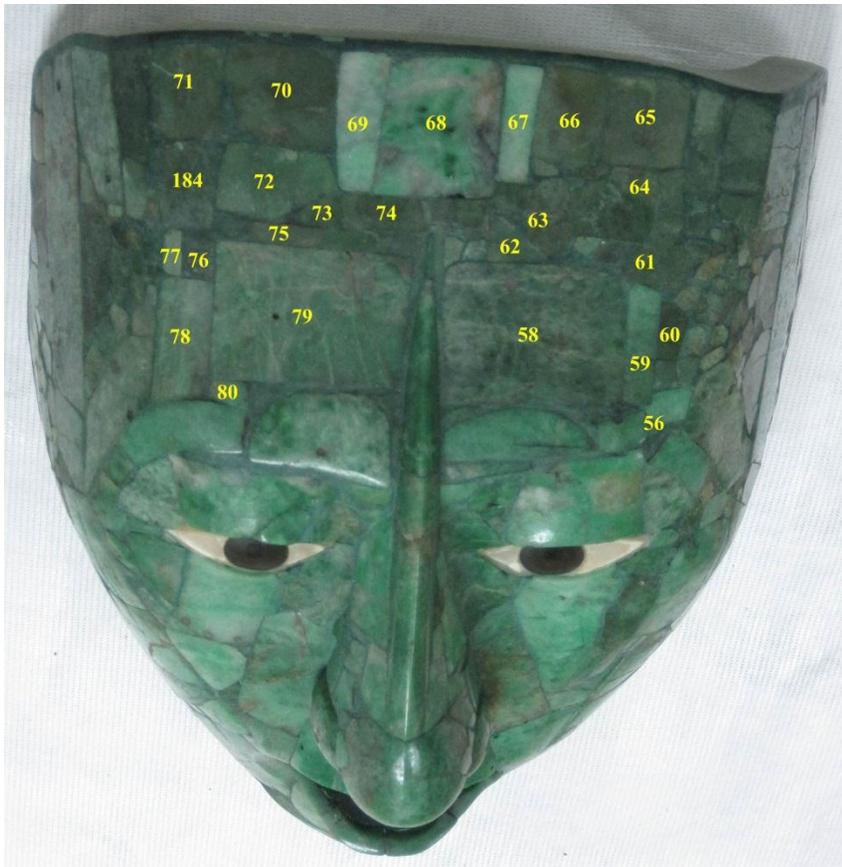


Fig. A2.1 Vista superior de la máscara funeraria del rey maya Pakal II. La numeración corresponde a la estadística realizada para el equipo SANDRA III (amarillo).

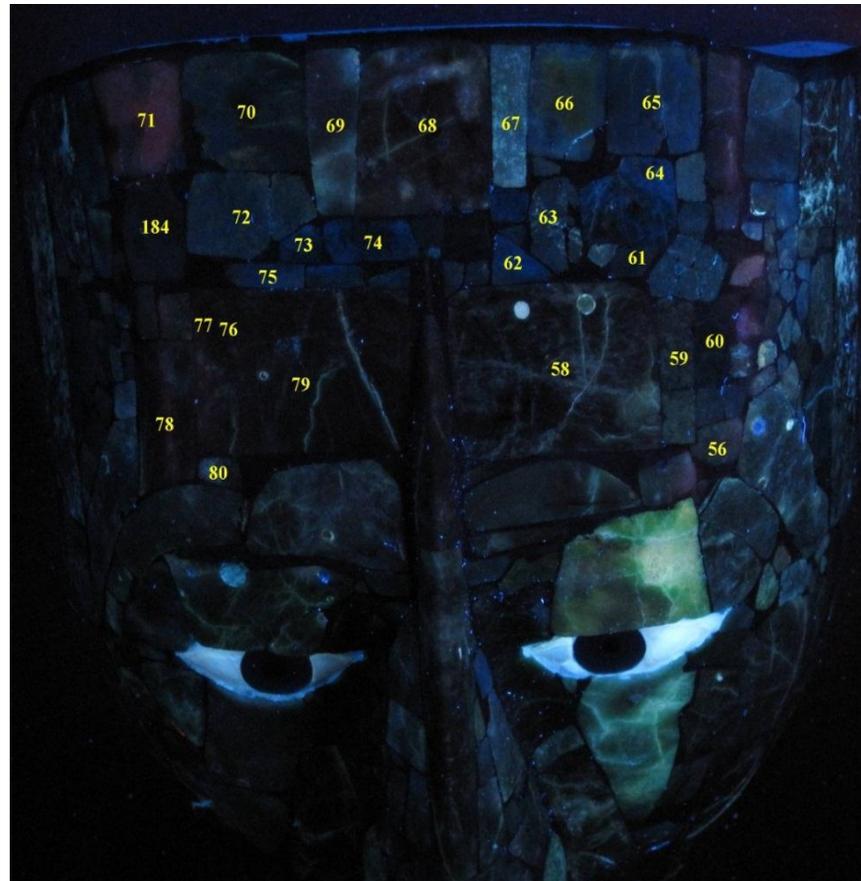


Fig. A2.2 Vista superior de la máscara funeraria del rey maya Pakal II con iluminación ultravioleta



Fig. A2.3 Perfil derecho de la máscara funeraria del rey maya Pakal II. La numeración corresponde a la estadística realizada para el equipo SANDRA III (amarillo).

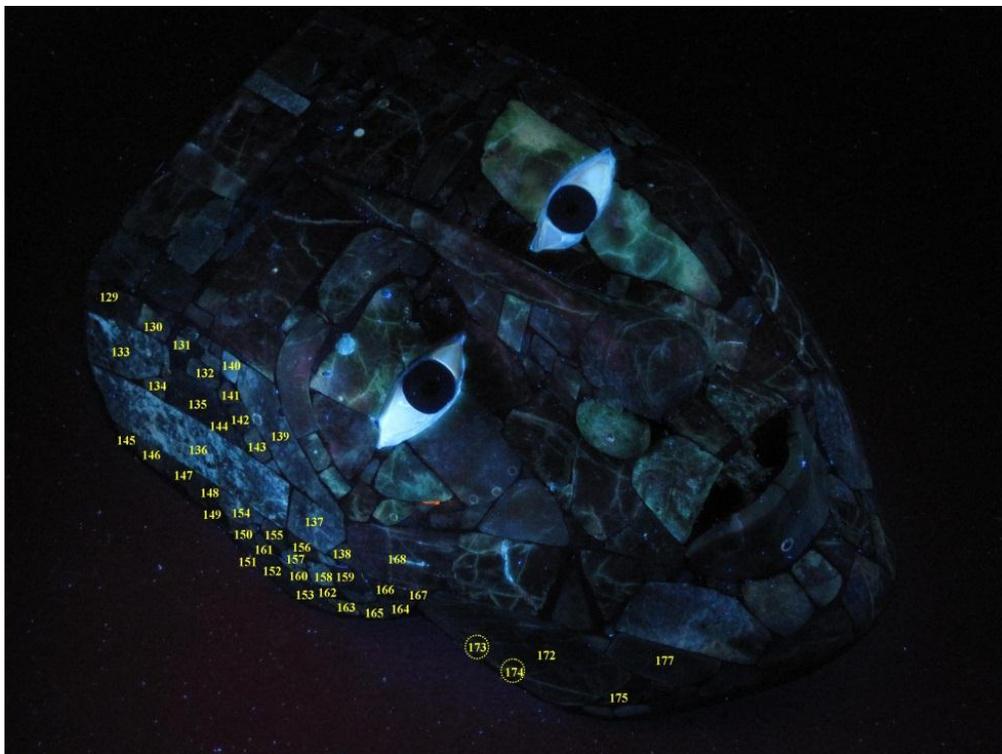


Fig. A2.4 Perfil derecho de la máscara funeraria del rey maya Pakal II con iluminación ultravioleta.

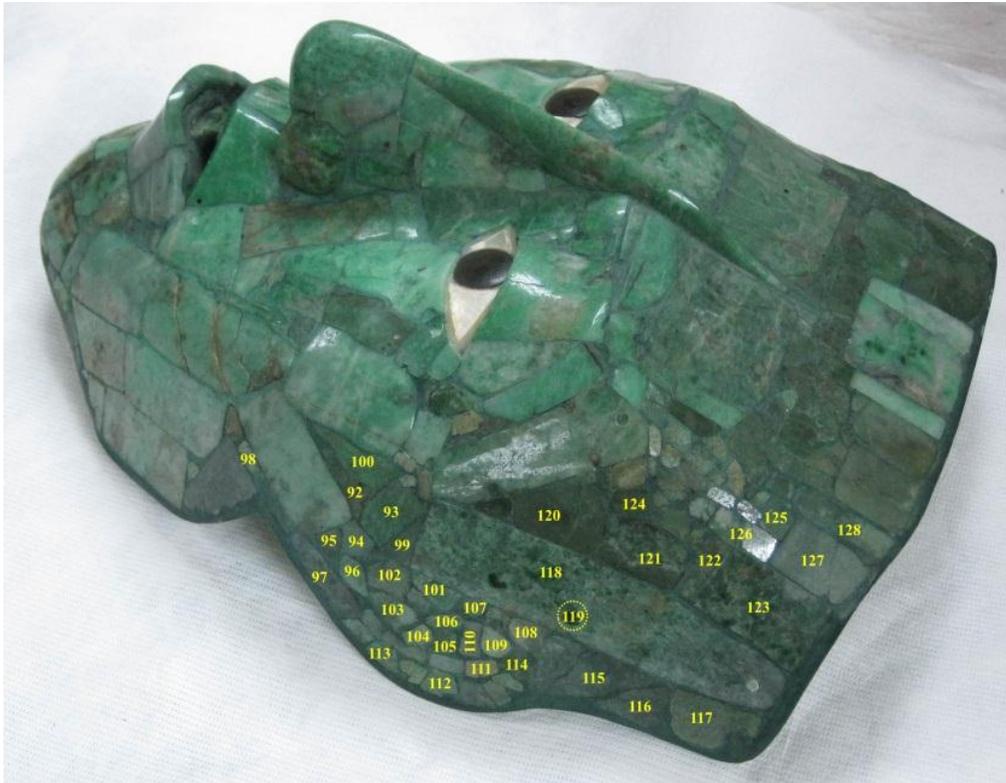


Fig. A2.5 Perfil izquierdo de la máscara funeraria del rey maya Pakal II. La numeración corresponde a la estadística realizada para el equipo SANDRA III (amarillo).

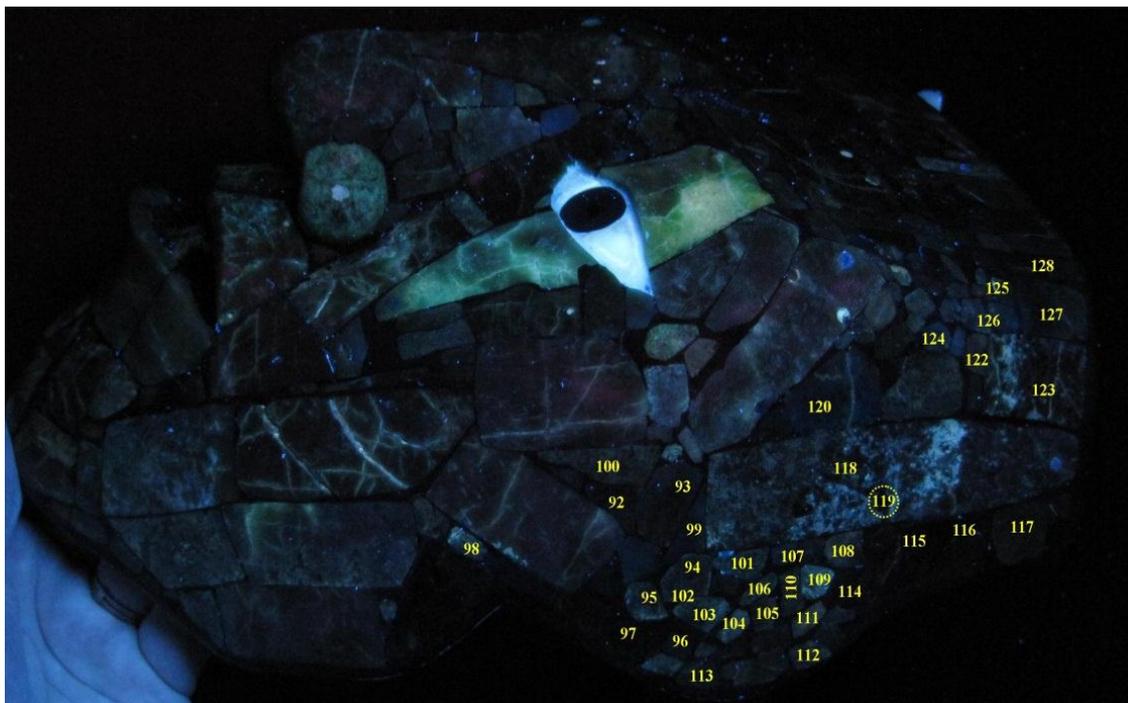


Fig. A2.6 Perfil izquierdo de la máscara funeraria del rey maya Pakal II con iluminación ultravioleta.

Apéndice 3. Análisis de cúmulos y factores

A continuación se da una muy breve explicación de los análisis estadísticos de cúmulos (clusters) y factores con la finalidad de facilitar la comprensión de los gráficos que se anexan en este trabajo.

Primeramente, el análisis de cúmulos (clusters), también llamado análisis de segmentación o análisis taxonómico es un procedimiento estadístico de análisis multivariante para realizar una partición en un conjunto de datos (cúmulos), de tal manera que los datos que contiene un mismo cúmulo comparte un perfil mientras que los datos de otro cúmulo tienen un perfil totalmente diferente.

El procedimiento para realizar este análisis estadístico consiste en encontrar una similitud o discrepancia entre cada grupo de datos usando una función de distancia. La métrica utilizada en este trabajo y de uso más común es la métrica euclidiana, la cual mide la distancia entre dos puntos en el espacio utilizando la ecuación [72]:

$$d^2 = (x_1 - x_0)^2 + (y_1 - y_0)^2 + \dots + (z_1 - z_0)^2$$

Con los datos de esta distancia se agrupan los datos en un árbol binario de jerarquía de cúmulos, es decir, se agrupan los datos que se encuentran más próximos.

Por otro lado, el análisis factorial es una técnica multivariante a través de la cual una matriz de datos X con observaciones X_{ij} de un objeto i para n atributos j puede ser reducida a una nueva matriz X con sólo $m < n$ variables y con un mínimo de pérdida de información. Estas variables se denominan factores [73].

La determinación de estos factores son variables hipotéticas y no observables cuyo cálculo se basa en el cúmulo de n atributos observables. Los factores obtenidos son variables independientes entre sí. Así, el principal objetivo del análisis de factores es la reducción de datos mediante coeficientes de correlación entre las variables [74].

Referencias bibliográficas:

- ¹ ÍNIGUEZ – González G., 2007, “Clasificación mediante técnicas no destructivas y evaluación de las propiedades mecánicas de la madera aserrada de coníferas de gran escuadría para uso estructural”, Tesis doctoral, Madrid, España; Universidad Politécnica de Madrid, Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Montes, pp. 19.
- ² GÓMEZ M. L., 2008, “La Restauración. Examen científico aplicado a la conservación de obras de arte”, 5ª edición, Madrid, Cátedra, pp. 195 – 205.
- ³ HAUFF P. L., 1993, “The enigma of Jade, with Mineralogical Reference to Central American Source Materials” En: *Precolombian Jade: New Geological and Cultural Interpretations* (Fredrick W. Lange, ed.), University of Utah Press, Salt Lake City, pp. 82 – 103.
- ⁴ SMITH D. C., 2005, “Case study: Mesoamerican Jade” En: EDWARD H. & J. Chalmers (eds.), 2005, “Raman Spectroscopy in Archaeology and Art History”, The Royal Society of Chemistry, pp. 412 – 426.
- ⁵ FOSHAG W. F. & R. Leslie, “Jadeite from Manzanal, Guatemala” En: *American Antiquity*, Vol. 21, No. 1, (Jul. 1955), pp. 81 – 83.
- ⁶ DOPFEL E. C., 2006, “The Chemical Activators of Cathodoluminescence in Jadeite”, Mount Holyoke College, Massachusetts, pp. 18 – 20, 27.
- ⁷ RIDINGER M. L., “El jade” En: *Arqueología Mexicana*, Vol. 5, No. 27, (sept. – oct. 1997), pp. 52 – 59.
- ⁸ MARTIN S., “Biografía de K’inch Janaab’ Pakal” En: FILLOY – Nadal L. coord., 2010, “*Misterios de un rostro maya. La máscara funeraria de K’inch Janaab’ Pakal de Palenque*”, México, Instituto Nacional de Antropología e Historia, pp. 71 – 89.
- ⁹ FILLOY – Nadal L. & S. Martínez del Campo – Lanz, “El rostro eterno de K’inch Janaab Pakal. La máscara funeraria” En: FILLOY – Nadal L. coord., 2010, “*Misterios de un rostro maya. La máscara funeraria de K’inch Janaab’ Pakal de Palenque*”, México, Instituto Nacional de Antropología e Historia, pp. 173 – 195.
- ¹⁰ MARTINEZ del Campo Lanz S. & L. Filloy – Nadal, “El último retrato de K’inch Janaab Pakal en la restauración de su máscara funeraria” En: FILLOY – Nadal L. coord., 2010, “*Misterios de un rostro maya. La máscara funeraria de K’inch Janaab’ Pakal de Palenque*”, México, Instituto Nacional de Antropología e Historia, pp. 173 – 195.
- ¹¹ NEFF H., B. Kovacevich & 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’inch Janaab’ Pakal” En: FILLOY – Nadal L. coord., 2010, “*Misterios de un rostro maya. La máscara funeraria de K’inch Janaab’ Pakal de Palenque*”, México, Instituto Nacional de Antropología e Historia, pp. 131 – 137.
- ¹² ROBLES – Camacho J., R. Sánchez – Hernández & M. Reyes - Salas, “Mineralogía de la piedra verde” En: FILLOY – Nadal L. coord., 2010, “*Misterios de un rostro maya. La máscara funeraria de K’inch Janaab’ Pakal de Palenque*”, México, Instituto Nacional de Antropología e Historia, pp. 138 – 143.
- ¹³ SKOOG D. A., S. R. Crouch & F. J. Holler, 2001, “*Principios de Análisis Instrumental*”, Madrid, McGraw Hill, 5ª edición, pp. 122 – 144, 292 – 293, 409 – 432, 450 – 453.

-
- ¹⁴ PINO – Pérez F. & D. Pérez Bendito “*Análisis de elementos – traza por espectrofotometría de absorción molecular ultravioleta – visible*”, Sevilla, Universidad de Sevilla, pp. 34 – 36.
- ¹⁵ ALBELLA J. M. coord., 1993, “*Introducción a la ciencia de materiales. Técnicas de preparación y caracterización*”, Madrid, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), pp. 667 – 690.
- ¹⁶ KARAMPELAS S., M. Wörle, K. Hunger, H. Lanz, D. Bersani & S. Gübelin, “A study of the Gems in a ciborium from Einsiedeln Abbey” En: *Gems and Gemology*, Vol. 46, No. 4, (invierno 2010), pp. 292 – 296.
- ¹⁷ MIDDLETON A., S. La Niece, J. Ambers, D. Hook, R. Jobbs & G. Seddon, “An elusive stone: the use of variscite as a semi – precious stone” En: *Technical Research Bulletin*, The British Museum, Vol. 1, (2007), pp. 29 – 34.
- ¹⁸ RUVALCABA – Sil J. L., A. Daneels, M. Vaggi & M. Aguilar – Franco, 2010, “Non – destructive Characterization of Green Stone Pieces from La Joya Site, Veracruz” En: RUVALCABA – Sil J. L., “*2nd Latin – American Symposium on Physical and Chemical Methods in Archaeology, Art and Cultural Heritage Conservation. Selected papers 2009*”, pp. 49 – 55.
- ¹⁹ DANEELS A. & J. L. Ruvalcaba – Sil, in print, “Cuentas de piedra verde en una residencia Clásica del Centro de Veracruz” En: *El Jade y Otras Piedras Verdes: Perspectivas Interdisciplinarias e Interculturales*, W. Wieshue. G. Guzzy, ed. Instituto Nacional de Antropología e Historia, México.
- ²⁰ RUVALCABA – Sil J. L., L. Filloy, M. Vaggi, L. H. Tapia – Gálvez & R. Sánchez - Becerra, “Estudio no destructivo *in situ* de la Máscara de Malinaltepec” En: MARTÍNEZ del Campo – Lanz S., 2010, “*La Máscara de Malinaltepec*”, México, Instituto Nacional de Antropología e Historia, pp. 153 – 167.
- ²¹ RUVALCABA – Sil J. L., “Estudio No Destructivo *in situ* de Lítica Mesoamericana: La Máscara de Malinaltepec” En: “*3rd Latin – American Symposium on Physical and Chemical Methods in Archaeology, Art and Cultural Heritage Conservation. Abstracts book 2011*”, (8 – 10 noviembre 2011) Universidad Nacional Autónoma de San Marcos; Lima, Perú; pp. 16.
- ²² CASADIO F., J. G. Douglas & K. T. Faber, “Non invasive methods for the investigation of ancient Chinese jades: an integrated analytical approach” En: “*Analytical and Bioanalytical Chemistry*”, Vol. 387 (2007), pp. 791 – 801.
- ²³ CHENG H. S., Z. Q. Zhang, B. Zhang & F. J. Yang, “Non – destructive analysis and identification of jade by PIXE”. En: “*Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*” (in Chinese), Vol. 219 – 220 (2004), pp. 30 – 34.
- ²⁴ CHEN T. – H., T. Calligaro, S. Páge – Camagna & M. Menu, “Investigation of Chinese archaic jade by PIXE and μ Raman spectrometry”. En: “*Applied Physics A*”, Vol. 79 (2004), pp. 177 – 180.
- ²⁵ DOUGLAS J. G., “A Review of Some Recent Research on Early Chinese Jade” En: 2005, “*Scientific Examination of Art: Modern Techniques in Conservation and Analysis*”, pp. 206 – 214.
- ²⁶ RUVALCABA – Sil J. L. et al, “Estudio por DRX y Haces de Iones de Teselas de un Disco de Turquesas del Templo Mayor de Tenochtitlán” En: MENDOZA – Anaya D. et al (ed.), 2005, “*La Ciencia de Materiales y su Impacto en la Arqueología. Volumen III*”, Innovación Editorial Lagares, México, pp. 95 – 111.

-
- 27 RUVALCABA – Sil J. L., “PIXE Analysis of Pre – Hispanic Items from Ancient America” En: UDA M. et al (ed.), 2005, “*X-rays for Archaeology*”, Springer, pp. 123 – 150.
- 28 D’AMICO C. & E. Starnini, “Prehistoric polished stone artifacts in Italy: a petrographic and archaeological assessment” En: “*Geological Society*”, London, Special Publications, Vol. 257 (2006, Enero 1), pp. 257 – 272.
- 29 JOHANSEN G. A. & P. Jackson, 2004, “*Radioisotopes gauges for industrial process measurements*”, John Wiley & sons, pp. 43 – 54.
- 30 FLORES – Moreno N. E. & J. E. Figueroa – Martínez, 2007, “*Física Moderna*”, México, Prentice Hall, 1ª edición Revisada, pp. 29 – 31.
- 31 ATTIX F. H., 1986, “*Introduction to radiological physics and radiation dosimetry*”, John Wiley & sons, pp. 125 – 146.
- 32 FERRER – Soria A. “*Física nuclear y de partículas*”, 2ª edición, Universitat de València, pp. 147 – 150.
- 33 BEISER A., 1988, “*Conceptos de Física Moderna*”, México, McGraw Hill, 2ª edición, pp. 43 – 63.
- 34 SERWAY R. A., C. J. Moses & C. A. Moyer, 2006, “*Física moderna*”, 3ª edición, México, Thomson, pp. 86 – 94.
- 35 ITURBE – García J. L., “*Fundamentos de radioquímica*”, México, Universidad Autónoma del Estado de México, pp. 108.
- 36 MATTEINI M. & A. Moles, 2001, “*Ciencia y restauración*”, Nerea, Sevilla, pp. 174 – 177.
- 37 MARINGER F., 2004, “UV –, IR – and X – Ray imaging”. En: JANSSENS K. & R Van Grieken (editores), 2004, “*Non – destructive microanalysis of cultural heritage materials*”, Wilson & Wilson, Volumen XLII de “*Comprehensive Analytical Chemistry*” editado por D. Barceló, pp. 15 – 72.
- 38 BUZIT – Traginer C., “The use of ultraviolet – induced fluorescence for examination of photographs”. En: CHEN J. & D. Kushel, “*The Andrew W. Mellon Fellow Advanced Residency Program in Photograph Conservation*”, 3r ciclo, Julio 11, 2005, pp. 2 – 5.
- 39 POYATO, J. M. L. “*Espectroscopias UV – Visible e Infrarroja de moléculas poliatómicas*” [en línea, 24 noviembre 2010] <http://www.uam.es/personal_pdi/ciencias/josem/static/Fundamento%20teorico.pdf> [consulta: 26 enero 2012]
- 40 MARKOWICZ A. A., 2002, “X – ray Physics” En: VAN GRIEKEN R. E. & A. A. Markowicz, “*Handbook of X – ray Spectrometry*”, 2ª edición, New York, Marcel Dekker Inc., pp. 1 – 21, 31 – 35.
- 41 CHAUDHRY A. & H. Kleinpoppen, “*Analisis of Excitation and Ionization of Atoms and Molecules by Electron Impact*”, Springer Series on Atomic, Optical and Plasma Physics, pp. 23 – 24.
- 42 VERMA H. R., “*Atomic and Nuclear Analitical Methods: XRF, Mössbauer, XPS, NAA and Ion – Beam Spectroscopic Techniques*”, Springer, pp.1 – 12.
- 43 CHANG R. & W. College, 2002, “*Química*”, Madrid, McGraw Hill, 7ª edición, pp. 330, 337 – 341, 368, 377 – 378, 381, 384 – 386, 397 – 400, 406 – 407.
- 44 CASAMBÓ i Gispert J., 2007, “*Estructura atómica y enlace químico*”, Barcelona, Reverté, pp. 98.

-
- 45 EDWARDS H. & D. de Faria, “Infrared, Raman microscopy and fibre – optic Raman spectroscopy (FORS)”. En: JANSSENS K. & R Van Grieken (editores), 2004, “*Non – destructive microanalysis of cultural heritage materials*”, Wilson & Wilson, Volumen XLII de “Comprehensive Analytical Chemistry” editado por D. Barceló, pp. 359 – 373.
- 46 MONTOTO – San Miguel L., “*Fundamentos físicos de la informática y las comunicaciones*”, Thomson, pp. 58.
- 47 FUENTES – Arderiu X, M. J. Castiñeiras – Lacambra & J. M. Queraltó – Compañó. et al, 1998, “*Bioquímica clínica y patología molecular. Volumen I*” Barcelona, Revertè, 2ª edición, pp. 193 – 195.
- 48 LONG D., “Introduction to Raman Spectroscopy”. En: EDWARD H. & J. Chalmers (eds.), 2005, “*Raman Spectroscopy in Archaeology and Art History*”, The Royal Society of Chemistry, pp. 17 – 40.
- 49 Asociación Nacional de Maestros de Ciencias de la Tierra, “*Espectroscopia infrarroja*” [en línea, 13 junio 2005], http://www.windows2universe.org/physical_science/magnetism/em_infrared.html&lang=sp [consulta: 6 febrero 2012]
- 50 SENDRA – Portero F. & M. Martínez – Morrillo, Sociedad Latinoamericana de Medicina Interna, “*Radiación infrarroja*” [en línea, 1999] <http://www.sld.cu/galerias/pdf/sitios/rehabilitacion-fis/radiacion_infrarroja.pdf> [consulta: 6 febrero 2012]
- 51 “*Espectroscopia Infrarroja*” [en línea, 4 marzo 2005] Facultad de Química, Universidad de La Habana, <http://www.fq.uh.cu/dpto/qf/docencia/pregrado/estruc_2/ir/descargas/1_ir_tecnica.pdf> [consulta 7 febrero 2012]
- 52 OSTROOUMOV M., Research Site, “*Avances recientes de la Espectroscopia Raman en Ciencias de la Tierra*” [en línea, octubre 2011] <<http://www.mineralog.net/wp-content/uploads/2011/10/OstrooumovRamanInternet2011.pdf>> [consulta: 7 febrero 2012]
- 53 OSTROOUMOV M., 2007, “*Espectrometría infrarroja de reflexión en mineralogía avanzada, gemología y arqueometría*”, Instituto de Geofísica, UNAM.
- 54 MONROS G., 2003, “El color de la cerámica: Nuevos mecanismos en pigmentos para los nuevos procesados de la industria cerámica”, Universitat Jaume I, pp. 37 – 40.
- 55 SHRIVER D. F., P. W. Atkins & C. H. Langford, 1998, “*Química inorgánica Vol. 2*”, Barcelona, España; Revertè, pp. 640.
- 56 GÓMEZ, M. L., 2008, “*La restauración. Examen científico aplicado a la conservación de obras de arte*”, 5ª edición, Madrid, España; Cátedra, pp. 31 – 37.
- 57 JOHNSTON – Feller, R., 2001, “*Color Science in the Examination of Museum Objects. Nondestructive Procedures*”, California, USA; The Getty Conservation Institute, pp.15 – 56.
- 58 MALACARA D., “*Color vision and colorimetry: theory and applications*” pp. 5
- 59 OHTA N. & A. R. ROBERTSON, 2005, “*Colorimetry: Fundamentals and applications*” John Wiley & sons, Ltd.
- 60 ARTIGAS J. M., P. Capilla & J. Pujol (coord.), 2002, “*Tecnología del color*”, Universitat de València, pp. 22 – 24.

-
- ⁶¹ DOWN R., “Mineralogy and Crystallography”, The University of Arizona, Department of Geoscience, [en línea; abril, 2008] <<http://www.geo.arizona.edu/xtal/geos306/fall11-15.htm>> [consulta: 12 marzo 2012]
- ⁶² KLEIN C. & C.S. Hurlbut, Jr., 1985, “Manual of Mineralogy”, John Wiley & Sons, Inc., American Mineralogist, Vol. 51, pp. 956–975, Fig 1.
- ⁶³ LOZANO – Santa Cruz R. & J. L. Ruvalcaba Sil, “Determinación de minerales de jade y otros minerales asociados con “piedras verdes” usando técnicas de rayos X”. En: El Jade y Otras Piedras Verdes: Perspectivas Interdisciplinarias e Interculturales, W. Wieshue. G. Guzzy, ed. Instituto Nacional de Antropología e Historia, México.
- ⁶⁴ YARDLEY B., W. S. MacKenzie & C. Guilford, 1997, “Atlas de las rocas metamórficas y sus texturas”, Ed. Masson, Barcelona, pp. 1.
- ⁶⁵ SILVA – Galdames O., “Civilizaciones prehispánicas de América”, Ed. Universitaria, 8va edición, Santiago de Chile, pp. 57 – 81.
- ⁶⁶ PALLÁN – Gayol C., 2011, “Breve historia de los mayas”, Ed. Nowtilus, Madrid, pp. 150 – 306.
- ⁶⁷ MARTÍNEZ Del Campo – Lanz S., “Historia, arqueología y conservación” En: Dossier, pp. 66 – 87.
- ⁶⁸ PASTRANA A., “La obsidiana de los ojos” En: FILLOY – Nadal L. coord., 2010, “Misterios de un rostro maya. La máscara funeraria de K'inich Janaab' Pakal de Palenque”, México, Instituto Nacional de Antropología e Historia, pp. 151 – 153.
- ⁶⁹ VELÁZQUEZ A., B. Zúñiga y N. Valentín, “La madreperla de los ojos”. En: FILLOY – Nadal L. coord., 2010, “Misterios de un rostro maya. La máscara funeraria de K'inich Janaab' Pakal de Palenque”, México, Instituto Nacional de Antropología e Historia, pp.
- ^{lxx} RUVALCABA – Sil J. L., D. Ramírez – Miranda, V. Aguilar – Melo & F. Picazo, “SANDRA: a portable XRF system for the study of Mexican cultural heritage”. En: “X Ray Spectrometry”, Ed. John Wiley & Sons, Vol. 39 (2010), pp. 228 – 345.
- ⁷¹ HERNÁNDEZ I., 2010, “Reporte de Estancia de investigación” para la Universidad Iberoamericana, Instituto de Física, UNAM.
- ⁷² CALDERÓN – Solorio F., Laboratorio de cómputo de la Facultad de Ingeniería Eléctrica, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, “Análisis de cúmulos” [en línea: febrero 2011] <<http://lc.fie.umich.mx/~calderon/estadistica/cumulos.htm>> [consulta: 30 julio 2012]
- ⁷³ CELESTINO – Sánchez M. A., J. Flores – Preciado & R. Rangel Alcántar, “Rumbo a la estadística multivariante”, Universidad de Colima, pp. 160.
- ⁷⁴ NAMAOKOROOSH M. N., 2005, “Metodología de la investigación”, México, Limusa, 2ª edición, pp. 509.