

LA CIENCIA DE MATERIALES
Y SU IMPACTO
EN LA ARQUEOLOGIA
VOLUMEN III

Editado por:

Demetrio Mendoza Anaya (ININ)
Jesús A. Arenas Alatorre (IF-UNAM)
José Luis Ruvalcaba Sil (IF-UNAM)
Ventura Rodríguez Lugo (CUV-BUAP)


innovación editorial lagares
M E X I C O

Academia Mexicana de Ciencia de Materiales
29 Oriente 601-1, Col. Ladrillera de Benitez
C.P. 72540, Puebla, Pue., México

“Queda prohibida la reproducción total o parcial de la presente obra sin expreso consentimiento del editor”

La Ciencia de Materiales y su Impacto en la Arqueología - Volumen III

© 2006, Demetrio Mendoza / Jesús A. Arenas / José Luis Ruvalcaba / Ventura Rodríguez

D.R. © 2006 por Innovación Editorial Lagares de México, S.A. de C.V.

Álamo Plateado No. 1
Fracc. Los Álamos
Naucalpan, Estado de México
C.P. 53230
Teléfono: (55) 5240- 1295 al 98
email: editor@lagares.com.mx

Reproducción Autorizada por el Instituto Nacional de Antropología e Historia.

Diseño de Portada: Enrique Ibarra Vicente

Cuidado Editorial: Alicia Benet Vélez

ISBN: 970-773-269-5

Primera edición Octubre, 2006

IMPRESO EN MÉXICO / PRINTED IN MEXICO

PRÓLOGO

Actualmente el desarrollo de un área de la ciencia requiere de trabajo multidisciplinario. Así por ejemplo, la *Arqueología* en su afán de profundizar en el estudio de toda la riqueza cultural legada por las culturas antiguas ha requerido del apoyo de otras ciencias, como la biología, química, física, computación, etc. Como resultado de esta interacción, ahora es común que arqueólogos, restauradores, historiadores, paleontólogos interaccionen constantemente con investigadores de otras disciplinas, intercambiando conocimientos y métodos analíticos. Gracias a esta interacción, en las últimas décadas, en el campo de la arqueología surgió un nuevo término: el de *Arqueometría*, que es un conjunto de métodos de análisis especializados, aplicados a la caracterización de materiales para efectuar diferentes estudios y cuya información permite obtener un mejor y más amplio conocimiento sobre las culturas antiguas. Un hecho también importante es que la información obtenida a través de la arqueometría ha permitido adoptar procedimientos más adecuados de conservación y restauración de materiales.

Conscientes de la importancia de este tema y en su afán por contribuir con la arqueometría y de manera más general, con la arqueología, la Ciencia de Materiales ha puesto a disposición todos los conocimientos y técnicas desarrolladas. Más aún, en los eventos científicos organizados por las academias de Materiales, incluyen eventos relacionados con el estudio de materiales arqueológicos. Tal es el caso del congreso internacional que organiza anualmente la Academia Mexicana de Materiales, A.C., que desde hace más de 10 años ha incluido un simposio "*Archaeological and Art Issues in Materials Science*", relacionado con el análisis de todo tipo de vestigios arqueológicos, paleontológicos, e incluso de obras de arte recientes.

Como una muestra de lo multidisciplinario que es la arqueometría, en este tercer volumen de la serie se han compilado parte de los trabajos presentados dentro de dicho simposio "*Archaeological and Art Issues in Materials Science*", realizado en su edición 2005. Los lectores podrán constatar a través de sus páginas la diversidad de materiales y métodos que actualmente se emplean para conocer más sobre los vestigios legados por nuestros antepasados. Es importante notar cómo una misma muestra es analizadas con diferentes técnicas de caracterización, pero con un mismo objetivo: verificar su autenticidad. O cómo la pintura mural sigue apasionando a investigadores de diferentes disciplinas y donde técnicas tradicionales como la microscopía óptica son complementadas con técnicas tan sofisticadas como la microscopía electrónica de alta resolución y técnicas nucleares. Así mismo, los artículos mostrados en este libro permiten ver que los métodos computacionales se han convertido en otra herramienta útil en el estudio de materiales, tales como pintura mural y cerámicos.

Definitivamente, a través de los artículos incluidos en este libro, los lectores podrán constatar cómo la ciencia de materiales, ciencias computacionales, nucleares, etc., han hecho que la Arqueometría alcance un importante desarrollo, no sólo en México, sino a nivel mundial.

Pedro Hugo Hernández Tejeda
Septiembre de 2006

AGRADECIMIENTOS

Los editores de esta obra deseamos, de nueva cuenta, hacer patente nuestro agradecimiento a la Academia Mexicana de Ciencia de Materiales por el apoyo brindado para la impresión de este volumen III del libro “La Ciencia de Materiales y su Impacto en la Arqueología”. Al mismo tiempo que esperamos que continúen apoyando este tipo de obras cuyo fin es divulgar el estudio y aplicación de los materiales.

Agradecemos a todos los autores de cada uno de los artículos en este volumen incluidos, quienes han dado lo mejor de sí en esta labor de estudiar, analizar y preservar toda la riqueza cultural que nos legaron nuestros antepasados.

Agradecemos también el apoyo brindado con sus valiosos comentarios a la Dra. Claudia E. Gutiérrez Wing, Ing. Luis Torres, Dr. Ventura Rodríguez, M. C. Yuriria Silva Velázquez e Ing. Manuel E. Espinosa.

Nuestro agradecimiento también a la comunidad académica que ha de leer este libro, disponiéndose a considerar y discutir las ideas en él contenidas. Considerando el propósito constructor de tales ideas, y la necesidad indiscutible de promover su discusión, ese es el mejor premio de los editores y autores.

Se agradece a CONACULTA.-INAH-MEX por permitir utilizar las imágenes que aparecen en la portada de este libro.

Septiembre de 2006

CONTENIDO

NUEVAS INVESTIGACIONES SOBRE EL AZUL MAYA	11
<i>M. Sánchez del Río, C. Reyes Valerio, M. Picquart, E. Haro Poniatowski, E. Lima, V. Hugo Lara, P. Castillo, H. Vázquez, V. Hugo Uc, S. Páez, S. Menéndez Castro, K. Mahé Lugo Romera, P. Bosch, C. Solis</i>	
CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE PIGMENTOS Y SOPORTES EN PINTURAS MURALES: CASO MAYAPÁN, YUCATÁN	21
<i>Y. Silva-Velázquez, Carlos A. Peraza Lope, J. Pablo Bautista Mosqueira y J. Arenas-Alatorre</i>	
THE PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERIZATION OF CAVE PAINTINGS OF BAJA CALIFORNIA	45
<i>Benjamín Valdez, Juan Cobo, Michael Schorr, Leonel Cota and Fernando Oviedo</i>	
ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL DE DOS MURALES PREHISPÁNICOS DE LA ZONA ARQUEOLÓGICA DE CHOLULA, PUEBLA, MÉXICO	55
<i>M. D. Iturbe Castillo, D. Tenorio, L. Carapia, M. Cruz Sánchez y E. Avila</i>	
RECOVERY OF THE KNOWLEDGE IN SCIENCE	67
AND TECHNOLOGY OF THE MILLENNIAL MEXICO <i>Xim Bokhimi</i>	
PROCESAMIENTO DIGITAL DE LAS IMÁGENES DEL MURAL DE “LOS BEBEDORES” DE LA ZONA ARQUEOLÓGICA DE CHOLULA, PUEBLA, MÉXICO	79
<i>Y. Molina Hernández, M. I. Martín Ortiz y M. D. Iturbe Castillo</i>	
FRX PORTÁTIL Y PIXE COMO TÉCNICAS COMPLEMENTARIAS PARA EL ANÁLISIS DE LIBROS ANTIGUOS: ESTUDIO DE GUARDAS Y CANTOS DECORADOS	91
<i>Lucía Torner Morales, José Luis Ruvalcaba Sil y Carolusa González Tirado</i>	
WESTERN EUROPEAN INFLUENCES ON POST-BYZANTINE PANEL PAINTING TECHNIQUE THROUGH BINDING MEDIA IDENTIFICATION	105
<i>Eleni Kouloumpi, Graham Lawson, Bill Pavlidis</i>	
ESTUDIO FÍSICO-QUÍMICO DE CERÁMICA DEL PRECLÁSICO DE CUICUILCO “C”, MÉXICO. METODOLOGÍA PARA DEFINIR PROCEDENCIA DE MATERIA PRIMA	123
<i>Alejandra Badillo Sánchez, M. A. Pérez Campa, S. Sánchez Pérez, G. Jiménez Delgado, M. Aguilar Franco, C. Zorrilla Cangas y J. A. Arenas Alatorre</i>	

LA CURVA TERMOLUMINISCENTE COMO PARÁMETRO PARA COMPARAR CERÁMICA ARQUEOLÓGICA	143
<i>I. R. Domínguez Rodríguez, G. A. Ramírez Castilla, P.R. González Martínez, G. Martínez Cornejo, D. Mendoza Anaya</i>	
ANÁLISIS DE MOSAICOS DE PIEDRA VERDE INCRUSTADOS EN DOS CRÁNEOS HUMANOS A TRAVÉS DE SUS HUELLAS DE MANUFACTURA	161
<i>Emiliano Ricardo Melgar Tísoc, Pablo Bautista M.</i>	
CRÁNEOS HUMANOS CON TESELAS DE TURQUESA: ¿ORIGEN PREHISPÁNICO O RÉPLICAS?	177
<i>Y. Silva-Velázquez, Ma. Teresa Castillo Mangas, J. Pablo Bautista Mosqueira, y J. Arenas-Alatorre</i>	
LA MICROSCOPIA ELECTRÓNICA COMO UNA HERRAMIENTA EN LA AUTENTIFICACIÓN DE MATERIALES DE CONCHA	189
<i>Adrián Velázquez Castro</i>	
LA ESPECTROSCOPIA INFRARROJA EN EL ESTUDIO DE LA CRISTALINIDAD DEL HUESO AFECTADO TÉRMICAMENTE	203
<i>C. Medina, V. Tiesler, J. A. Azamar, J. J. Alvarado Gil y P. Quintana</i>	
EL COPAL DE LAS OFRENDAS DE CHICHÉN ITZÁ Y DEL TEMPLO MAYOR DE TENOCHTITLÁN	215
<i>A. Montúfar López, C. E. Gutiérrez Wing, A. Torres Montúfar y D. Mendoza Anaya</i>	
TESTIGOS DE METAL	225
<i>F. Franco Velázquez, Luis A. Torres Montes y D. Krasnopolsky de Grinberg</i>	
LA IDENTIFICACIÓN DE MATERIALES ARCILLOSOS Y PÉTREOS UTILIZADOS EN LA MANUFACTURA DEL FRISO MODELADO EN ESTUCO DE LA SUBII-C1 DE CALAKMUL, A TRAVÉS DE ANÁLISIS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X	237
<i>Claudia García Solís, Patricia Quintana, Francisco Bautista-Zúñiga</i>	
CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE FACHADAS DE IGNIMBRITA EXTERIORES DE MONUMENTOS HISTÓRICO-ARQUITECTÓNICOS DEL CENTRO DE MORELIA	253
<i>E. Alonso, W. Martínez, J. C. Rubio, F. Velasco, L. Martínez y M. Ávalos</i>	
GC/MS EN EL ESTUDIO DEL PROCESO DE DETERIORO DE MONUMENTOS HISTÓRICOS: CARACTERIZACIÓN DE LA COSTRA NEGRA PRESENTE EN LA CATEDRAL DE SEVILLA	265
<i>J. Reyes, B. Hermosín, C. Sáiz-Jiménez</i>	

NUEVAS INVESTIGACIONES SOBRE EL AZUL MAYA

Manuel Sánchez del Río^{1*}, Constantino Reyes-Valerio²,
Michel Picquart¹, Emmanuel Haro-Poniatowski¹,
Enrique Lima¹, Víctor Hugo Lara¹, Patricia Castillo¹,
Humberto Vázquez¹, Víctor Hugo Uc¹, Sandra Páez³,
Sonia Menéndez Castro³, Karen Mahé Lugo Romera³,
Pedro Bosch⁴, Corina Solis⁵

RESUMEN

El azul maya es un pigmento excepcional. Su invención ha sido asociada con los mayas entre los siglos VII-VIII o antes y ha sido extensamente usado por prácticamente todos los pueblos mesoamericanos. También ha sido usado en el primer siglo de la época colonial en México (s. XVI), y hay evidencia de su uso posterior en Cuba. El azul maya está ligado desde su redescubrimiento a muchas incógnitas, tanto desde el punto de vista químico, como histórico-arqueológico; origen, fabricación, fechado y causas de su extinción. En este trabajo se exponen algunos resultados obtenidos en el estudio del azul maya en dos direcciones. Primero, la caracterización de muestras arqueológicas por distintas técnicas, con el objetivo de conocer su composición y tratar de obtener información sobre la tecnología de fabricación y el origen de los materiales. También es importante conocer los pros y contras de cada técnica con vistas a una identificación simple y no-destructiva del pigmento. Una segunda dirección apunta al entendimiento de la naturaleza del enlace químico entre la arcilla palygorskita y el colorante índigo, tanto desde el punto de vista estructural (dónde se localizan los átomos) como funcional (cuales son los grupos químicos que interaccionan). Como podrá apreciarse, son problemas difíciles en los que todavía queda mucho por decir.

ABSTRACT

Maya blue is a marvelous pigment with extraordinary properties. It was invented by the Maya around VII-VIII century and it was used by many Mesoamerican peoples in prehispanic times. It was also used during the first period of the conquest for the decoration of convents and churches, and there is an evidence of its use in Colonial Cuba. The mysteries and problems concerning Maya blue are far from being solved. The chemical reasons of the unusual stability of this palygorskite-indigo complex, and the unsolved enigmas of the origin, fabrication, dating, utilization and extinction of this pigment drove us to start a multidisciplinary research program for trying to find some answers to these questions. We present results and discussion on the study of this pigment in two directions. From the study of archaeological samples with different techniques, we tried to get information on the composition,

¹ Universidad Autónoma Metropolitana, Iztapalapa, México DF.

² Instituto Nacional de Antropología e Historia, México DF.

³ Gabinete de Arqueología, Oficina del Historiador de la Ciudad, La Habana, Cuba.

⁴ Instituto de Investigación en Materiales, UNAM, México DF.

⁵ Instituto de Física, UNAM, México DF.

* e-mail: srio@estf.fr

fabrication technology and provenance of the materials. It is also important to evaluate the advantages and inconvenients of each technique for a non-destructive identification of the Maya blue pigment. A second direction points to the study of the chemical bonds between the palygorskite clay and indigo colorant. Both the structural point of view (how the indigo is inserted in the clay matrix) and functional point of view (which chemical groups are interacting) are discussed. It is concluded that there is a long road to do in this direction.

INTRODUCCIÓN

El azul maya fue redescubierto por Merwin cuando estudiaba pinturas murales del Templo de los Guerreros en Chichén Itzá [1]. Se verificó que se trataba de un pigmento desconocido de extraordinaria resistencia química, por lo que se pensó que se trataba de algún mineral desconocido. Se encontró por difracción de rayos X que contenía el mineral palygorskita (entonces llamado atapulgita, nombre todavía en uso para aplicaciones industriales). Sin embargo, la palygorskita es una arcilla blanca llamada *sak lu'um* (tierra blanca) en Maya, lo cual no explica la coloración. Se pensó que podría tratarse de otro mineral azul de la familia de la palygorskita, pero su búsqueda resultó infructuosa. A finales de los 50, Shepard [2,3] sugirió la posible presencia de un colorante orgánico como origen del color, dado que el azul maya no resiste la calcinación. Ya en los 60, Van Olphen [4] propuso que el azul maya estaba hecho de palygorskita e índigo. Mezcló varias arcillas con índigo, y obtuvo pigmentos estables (es decir, que no se decoloran con ácidos concentrados) en el caso de mezclar arcillas de naturaleza fibrosa con estructura de canales (palygorskita y sepiolita) con índigo, luego de calentar. Debido a que arcillas laminares no producían pigmentos estables sugirió que la estructura de canales era fundamental para la estabilización. Hizo notar la importancia del calentamiento y la influencia del tamaño de las partículas, y afirmó que el índigo no penetraba en los canales por falta de espacio. El fue el primero en preguntarse sobre el mecanismo químico de interacción arcilla-índigo, y este misterio no está aún resuelto cuarenta años después. Kebler *et al.* [5], de forma independiente a Van Olphen, sintetizaron y caracterizaron varias muestras de azul maya con distintas técnicas, y sus resultados van de acuerdo con los de Van Olphen, excepto en la propuesta de cómo se localiza el índigo en la arcilla: sugirieron que el índigo penetra en los nanotúneles de la arcilla reemplazando el agua zeolítica, que es expulsada en el proceso de calentamiento. Otros trabajos en los años 70 identificaron depósitos de palygorskita en la península de Yucatán, que probablemente fueron usados por los mayas para fabricar el pigmento [6,7]. Alberto Tagle [8] demostró la presencia de un equivalente químico al azul maya en pintura colonial de La Habana.

En las décadas de los 80 y 90 se trató de obtener el azul maya con métodos al alcance de las tecnologías prehispánicas. Reyes-Valerio [9], basado en estudios de documentos históricos, reprodujo exitosamente un método para fabricar azul maya. Recientemente se ha reavivado la discusión de si el índigo penetra en los canales, como sugirieron Kleber *et al.*, o sólo los taponan, como indicó Van Olphen. A favor de la primera hipótesis están los trabajos estructurales de Chiari *et al.* [10] soportados por modelos computacionales [11,12]. A favor de la segunda hipótesis está el completo trabajo de Hubbard *et al.* [13]. Otra hipótesis estructural consiste en explicar el color azul por la presencia de nanopartículas de hierro provenientes de la planta añil (fuente del índigo) y la formación de superestructuras en el azul maya que no se encuentran en la arcilla bruta [14]. La idea de las nanopartículas metálicas, en particular de Fe, como origen de la coloración del azul maya ha sido rechazada por varios autores [10,12,13,15] que demuestran que el origen del color azul es el índigo. Esto lo sugiere también el hecho de que es posible preparar azul maya con índigo sintético, que no contenga hierro. Otro trabajo propone la presencia de goetita en el azul maya [16]. Nuevos análisis sobre azul maya arqueológico y sintético sugieren que el hierro en el azul maya sustituye

iones de Mg y/o Al en la capa octaédrica de la paligorskita [17], lo cual sucede en todas las paligorskitas naturales.

También se ha estudiado la resistencia a los ácidos de pigmentos fabricados usando los distintos métodos propuestos en literatura [18]. Se encontró que los pigmentos paligorskita-índigo se hacen resistentes a los ácidos al calentarlos a sólo 80-90 °C, de acuerdo con el trabajo de Reyes-Valerio [9]. Esta temperatura está por debajo de la necesaria para eliminar el agua zeolítica, que está sobre los 130 °C. Hacen falta más estudios térmicos para discernir cuánta agua es necesario eliminar para obtener la fijación del índigo. En efecto, los pigmentos sepiolita-índigo se comportan de forma muy diferente ante los ácidos que los pigmentos paligorskita-índigo. Por una parte, es posible obtener pigmentos relativamente estables (que resistan ácidos durante unos minutos) de sepiolita-índigo sin necesidad de calentar. Por otro lado, todos los pigmentos de sepiolita (calentados o no) se decoloran, y la matriz arcillosa se destruye al meterlos en ácido durante algunas horas a temperatura ambiente. Esto no sucede con los pigmentos de paligorskita, que necesitan largos tratamientos (~24 h) en caliente (90 °C) para deteriorarlos, y más de un día en ebullición para destruirlos completamente. En consecuencia, si se admite, como parece ser consenso generalizado, que el *azul maya* es un pigmento resistente a los ácidos, se debe definir azul maya como mezcla calentada de paligorskita e índigo, y los pigmentos de sepiolita deben descartarse de la terminología *azul maya*.

Es pues bien aceptado por todos los autores que el azul maya es un pigmento resistente a químicos y biodegradación, compuesto por una mezcla de paligorskita con índigo, que es necesario calentar para estabilizarla ante los ácidos. Durante este calentamiento se favorece una interacción entre el índigo y la arcilla, como se demuestra por espectroscopia óptica [15]. La estructura de canales de la paligorskita tiene mucho que ver en la resistencia del pigmento. Parece que es necesario eliminar algo de agua zeolítica para propiciar esta interacción. Tanto los aspectos químicos de esta interacción (qué parte de la arcilla interacciona con qué parte del índigo), como estructurales (dónde se posiciona el índigo respecto a los canales), y el porqué de la extremada resistencia de este compuesto son todavía temas abiertos al debate científico.

Técnicas para la identificación del azul maya

Se han utilizado muchas técnicas para el estudio de pigmentos arqueológicos en relación con la identificación y estudio del azul maya. Cada una tiene sus ventajas e inconvenientes, y todas son útiles y complementarias. Se discute aquí la posibilidad de usar estas técnicas para identificar el pigmento en muestras arqueológicas. Se pretende que esta identificación dé una prueba irrefutable de la presencia del azul maya (es decir, identifique de forma irrevocable sus ingredientes, paligorskita e índigo), y que, evidentemente, sea no destructiva (o lo menos destructiva posible).

La técnica tradicional para determinar si es azul maya, es su resistencia ante agentes químicos, sobre todo ácidos. Si la muestra resiste al ataque, es azul maya. Evidentemente es un método muy destructivo que sólo puede aplicarse a materiales de pedacería sin valor artístico, que puedan ser sacrificados. Muchos autores se basan en verificar la resistencia del pigmento ante un tipo de ácido durante unos minutos. Gettens [19] propone unas pruebas más completas, con varios ácidos, de larga duración e incluso en caliente. Estas pruebas han sido usadas por otros autores [20]. De las conclusiones del trabajo [18] podemos sugerir para estas pruebas: i) úsese HNO₃, de preferencia sobre HCl o H₂SO₄, ya que decolora más el índigo, y ii) téngase la muestra al menos una hora y media sumergida en ácido concentrado (del que se obtiene comercialmente, sin diluir).

Los análisis químicos no son muy útiles para identificar el azul maya, ya que requieren gran cantidad de muestra, son destructivos, y la identificación de la paligorskita puede confundirse con otras arcillas.

Se han usado extensamente métodos de identificación de elementos por emisión de rayos X (líneas características) en el caso de pigmentos, sea basados en Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) [21], o Emisión de Rayos X Inducida por Protones (PIXE) [22]. Sin embargo, la identificación no-ambigua de la paligorskita es difícil porque puede confundirse con cualquier otro filosilicato, y el índigo es muy difícil de identificar por estas técnicas, dado al bajo número atómico de sus componentes.

La difracción de Rayos X (DRX) es la técnica ideal para detectar la paligorskita en el azul maya. Sin embargo no “ve” el índigo, ya que el índigo no está en forma cristalina. Esta técnica requiere un equipo experimental muy sensible y muy bien alineado para obtener difractogramas directamente sobre la muestra con pigmento. Raspar el pigmento puede facilitar el experimento, pero se mezcla el pigmento con restos del soporte, además de ser destructivo. Se ha sugerido también el atacar con ácidos la muestra, para disolver la calcita y ser más sensible a la paligorskita. Otro problema es que la fase de la paligorskita aparece mezclada con otras fases (calcita, otros pigmentos, etc.) sobre todo porque la superficie estudiada es a menudo grande, y la identificación de la paligorskita sin ambigüedad no es evidente a veces. El uso de microhaces con radiación de sincrotrón permite una selectividad espacial que no es posible con aparatos convencionales. Usando esta técnica se ha detectado la paligorskita en el verde de Bonampak [23].

La microscopía electrónica de barrido (MEB) es una técnica muy útil para el estudio de pigmentos, y ha sido ampliamente utilizada en México para estudiar pigmentos prehispánicos. La paligorskita presenta al MEB una estructura fibrosa fácilmente identificable. Es por lo tanto una técnica muy buena para descartar la presencia de azul maya si las muestras azules no presentan estructura fibrosa. Si la muestra presenta estructura fibrosa, es altamente probable que se trate de azul maya, aunque no sea posible identificar el índigo, ni discernir si se trata de paligorskita o de sepiolita, que igualmente presenta estructura fibrosa.

Otras espectroscopias se han usado para el estudio del azul maya. Estudios de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) [11,13] se han efectuado sobre muestras sintéticas para tratar de elucidar la interacción arcilla-índigo, pero no es válida para identificar muestras arqueológicas, entre otras cosas porque se requiere bastante cantidad de material. La espectroscopia óptica también se ha usado con el mismo fin [15], pero tampoco es suficiente para la identificación.

La espectroscopia infrarroja (FTIR) se ha utilizado para identificar el índigo en el azul maya [5], usando las bandas en la zona 1290-1485 cm^{-1} que corresponden a las vibraciones $\nu(\text{C}-\text{C})$, $\delta(\text{C}-\text{H})$ y $\delta(\text{N}-\text{H})$ del índigo. Esta técnica puede usarse también para identificar las arcillas, mirando a las zonas de alto número de onda (3000-4000 cm^{-1}), correspondiendo a las vibraciones de los cationes octaédricos (Mg, Al, Fe) con los grupos OH ó H_2O [24]. La posición exacta de los picos y sus intensidades relativas varía de una arcilla a otra, pero una banda estrecha a 3613 cm^{-1} es característica de la paligorskita. Esta banda puede apreciarse en la *Figura 1* para muestras arqueológicas y sintéticas. Algunos picos del índigo o de la arcilla pueden alterarse en el azul maya debido a la interacción índigo-paligorskita, y pueden servir para ahondar en la naturaleza de esta interacción. Sin embargo, muchos picos del índigo caen en zona de alta absorción por la paligorskita, lo que impide su estudio. El efecto de esta interferencia y sobreposición de picos de la paligorskita e índigo no se presenta en espectroscopia RAMAN: los picos de la paligorskita desaparecen si se ilumina la muestra con un láser de longitud de onda en el intervalo de 500 a 600 nm, debido a una alta fluorescencia. Witke *et al.* [25] encontraron diferencias importantes entre el espectro RAMAN del índigo y el del azul maya, que asignaron a una posible pérdida de planaridad de la molécula de índigo cuando interacciona con la arcilla. Nuestros resultados [26] muestran que estas

diferencias no son específicas del azul maya, ya que diferencias similares se obtienen con muestras índigo-paligorskita no calentada (es decir, no estable ante los ácidos) y con mezclas de índigo con otras arcillas, como sepiolita o montmorillonita. Con lo cual, esta técnica sirve para identificar el índigo en el azul maya, pero no el pigmento azul maya en sí, ya que su espectro RAMAN puede confundirse con el del índigo mezclado con otra arcilla.

Esta discusión muestra que solamente la espectroscopia infrarroja es capaz de identificar simultáneamente los dos ingredientes del azul maya. Las otras técnicas dan información complementaria, pero ninguna sola basta para una identificación sin ambigüedad del azul maya.

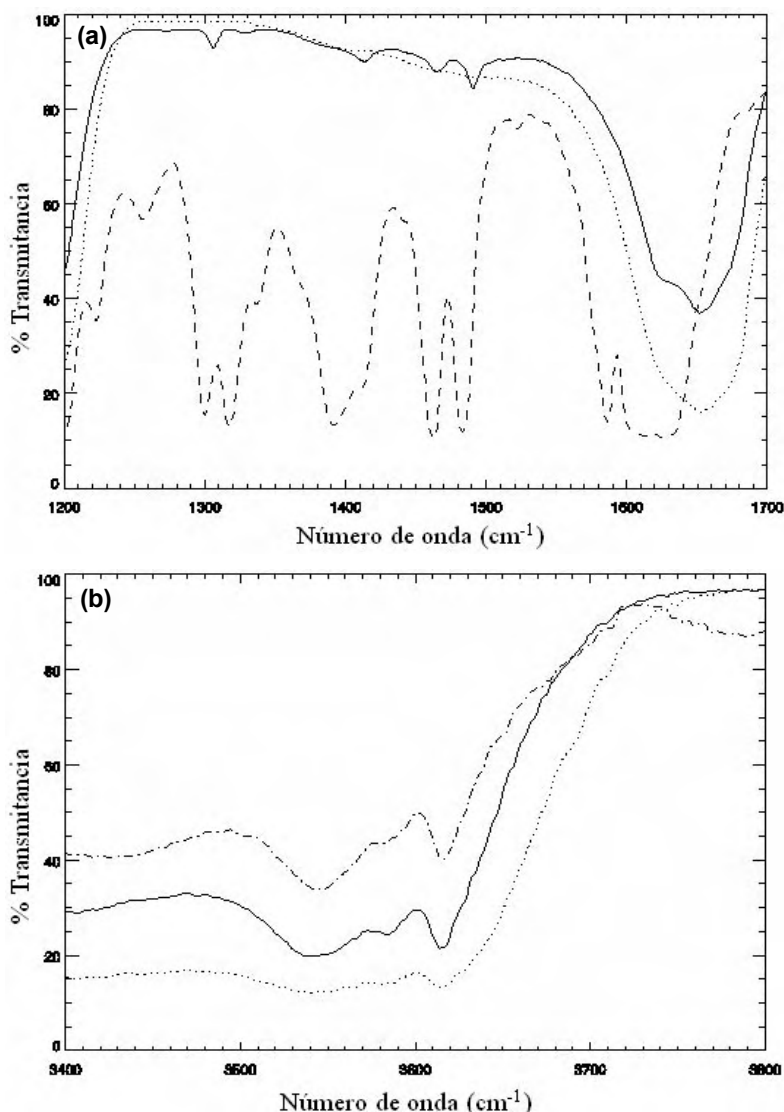


Figura 1. (a) Espectros FTIR del índigo (línea discontinua), paligorskita (línea puntillada) y azul maya (línea continua) en la zona donde se aprecian las bandas del índigo detectables en el azul maya. (b) se muestra la región donde se encuentra la banda de la paligorskita a 3613cm^{-1} : en línea puntillada está el espectro de la paligorskita, en línea continua el del azul maya sintetizado por nosotros, y en línea discontinua el de una muestra arqueológica de azul maya de un mural de Cacaxtla.

Resultados del análisis de muestras cubanas

En este apartado se presenta la aplicación de tres técnicas discutidas anteriormente (MEB, FTIR y DRX) para el estudio de cuatro muestras de pintura mural azul provenientes de casas de La Habana Vieja: Casa Pedroso (muestras S1 y S2), Casa del Marqués de Pedro Ameno (S3) y Casa del Comendador (S4). El objetivo del estudio es confirmar o no la presencia de azul maya en estas muestras, relacionándolo con el único trabajo publicado sobre el posible uso del azul maya en Cuba, fuera del área mesoamericana [8]. Los resultados de MEB muestran, claramente, ausencia de fibras en S1 y S2, y presencia de éstas en S3 y S4 (Fig. 2). Hay que hacer notar que en ciertos casos la estructura fibrosa de la paligorskita no está directamente sobre la superficie sino bajo una capa cristalina más o menos espesa. En particular, esto sucede cuando se trata de pintura mural “al fresco” en la que el pigmento se encuentra recubierto por una capa cristalina de calcita. Nuestros análisis no detectaron azul maya en las muestras de la Casa Pedroso. Las muestras de las otras dos casas probablemente sí contienen azul maya. Los resultados de FTIR van en la misma dirección, mostrando un pico en 3613 cm^{-1} asociado para las muestras S3 y S4, pero no se observa en S1 (Fig. 3).

Con DRX, midiendo directamente sobre la muestra de pintura mural sin raspar ni atacar con ácidos, se obtuvieron difractogramas en que los picos de la paligorskita, sí existen, aunque están muy debilitados debido a la presencia de otras fases (Fig. 4).

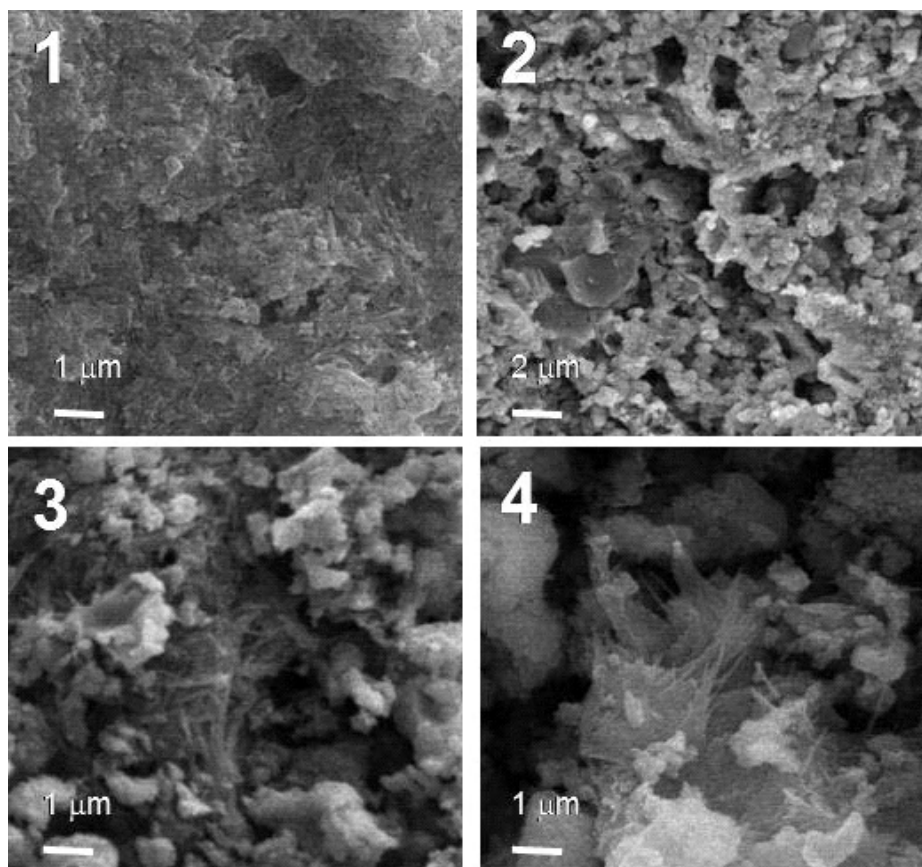


Figura 2. Imágenes de MEB para cuatro muestras de pintura mural cubanas. 1) S1 a diez mil aumentos. No se observan fibras. 2) S2 a cinco mil aumentos. No se observan fibras. 3) S3 a diez mil aumentos. Se observan fibras. 4) S4 a diez mil aumentos. Se observan fibras.

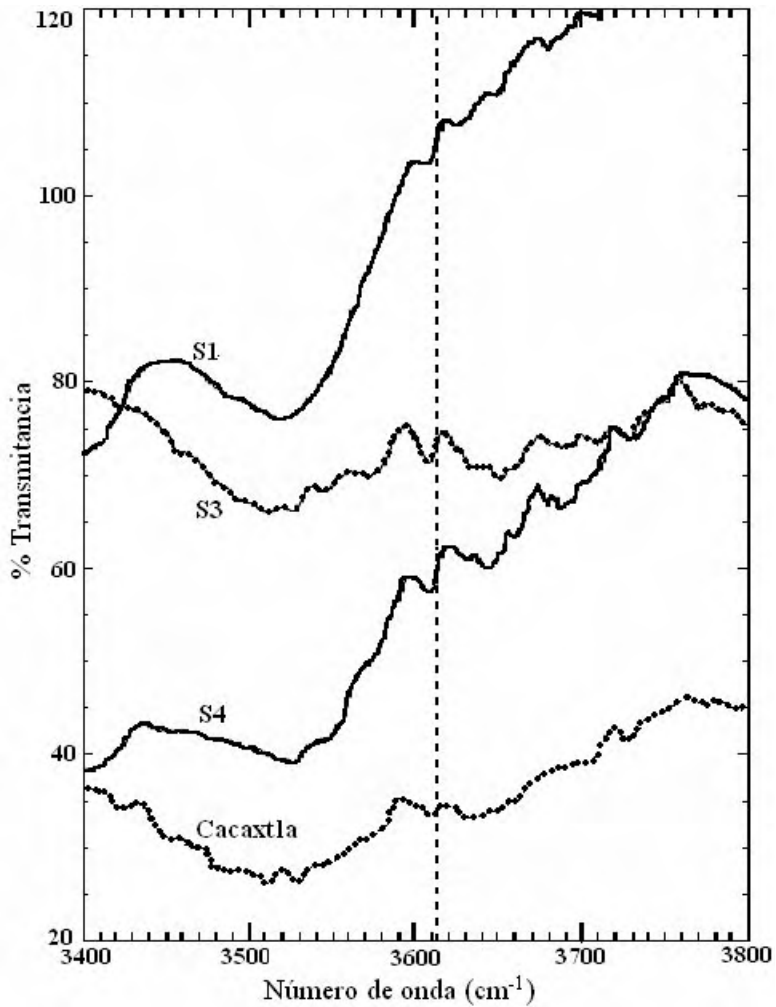


Figura 3 Espectros FTIR de la muestra de azul maya de Cacaxtla y de muestras de tres casas cubanas (S1, S3 y S4). Se observa una banda a 3613 cm^{-1} que corresponde a la paligorskita en S3 y S4, además de la muestra referencia de Cacaxtla, lo que confirma los resultados de MEB. Estos espectros están medidos directamente sobre las muestras arqueológicas (sin raspar; pulverizar o destruir), usando un dispositivo ATR (Attenuated Total Reflection).

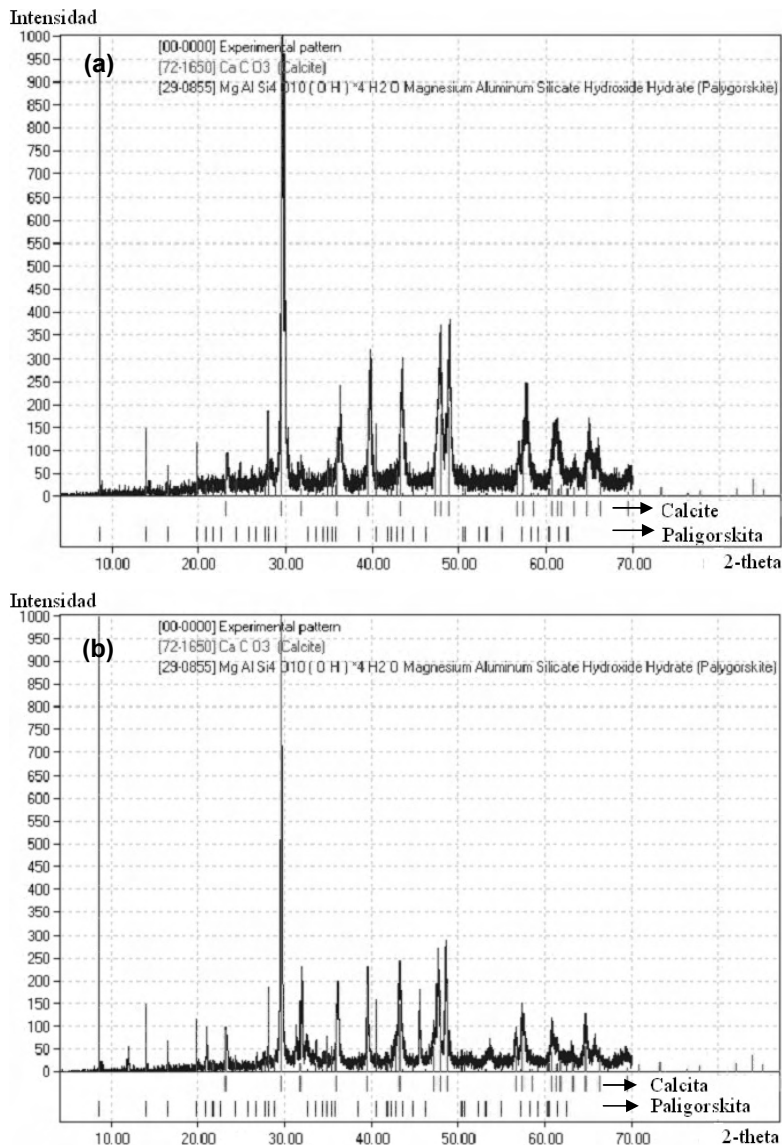


Figura 4. (a) Difractograma de la muestra referencia de Cacaxtla, junto con posiciones e intensidades de los picos de la calcita y la paligorskita. (b) ídem para la muestra cubana S2, donde hay calcita, y algún compuesto más no identificado; la señal de la paligorskita se encuentra dentro del ruido del difractograma.

Hacia un modelo sobre la química de azul maya

El estudio de la química del azul maya es importante no solamente desde el punto de vista histórico o arqueológico sino también desde el área de la química de nuevos materiales que contienen derivados orgánicos sobre sustratos inorgánicos (arcillas o materiales microporosos). El azul maya es un complejo organoarcilloso en el que las propiedades del índigo cambian debido a su fijación sobre la arcilla, tanto en la reactividad química (resistencia a los ácidos) como en la coloración (típico azul turquesa del azul maya). El entender bien el porqué de estos cambios ayudaría al diseño de nuevos materiales, y la posibilidad de usar

otros colorantes y productos orgánicos sobre otros sustratos (arcillas o zeolitas, por ejemplo). Hemos comprobado que pigmentos estables se pueden conseguir cambiando el índigo por otros indigoderivados, como el thioíndigo, 6,6'-dibromoíndigo, e índigo deuterado. Casi todos los autores están de acuerdo en que existe una interacción o reacción entre el índigo y la arcilla. Algunos mantienen la interacción entre los grupos carbonil (C=O) y amino (NH) del índigo con grupos silanol de la arcilla [13] y/o agua estructural de la arcilla [11], o entre el carbonil y el agua estructural de la arcilla [10], o incluso entre el carbonil y la capa octaédrica de la arcilla [12]. Reinen *et al.* [15] dieron pruebas por espectroscopia UV-VIS de que existe un proceso de interacción entre el índigo y la arcilla activado por el calentamiento. Sin embargo, se han reportado pigmentos de sepiolita-índigo resistentes durante minutos a los ácidos, sin necesidad de calentar [13,18]. Además, la resistencia del pigmento paligorskita-índigo es excepcional [18], y habría que explicar por qué la estabilidad no es tanta en sepiolita-índigo y no existe en montmorillonita-índigo, por ejemplo, cuando se ha visto por RAMAN que hay una cierta interacción, como en el azul maya [26]. Es más, la porosidad de la paligorskita se reduce cuando se forma el azul maya, por lo que los túneles se llenan o se taponan. El porqué de esas diferencias entre el comportamiento entre pigmentos de paligorskita y sepiolita está aún por dilucidarse. Nuevos estudios más precisos que los ya reportados con espectroscopias FTIR, RMN, microporosidad, análisis térmicos, así como difracción de rayos X o neutrones darán sin duda, en los próximos años, mucha más luz sobre el azul maya.

Agradecimientos

Es un placer agradecer a Annik Vivier su constante estímulo y ayuda para el desarrollo de este proyecto. Gracias también a Mercedes Suárez, Emilia García-Romero, Pauline Martinetto y Eric Dooryhée por su participación en trabajos sobre la paligorskita y azul maya aquí mencionados. Se agradece el uso de las instalaciones de la división CBI de la UAM Iztapalapa, en particular el equipo FTIR del laboratorio de docencia de química.

REFERENCIAS

- [1] H.E. Merwin. "*Temple of the Warriors at Chichen-Itza, Yucatan*". E.H. Morris, J. Charlot, and A.A. Morris, Editors. Carnegie Institution of Washington: Washington, D.C. (1931), 355-356.
- [2] A.O. Shepard, H.B. Gottlieb. "*Maya blue: alternative hypothesis*". Notes from a ceramic laboratory, Carnegie Institution of Washington, (1962), Washington D.C.
- [3] A.O. Shepard. "*Maya Blue: Alternative Hypothesis*". *American Antiquity* **27** (1962), 565-566.
- [4] H. Van Olphen. "*Maya Blue: A Clay Mineral-Organic Pigment?*". *Science* **154** (1966), 645-646.
- [5] R. Kleber, R. Masschelein-Kleiner, J. Thissen. "*Étude et Identification du Blue Maya*". *Studies in Conservation* **12** (1967), 41-56.
- [6] D. E. Arnold. "*Sakalum in Maya Culture and its Possible Relation to Maya Blue*". 1967, University of Illinois, Department of Anthropology Research Reports: Urbana, Illinois. p. 53.
- [7] D.E. Arnold, B.F. Bohor "*Attapulgitte and Maya Blue: an Ancient Mine comes to Light*". *Archaeology* **28** (1975), 23-29.
- [8] A.A. Tagle, H. Paschinger, H. Richard, G. Infante. "*Maya Blue: Its Presence in Cuban Colonial Wall Paintings*". *Studies in Conservation* **35** (1990), 156-159.
- [9] C. Reyes-Valerio. "*De Bonampak al Templo Mayor. El Azul Maya en Mesoamerica*". Colección America Nuestra. Vol. 40. Mexico D. F.: siglo XXI editores. 1993,157.

- [10] G. Chiari, R. Giustetto, G. Ricchiardi. "Crystal Structure Refinements of Paligorskite and Maya Blue from Molecular Modelling and Powder Synchrotron Diffraction". *European Journal of Mineralogy* **15** (2003), 21-33.
- [11] R. Giustetto, F.X. Llabres i Xamena, G. Ricchiardi, S. Bordiga, A. Damin, R. Gobetto, M.R. Chierotti. "Maya Blue: A Computational and Spectroscopic Study". *J. Phys. Chem. B* **109** (41) (2005), 19360-19368.
- [12] E. Fois, A. Gamba, A. Tilocca. "On the Unusual Stability of Maya Blue Paint: Molecular Dynamics Simulations". *Microporous and Mesoporous Materials* **57** (2003), 263-272.
- [13] B. Hubbard, W. Kuang, A. Moser, G.A. Facey, C. Detellier. "Structural Study of Maya Blue: Textural, Thermal and Solid State Multinuclear Magnetic Resonance Characterization of the Paligorskite-Indigo and Sepiolite-Indigo Adducts". *Clays minerals* **51** (2003), 318-326.
- [14] M. José-Yacamán, L. Rendón, J. Arenas, M.C. Serra Puche. "Maya Blue Paint: an Ancient Nanostructured Material". *Science* **273**, 223-225 (1996).
- [15] D. Reinen, P. Köhl, C. Müller. "The Nature of the Colour Centres in Maya Blue - the Incorporation of Organic Pigment Molecules into the Paligorskite Lattice". *Z. Anorg. Allg. Chem.* **630** (2004), 97-103.
- [16] L.A. Polette, G. Meitzner, M. José-Yacamán, R.R. Chianelli. "Maya Blue: Application of XAS and HRTEM to Materials Science in Art and Archaeology". *Microchemical Journal* **71** (2002), 167-174.
- [17] M. Sanchez del Rio, A. Sodo, S. Eeckhout, T. Neisius, P. Martinetto, E. Dooryhée, C. Reyes-Valerio. "Fe K-edge XANES of Maya Blue Pigment". *Nucl. Instrum. Methods B* **238**, 50-54 (2005).
- [18] M. Sanchez del Rio, P. Martinetto, C. Reyes-Valerio, E. Dooryhée, M. Suárez. "Synthesis and Acid-Resistance of the Maya Blue Pigment". *Archaeometry* **48** (2006), 115-130.
- [19] R.J. Gettens. "Maya Blue; an Unsolved Problem in Ancient Pigments". *American Antiquity* **7** (1962), 557-564.
- [20] E.R. Littmann. "Maya Blue - Further Perspectives and the Possible Use of Indigo as the Colorant". *American Antiquity* **45** (1980), 87-100.
- [21] M. Ortega-Avilés, C.M. San-Germán, D. Mendoza-Anaya, D. Morales, M. José-Yacamán. "Characterization of Mural Paintings from Cacaxtla". *Journal of Materials Science* **36** (2001), 2227-2236.
- [22] M. Sánchez del Río, P. Martinetto, A. Somogyi, C. Reyes-Valerio, E. Dooryhée, N. Peltier, L. Alianelli, B. Moignard, L. Pichon, T. Calligaro, J.-C. Dran. "Microanalysis Study of Archaeological Mural Samples Containing Maya Blue Pigments". *Spectrochimica Acta B* **59** (2004), 1619-1625.
- [23] P. Martinetto, M. Sánchez del Río, E. Dooryhée, L. Alianelli, C. Reyes-Valerio, A. Somogyi, ESRF experimental report (2004): http://ftp.esrf.fr/pub/UserReports/28638_A.pdf.
- [24] R.L. Frost, O.B. Locos, H. Ruan, J.T. Kloprogge. "Near-Infrared and Mid-Infrared Spectroscopy Study of Sepiolites and Paligorskites". *Vibrational Spectroscopy* **27** (2001), 1-13.
- [25] K. Witke, K.-W. Brzezinka, I. Lamprecht. "Is the Indigo Molecule Perturbed in Planarity by Matrices?". *Journal of Molecular Structure* **661-662** (2003), 235-238.
- [26] M. Sanchez del Rio, M. Picquart, E. Haro-Poniatowski, E. van Elslande, V.H. Uc, J. Raman Spectrosc., Oct. 2006 (proceedings of the 3rd International Conference on the Application of Raman Spectroscopy in Art and Archaeology, Paris Aug 31-Sept 2-2005).