

UNIVERSIDAD DE COSTA RICA
SISTEMA DE ESTUDIOS DE POSGRADO

ANÁLISIS FÍSICOQUÍMICO NO INVASIVO DE COLGANTES HACHOIDES DE PIEDRAS
VERDES DE LAS COLECCIONES ARQUEOLÓGICAS DEL MUSEO NACIONAL DE
COSTA RICA Y DEL MUSEO DEL JADE Y DE LA CULTURA PRECOLOMBINA

Tesis sometida a la consideración de la Comisión del Programa de Estudios de Posgrado
en Química para optar por el grado y título de Maestría Académica en Química

CAMILA HERNÁNDEZ MURILLO

Ciudad Universitaria Rodrigo Facio, Costa Rica

2021

Dedicatoria

Dedicado a mis padres por su apoyo constante y por introducirme con tanto cariño a la arqueología y antropología.

Agradecimientos

Gracias al Instituto Nacional de Seguros (INS), desde su dependencia el Museo del Jade y de la Cultura Precolombina, por permitir acceso a su colección y otorgar una pasantía que promovió el desarrollo de este proyecto. Dentro del personal del museo me gustaría agradecer especialmente a los arqueólogos Sergio García, Virginia Novoa y a la técnica de colecciones Lilliam Barrientos.

Agradezco también el apoyo brindado por los departamentos de Historia Natural, Antropología e Historia y Gestión del Patrimonio del Museo Nacional de Costa Rica y a sus respectivos directores. Me gustaría agradecer en especial a los arqueólogos Mirna Rojas, Luis Sánchez, Felipe Solís, Juan Vicente Guerrero y Cleria Ruiz; además de la geóloga Ana Lucía Valerio.

Agradezco enormemente el apoyo incansable de mi directora de tesis, la Dra. Mavis Montero, quien me motivó desde un inicio a desarrollarme académicamente en este campo. Aprecio todas las oportunidades que me brindó para participar en proyectos interdisciplinarios, congresos, pasantías y demás, sin duda han sido todas experiencias muy enriquecedoras. Gracias por continuar trabajando con tanto entusiasmo por potenciar un mejor entendimiento y conservación del patrimonio cultural costarricense.

Por su orientación y apoyo durante el desarrollo de este trabajo, mis más sinceros agradecimientos a mis asesores, Dra. Patricia Fernández y Dr. Matthieu Ménager.

A los profesores Dr. Eduardo Libby y Dr. Roberto Urcuyo de la Escuela de Química por su asesoría en la metodología. A la Dra. Marcela Alfaro de la Escuela de Estadística por su

enorme apoyo para el análisis estadístico y la representación gráfica de los espectros FTIR. Al profesor Agustín Solano por su amable asesoría y por motivarme a continuar en este camino.

Así mismo, a la Dra. Silvia Salgado, profesora de la escuela de Antropología, por su retroalimentación y por la bibliografía compartida. A la arqueóloga Waka Kuboyama por el intercambio de información y trabajo en conjunto.

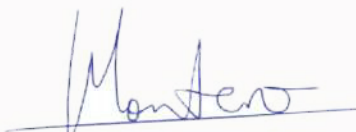
Por último, le agradezco a mi familia, amigos y compañeros todo el apoyo y motivación brindados.

A todos, muchas gracias.

Esta tesis fue aceptada por la Comisión de Estudios de Posgrado en Química de la Universidad de Costa Rica, como requisito parcial para optar por el grado y título de Maestría Académica en Química



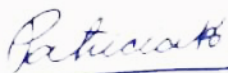
Dr. Agustín Solano Arguedas
**Representante del Decano
Sistema de Estudios de Posgrado**



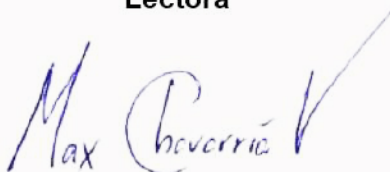
Dra. Mavis Montero Villalobos
Profesora guía



Dr. Matthieu Ménager
Lector



Dra. Patricia Fernández Esquivel
Lectora



Dr. Max Chavarría Vargas
Director del Programa de Posgrado en Química



Camila Hernández Murillo
Sustentante

Tabla de contenidos

DEDICATORIA	II
AGRADECIMIENTOS	III
HOJA DE APROBACIÓN	V
TABLA DE CONTENIDOS	VI
RESUMEN	VIII
LISTA DE CUADROS	X
LISTA DE FIGURAS	XI
LISTA DE ABREVIATURAS	XII
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 EL JADE, LAS PIEDRAS VERDES Y EL JADE SOCIAL	1
1.2. COLGANTES HACHOIDES DE PIEDRAS VERDES EN COSTA RICA	3
1.3. APLICACIÓN DE ESTUDIOS FISCOQUÍMICOS A PIEZAS ARQUEOLÓGICAS LÍTICAS	7
1.4. JUSTIFICACIÓN	15
1.5. OBJETIVOS	17
1.6. METODOLOGÍA	18
CAPÍTULO 2. EFECTOS DE LA RUGOSIDAD EN LA CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA	21
2.1. RESUMEN	21
CAPÍTULO 3. CARACTERIZACIÓN NO INVASIVA DE COLGANTES HACHOIDES DEL MUSEO DEL JADE Y DE LA CULTURA PRECOLOMBINA	49
3.1. RESUMEN	49

CAPÍTULO 4. CARACTERIZACIÓN NO INVASIVA DE COLGANTES HACHOIDES DEL MUSEO NACIONAL DE COSTA RICA	66
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	71
REFERENCIAS	73

Resumen

Las sociedades precolombinas de la actual Costa Rica formaron uno de los principales centros de producción de artefactos de jade y piedras verdes de Mesoamérica, los colgantes hachoides fabricados en el actual territorio de Costa Rica son representaciones únicas en la región y destacan por su singular diseño. A pesar de la importancia histórica y arqueológica de los colgantes hachoides de jade y piedras verdes, aún persisten ciertas incógnitas sobre las fuentes de materia prima, los materiales utilizados, las técnicas de elaboración, las rutas de comercio, entre otros. Este proyecto busca aportar información que permita esclarecer parte de estas interrogantes.

La investigación se enfoca en identificar los distintos tipos de geomateriales empleados en la elaboración de los colgantes hachoides de piedras verdes. Se emplearon colgantes resguardados dentro de las colecciones del Museo del Jade y de la Cultura Precolombina y del Museo Nacional de Costa Rica. Para asegurar la integridad de los artefactos, se emplearon técnicas espectroscópicas no destructivas como fluorescencia de rayos X, espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier y espectroscopia Raman.

La metodología propuesta se puso a prueba con un grupo de 45 muestras de jadeíta y minerales asociados extraídos del Valle del Río Motagua en Guatemala. Luego de pruebas estadísticas se identificó a la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier como la técnica ideal para estudiar la composición mineralógica de este tipo de muestras.

Posteriormente se analizaron 226 colgantes hachoides del Museo del Jade y de la Cultura Precolombina y 33 colgantes hachoides del Museo Nacional de Costa Rica. La información

fisicoquímica recolectada permitió identificar los minerales y aproximar el porcentaje de jadeíta de la muestra.

Posteriormente, se emplearon técnicas estadísticas multivariadas y de datos funcionales para estudiar la variabilidad de las propiedades fisicoquímicas entre las piezas. Adicionalmente se buscó establecer si existe una correlación entre el material empleado y los detalles estilísticos de los colgantes, no obstante, no se identificó ninguna asociación clara entre ambos aspectos.

Lista de cuadros

Tabla I: Información sobre algunos de los minerales del grupo de los silicatos más comúnmente empleados para la fabricación de colgantes hachoides.....2

Tabla II. Información sobre los sitios arqueológicos, resultados de la caracterización fisicoquímica y detalles estilísticos de los colgantes hachoides del Museo Nacional de Costa Rica68

Lista de figuras

Figura 1. Diagrama de los elementos decorativos de los colgantes hachoides, con ejemplo de los motivos antropomorfo, avimorfo, felino y quimera.	4
Figura 2. Clasificación de colgantes hachoides según cabeza, propuesto por Waka Kuboyama (2019).	7
Figura 3. Esquema resumen de la metodología empleada.	19
Figura 4. Número de colgantes hachoides según los minerales mayoritarios identificados en la muestra de 33 colgantes hachoides del MNCR.	66
Figura 5. Número de colgantes hachoides del MNCR según la composición mineralógica identificada, para cada uno de los motivos estilísticos: A) Simple, B) Antropomorfo, C) Avimorfo, D) Quimera.	67
Figura 6. Fotografías de algunos de los colgantes hachoides de “jade social” del Museo Nacional de Costa Rica.	68

Lista de abreviaturas

FDA: Análisis de datos funcionales

FTIR: Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier

FPCA: Análisis funcional de componentes principales

MFZ: Zona de la falla de Motagua

MNCR: Museo Nacional de Costa Rica

NIST: Instituto Nacional de Estándares y Tecnología de los Estados Unidos

PIXE: Emisión de rayos X inducida por partículas

PLSR: Regresión de mínimos cuadrados parciales

R_a: Rugosidad media aritmética

SEM-EDX: Microscopia electrónica de barrido con espectroscopia de rayos X con energía dispersiva

XRF: Fluorescencia de rayos X



UNIVERSIDAD DE
COSTA RICA

SEP Sistema de
Estudios de Posgrado

Autorización para digitalización y comunicación pública de Trabajos Finales de Graduación del Sistema de Estudios de Posgrado en el Repositorio Institucional de la Universidad de Costa Rica.

Yo, Camila Hernández Murillo, con cédula de identidad 115850283, en mi condición de autor del TFG titulado Análisis fisicoquímico no invasivo de colgantes hachoides de piedras verdes de las colecciones arqueológicas del Museo Nacional de Costa Rica y del Museo del Jade y de la Cultura Precolombina

Autorizo a la Universidad de Costa Rica para digitalizar y hacer divulgación pública de forma gratuita de dicho TFG a través del Repositorio Institucional u otro medio electrónico, para ser puesto a disposición del público según lo que establezca el Sistema de Estudios de Posgrado. SI NO *

*En caso de la negativa favor indicar el tiempo de restricción: _____ año (s).

Este Trabajo Final de Graduación será publicado en formato PDF, o en el formato que en el momento se establezca, de tal forma que el acceso al mismo sea libre, con el fin de permitir la consulta e impresión, pero no su modificación.

Manifiesto que mi Trabajo Final de Graduación fue debidamente subido al sistema digital Kerwá y su contenido corresponde al documento original que sirvió para la obtención de mi título, y que su información no infringe ni violenta ningún derecho a terceros. El TFG además cuenta con el visto bueno de mi Director (a) de Tesis o Tutor (a) y cumplió con lo establecido en la revisión del Formato por parte del Sistema de Estudios de Posgrado.

INFORMACIÓN DEL ESTUDIANTE:

Nombre Completo: Camila Hernández Murillo

Número de Carné: B23210 Número de cédula: 115850283

Correo Electrónico: cami.hermur@gmail.com

Fecha: 28 de junio del 2021 Número de teléfono: 88152543

Nombre del Director (a) de Tesis o Tutor (a): Dra. Mavis L. Montero Villalobo

FIRMA ESTUDIANTE

Nota: El presente documento constituye una declaración jurada, cuyos alcances aseguran a la Universidad, que su contenido sea tomado como cierto. Su importancia radica en que permite abreviar procedimientos administrativos, y al mismo tiempo genera una responsabilidad legal para que quien declare contrario a la verdad de lo que manifiesta, puede como consecuencia, enfrentar un proceso penal por delito de perjurio, tipificado en el artículo 318 de nuestro Código Penal. Lo anterior implica que el estudiante se vea forzado a realizar su mayor esfuerzo para que no sólo incluya información veraz en la Licencia de Publicación, sino que también realice diligentemente la gestión de subir el documento correcto en la plataforma digital Kerwá.

Capítulo 1. Introducción

1.1 El jade, las piedras verdes y el jade social

Desde el punto de vista geológico, el término “jade” se refiere estrictamente a los minerales jadeíta y nefrita, o a rocas compuestas mayoritariamente por alguno de estos dos minerales (Gendron et al., 2017). A simple vista ambos minerales pueden ser muy similares, no obstante, su composición química y clasificación geológica es diferente. La nefrita ($\text{Ca}_2(\text{Mg,Fe})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$) es un anfíbol de la solución sólida de la serie tremolita-actinolita; mientras que la jadeíta ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$) es un mineral del grupo de los piroxenos (Harlow & Sorensen, 2005).

Ambas variedades de jade son escasas a nivel global debido a las condiciones geológicas tan específicas que se requieren para su cristalización, no obstante, la nefrita es más abundante e históricamente menospreciada que la jadeíta (Harlow & Sorensen, 2005; Harlow, Sisson & Sorensen, 2011). A nivel mundial se han reportado solamente 12 grandes yacimientos de jadeíta, de estos el más cercano a Costa Rica está ubicado en el Valle del Río Motagua en Guatemala (Harlow & Sorensen, 2005).

Cabe resaltar que en Costa Rica y en Mesoamérica, el jade fue sólo una de las muchas rocas que se emplearon como materia prima para la manufactura de ornamentos líticos durante la época precolombina (Jaime-Riverón, 2010; Snarskis, 2003). Algunos de estos materiales tienen un aspecto y color muy similar al jade, generalmente se les llama “piedras verdes”. Adicionalmente, en el caso particular de Costa Rica, también se empezaron a utilizar en cantidades significativas otros tipos de rocas y minerales para fabricar ornamentos con tipologías análogas, pero con aspecto sumamente diferente en cuanto a

textura y coloración; a este conjunto de materiales se los conoce como jade social. Esta categoría incluye rocas y minerales de diversa apariencia, como albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), minerales del grupo de las serpentinas ($(\text{Mg,Fe})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), algunas variedades de cuarzo (SiO_2), rocas volcánicas y sedimentarias (Hauff,1983). En la tabla I se resume información sobre algunos de los silicatos empleados más comúnmente por las sociedades precolombinas de la actual Costa Rica para fabricar este diseño de colgantes.

Tabla I: Información sobre algunos de los minerales del grupo de los silicatos más comúnmente empleados para la fabricación de colgantes hachoides.

Grupo	Estructura de silicatos	Sub grupo	Mineral	Fórmula
Inosilicatos	Cadena sencilla	Piroxeno	Jadeíta	$\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$
			Diópsido	$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$
			Hedenbergita	$\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$
	Cadena doble	Anfíboles	Tremolita	$\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$
			Actinolita	$\text{Ca}_2(\text{Mg,Fe})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$
Tectosilicatos	Red tridimensional	-	Cuarzo	SiO_2
		Feldespatos	Albita	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$
Filosilicatos	Láminas	Serpentinas	Antigorita	$(\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
			Lizardita	

1.2. Colgantes hachoides de piedras verdes en Costa Rica

Según lo encontrado hasta la fecha, el actual territorio de Costa Rica fue uno de los centros de producción de jade más importantes del sur de América Central. Dentro de los artefactos arqueológicos fabricados a partir de piedras verdes sobresalen los colgantes con forma de hacha (hachoides) con detalles de figuras de personajes o aves, también conocidos como Dios-Hacha o Dios Ave-Hacha, característicos de las sociedades precolombinas que habitaron en el actual territorio de Costa Rica (Easby, 1981; Mora-Marín, 2016). En la figura 1, se muestran algunos detalles que se pueden identificar en un colgante hachoides.

Estos colgantes fueron creados posiblemente a partir de hachas, en la cabeza de la pieza generalmente se representa una figura avimorfa, antropomorfa o quimera, en la figura 1 se muestran algunos ejemplos de estos motivos. En otros casos, los colgantes mantienen solamente la forma del hacha, sin ninguna representación en la parte superior. La mayoría de las piezas presentan orificios transversales que permiten su suspensión, lo que significa posiblemente que estas piezas estaban diseñadas para ser portadas como colgantes y eran una representación del poder de la persona que los portaba (Lange, 1993; Easby, 1968; Mora-Marín, 2016). Otra particularidad de este diseño de colgante es que en muchos casos su cara frontal presenta un pulido tipo espejo, mientras que en la cara posterior de estos artefactos generalmente se observan a simple vista marcas de desgaste asociadas al corte y pulido de los artefactos durante su manufactura.



Figura 1. Diagrama de los elementos decorativos de los colgantes hachoides, con ejemplo de los motivos antropomorfo, avimorfo, felino y quimera.

Easby (1968) señala que estos colgantes no representan una deidad o un ser en particular, la autora se basa en la gran cantidad de variaciones en la figura representada en la parte superior del colgante; los colgantes hachoides presentan una gran diversidad de formas, pero éstas siempre están limitadas por el simbolismo asociado. No obstante, Easby menciona que la forma de hacha, que es el factor común de todos los colgantes, posiblemente simboliza un mismo ser o a un concepto.

En Mesoamérica, el color verde se asociaba al agua y consecuentemente a la fertilidad de la tierra, en particular a las plantas de maíz. Se plantea que la sección inferior de los colgantes hachoides con su forma de hacha es otra referencia a la relación entre el jade y la agricultura (Rojas, 2013).

En otros países de Centroamérica se han encontrado piedras verdes similares a las hallados en Costa Rica, por ejemplo: en las cercanías de la laguna Guaimoreto en Honduras (Stone, 1941), en Nicaragua (Mató Villa, 1981) y en la provincia Coclé de Panamá (Lothrop et al., 1937); pero, en ninguno de los casos se han reportado igual cantidad de piezas como las encontradas en Costa Rica (Balsler, 1953; Guerrero y Salgado, 2005).

Carlos Balsler (1953) indica que las culturas prehispánicas mesoamericanas popularizaron el trabajo en jade, pero señala que en apariencia estos estilos no afectaron el estilo local de los colgantes dios-hacha. Este diseño incluso se trabajó en materiales que no son piedras verdes, dándole importancia a la forma por sobre el material.

En cuanto a la clasificación estilística de este tipo de colgantes, la primera fue publicada en 1978 por Fonseca y Scaglione quienes trabajaron con colgantes de piedra del sitio arqueológico Las Huacas. El sitio de Las Huacas está ubicado en el cantón de Hojancha, Guanacaste y fue estudiado en 1903 por Carl V. Hartman, un arqueólogo sueco que en ese momento trabajaba en el museo Carnegie de Historia Natural (Pensilvania, Estados Unidos). En este sitio se encontraron 1535 colgantes de piedra, es la colección más amplia de artefactos precolombinos líticos encontrados en un mismo sitio arqueológico en Costa Rica. Todos los objetos recuperados por Hartman aún se conservan en dicho museo estadounidense (Fonseca y Scaglione, 1978).

Para la clasificación estilística Fonseca y Scaglione trabajaron con 178 colgantes de la colección de las Huacas, los autores se enfocaron únicamente en colgantes con representaciones de aves. A partir del análisis iconográfico lograron identificar tres grupos: águilas, quetzales en dos dimensiones y quetzales en tres dimensiones. Adicionalmente reportan una posible secuencia cronológica para los distintos estilos de los colgantes de

pedra (Fonseca y Scaglione, 1978). Esta primera aproximación a la clasificación iconográfica de los colgantes hachoides no se puede aplicar a la totalidad de colgantes hachoides hallados en Costa Rica, ya que se limita exclusivamente a representaciones de dos especies de aves. Una clasificación tan específica no es apropiada para la gran variedad de diseños en los colgantes hachoides encontrados en otros sitios arqueológicos.

Posteriormente, Carlos Aguilar Piedra publicó en el 2003 otra propuesta de clasificación estilística. Aguilar se enfocó en los colgantes provenientes de Guanacaste de la colección del Museo del Jade y de la Cultura Precolombina. Las piezas se clasifican según la característica de 3 partes principales: cabeza, cuerpo y cola (Aguilar, 2003). Su estudio aporta información valiosa sobre la morfología de este tipo de piezas, pero tiene el inconveniente que enfoca el análisis en la relación de los colgantes con el chamanismo, lo que limita el alcance de la clasificación.

Más recientemente Kuboyama (2017, 2019) analizó 254 colgantes de la colección del Museo del Jade y de la Cultura Precolombina. En su trabajo Kuboyama clasifica las piezas según el tamaño, la forma del perfil, marcas en la espalda y motivo o detalles estilísticos en la cabeza. Divide las piezas según su tamaño en las siguientes categorías: Pequeños (menos de 7,0 cm), Medianos (7,1 cm a menos de 12,0 cm), Grandes (12,1 cm a menos de 17,0 cm) y Gigantes (17,0 cm o más).














Motivo	Cabeza				
Antropomorfo	Simple 	Gorro 	Sombrero 	Bicéfalo 	
Avimorfo	Simple 	Tocado 	Otus 	Cresta 	Bicéfalo 
Felino	Felino 				
Quimera	Cresta 			Bicéfalo 	
Hacha	Simple 				

Figura 2. Clasificación de colgantes hachoides según cabeza, propuesto por Waka Kuboyama (2019).

Para las categorías por motivo distinguí cinco grandes grupos: antropomorfo, avimorfo, felino, quimera y hacha. Adicionalmente, cada grupo se subdivide según los detalles de la decoración de la cabeza, tal como se muestra en la figura 2.

En este proyecto se procurará analizar colgantes hachoides de los distintos motivos (antropomorfo, avimorfo, felino, quimera y hacha) establecidos en la clasificación de Kuboyama (2019). Empleando esta nueva propuesta de clasificación estilística se podrá estudiar si existe alguna relación entre las propiedades fisicoquímicas y el diseño de las piezas.

1.3. Aplicación de estudios fisicoquímicos a piezas arqueológicas líticas

Para la identificación geológica de una roca generalmente se realiza un estudio petrológico empleando un microscopio, este método tradicional es una técnica destructiva ya que se

requiere tomar una muestra para generar una sección delgada que se pueda analizar con un microscopio (Gendron et al., 2017). No obstante, cuando se trabaja con piezas arqueológicas no se permite (ni se recomienda) emplear métodos de análisis invasivos destructivos; en estos casos las técnicas espectroscópicas de caracterización como las propuestas en proyecto son ideales ya que son no destructivas y su portabilidad permite realizar las mediciones *in situ* (Ostrooumov, 2009; Potts y West, 2008; Smith, 2006).

Las técnicas espectroscópicas de análisis que se proponen para esta investigación son: espectroscopía Raman, fluorescencia de rayos X (XRF) y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

La espectroscopia de fluorescencia de rayos X (XRF) permite caracterizar de forma cuantitativa y cualitativa los elementos presentes en la muestra. Las muestras son expuestas a fotones rayos X lo que excita los átomos de la muestra y hace que emitan rayos X secundarios, cada elemento libera una energía particular, lo que permite saber cuáles elementos están presentes en la muestra, así como la concentración en que se encuentran (Potts y West, 2008).

La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) proporciona información sobre los tipos de enlaces presentes en la muestra, por lo que se pueden obtener datos sobre su composición molecular. Mediante esta técnica se estudia la interacción de luz infrarroja con el material (Smith, 2011), cada mineral tiene un espectro infrarrojo característico ya que depende de su composición molecular y su estructura cristalina; en otras palabras, cada estructura molecular absorbe frecuencias específicas de luz infrarroja dependiendo de los niveles de energía vibracionales de sus enlaces (Ostrooumov, 2009).

La espectroscopia Raman también proporciona información sobre los modos vibracionales presentes, a partir de los cuales se puede conocer la composición molecular de la muestra. En este caso el espectrómetro registra la dispersión inelástica de la luz monocromática con la que se ilumina la muestra. Cada molécula tiene un patrón característico de frecuencias de desplazamiento en el espectro Raman ya que éste depende de los estados vibracionales de la muestra (Ferraro, Nakamoto y Brown, 2003).

La técnica espectroscópica FTIR comúnmente se emplea en conjunto con otras técnicas complementarias. Un caso fue la utilización de espectroscopia Raman y FTIR, análisis petrográfico y microsonda de electrones con detector de energía dispersiva para caracterizar 88 muestras de piedras verdes pulidas compradas en Singapur, Hong Kong y Myanmar. Los autores destacaron el uso de FTIR y espectroscopia Raman para distinguir rápidamente la jadeíta del cosmocloro y de la onfacita (Franz et al., 2014).

Otro ejemplo fue la identificación de nefrita en muestras de roca recolectadas en minas de Jordanów y Złoty Stok, Polonia. En esta investigación emplearon FTIR y espectroscopia Raman, los resultados coincidieron con estudios previos en los cuales se incluyen otras técnicas como microscopía electrónica y análisis petrográfico (Korybska-Sadło, 2018).

En cuanto al análisis de piedras verdes la espectroscopía Raman se ha usado, por ejemplo, para estudiar los materiales empleados en hachas ceremoniales olmecas encontrados en el sitio arqueológico El Manatí en Veracruz, México. En esta investigación la espectroscopía Raman no sólo permitió verificar la presencia de jadeíta sino también se logra aproximar el porcentaje de jadeíta presente en gran parte de las piezas estudiadas (Gendron et al., 2017).

En 1997 se empleó una microsonda Raman para identificar las fases minerales presentes en dos hachas ceremoniales mesoamericanas fabricadas a partir de piedras verdes, la aplicación de esta técnica espectroscópica permitió mostrar la diferencia en la composición de un hacha recuperada en la región de la península de Yucatán (México) en comparación con un hacha procedente de la costa pacífica de Guatemala (Smith y Gendron, 1997). Otro ejemplo es el uso de una microsonda Raman para confirmar la presencia de jade-jadeítico en el sector sur del valle del río Motagua en Guatemala (Gendron, Smith y Gendron-Badou, 2000).

El uso de esta técnica para el análisis de piezas arqueológicas de jade no se limita a la región mesoamericana, el jade de la cultura china antigua también ha sido examinado mediante técnicas no destructivas como la espectroscopia Raman. Algunos casos se resumen en el artículo de revisión publicado por Wang en el 2011; según el autor, el estudio interdisciplinario del jade en China ha aumentado a partir de la década de los 70s y se ha enfocado en identificar el material empleado, identificar fuentes de materia prima y estudiar el cambio en el uso del jade a lo largo del tiempo. Wang destaca la gran variedad de técnicas de caracterización no destructivas que se han empleado en China para el análisis de piezas de jade, pero resalta los resultados obtenidos mediante espectroscopia Raman, que se empezó a usar en el 2006 (Wang, 2011).

Un ejemplo concreto del estudio de jade en China fue publicado por Wang y Zhang (2010) donde reportaron las fases minerales presentes y la composición química de cuatro tipos de piedras verdes comúnmente identificados como jade en la arqueología china: nefrita, cuarzo criptocristalino, serpentina y turquesa; para este análisis emplearon espectroscopia Raman complementada con emisión de rayos X inducida por partículas (PIXE) (Wang y

Zhang, 2010). Otro caso fue la aplicación de espectroscopia Raman con láser confocal para analizar 23 artefactos de jade recuperados de las orillas de los ríos Yangtze y Amarillo en las provincias chinas de Henan, Zhejiang y Anhui. Los artefactos fueron fabricados entre 5000 a.C y 771 a.C, y fueron seleccionados para reportar el material según la cronología temporal de las piezas. En total reportan 14 minerales identificados, debido al amplio contexto arqueológico de las piezas logran identificar cuales minerales eran empleados en cada zona (Zhao, Li y Liu, 2016).

Kristensen et al., (2016) emplearon Fluorescencia de Rayos X (XRF) y otras técnicas analíticas no destructivas para estudiar la procedencia de herramientas líticas encontradas en Alberta, Canadá. Según los autores, el uso de XRF permitió identificar de forma rápida, confiable y simple cuáles artefactos fueron fabricados a partir de jade nefrítico (Kristensen et al., 2016). La fluorescencia de rayos X también sirvió para la caracterización de objetos de piedras verdes que forman parte de la colección del Museo del Templo Mayor de Tenochtitlan en la Ciudad de México, México. Para esta investigación los resultados de XRF se complementaron con mediciones colorimétricas usando un espectrómetro Vis-NIR, emisión de rayos X inducida por partículas y espectroscopía Gamma (PIXE-PIGE); los resultados señalaron que sólo una pequeña fracción de los materiales coincide con la composición de jadeíta del Valle Motagua y que la mayoría de los objetos fueron fabricados con otras piedras verdes (Ruvalcaba, Melgar, Calligaro, 2011).

En otro caso, los investigadores emplearon un equipo portátil de XRF para analizar los materiales usados para decorar una escultura de piedra con forma de jaguar pintado de rojo. Esta escultura fue encontrada en la subestructura del templo de Kukulcán ubicada en el sitio arqueológico Chichén Itzá en la península de Yucatán, México. Dentro de los

resultados reportaron que el pigmento rojo que cubre la escultura consiste en una mezcla de hematita y cinabarita, también está decorado con incrustaciones de jadeíta y los colmillos fueron fabricados con conchas de gasterópodos marinos (Juárez-Rodríguez, Argote-Espino, Santos-Ramírez y López-García, 2018).

Comúnmente estas técnicas espectroscópicas no destructivas se emplean en conjunto ya que son complementarias, además siempre es beneficioso obtener la mayor cantidad de información posible. Para ejemplificar la complementariedad de estas técnicas se puede citar el análisis de objetos de piedras verdes encontrados en contextos funerarios de la realeza en el sitio arqueológico maya Palenque en Chiapas, México. Emplearon FTIR, espectroscopia Raman, XRF y mediciones colorimétricas para analizar objetos provenientes de 3 templos del mismo sitio arqueológico. Encontraron distintos minerales como jadeíta, albita, onfacita, muscovita y cuarzo verde; adicionalmente emplearon los resultados de XRF para evaluar la posible fuente de materia prima. Mediante análisis de componentes principales lograron agrupar las muestras en 3 grupos, lo que sugiere que no todos los objetos estudiados provienen de la misma fuente (Robles et al., 2015).

Otro caso es la caracterización de forma no destructiva cinco piezas de jadeíta del Valle del río Motagua en Guatemala, la única fuente de jadeíta confirmada en Mesoamérica. Para esto emplearon XRF, XRD, FTIR, micro-PIXE y micro-ionoluminiscencia. Mediante el análisis lograron identificar los minerales presentes (mayoritarios y minoritarios) además de determinar la concentración de cada elemento en granos minerales específicos (Mitrani, Ruvalcaba, Manrique y Corregidor, 2016).

Más recientemente Mitrani, Ruvalcaba, Manrique, Casanova y Jiménez (2019) extienden el trabajo mencionado en el párrafo anterior y presentan una metodología para la identificación

de jadeíta y sus minerales asociados que incorpora 7 técnicas portátiles no invasivas: microscopía óptica, FTIR, espectroscopia Raman, PIXE, XRF, fotografía de fluorescencia ultravioleta y radiografía digital de rayos X. Para probar la metodología propuesta, caracterizaron la composición mineralógica y elemental de 12 piezas de jade extraídas del Valle del río Motagua en Guatemala. La metodología permitió identificar jadeíta, albita y onfacita como minerales principales además de otros seis minerales presentes en menor proporción. Adicionalmente, las 12 piezas de jade se analizaron mediante técnicas destructivas como estudios petrográficos y microscopía electrónica de barrido acoplada con espectroscopia de energía dispersiva (SEM-EDS) para comparar con los resultados obtenidos mediante técnicas no invasivas (Manrique-Ortega, Mitrani, Ruvalcaba-Sil, Casanova-González y Jiménez-Galindo, 2019).

Otro ejemplo del uso en conjunto de varias técnicas no destructivas fue la caracterización de siete muestras de jade comercial y de tres hachas de piedra verde que fueron excavadas en los Alpes suizos, en sitios arqueológicos con fechamientos correspondientes al periodo neolítico. Los autores emplean espectroscopia Raman, XRF, espectroscopia de absorción en las regiones ultravioleta, visible e infrarrojo cercano y FTIR en modo de reflectancia para caracterizar los objetos. Mediante esta investigación lograron definir que unas piezas fueron fabricadas a partir de jadeíta y otras a partir de onfacita, según la experiencia de los autores la espectroscopia Raman fue la más apropiada para lograr distinguir entre ambos minerales (Coccatto et al., 2014).

Las técnicas espectroscópicas descritas anteriormente también se pueden aplicar a muestras geológicas de rocas recolectadas en el campo. Por ejemplo, el uso de análisis petrográfico, microanálisis por sonda de electrones, difracción de rayos X y espectroscopia

Raman para identificar los minerales asociados y las inclusiones de grafito en piezas de jade nefrítico recolectadas en la provincia de Liaoning en China (Zhang, Yu y Jiang, 2018). Otro estudio similar fue publicado en el 2013; en el artículo se reportó la determinación de inclusiones en serpentina verde-negra de la provincia de Henan en China, el mineral principal (antigorita) fue identificado al igual que inclusiones de calcita, cuarzo, actinolita, magnetita y goetita; las técnicas empleadas fueron espectroscopía Raman y microscopía electrónica de barrido con espectroscopía de energía dispersiva (Wang, Gan y Zhao, 2013).

En el caso de Costa Rica, la identificación de minerales presentes en objetos arqueológicos fabricados a partir de piedras verdes es escasa y la aplicación de técnicas de análisis no invasivas en el estudio de piezas arqueológicas es aún más limitado. Anteriormente se han realizado estudios en ciertas piezas de las colecciones del Museo Nacional de Costa Rica y del Museo del Jade y de la Cultura Precolombina; sin embargo, estos estudios no han sido los ideales ya que fueron inconclusos.

El primer análisis lo realizaron Lange, Bishop y van Zelst en 1981 quienes realizaron un análisis de activación por neutrones en el Brookhaven National Laboratory en Estados Unidos. La intención del proyecto era determinar la concentración de elementos traza en 126 artefactos de jade de las colecciones de ambos museos y compararlos con la concentración de elementos traza en muestras geológicas de rocas verdes recolectadas en la Península de Santa Elena y en el Valle del Río Motagua. No obstante, no se reportó la lista completa de objetos seleccionados ni las condiciones empleadas durante el análisis. Adicionalmente tiene el inconveniente de ser una técnica invasiva ya que se tomaron muestras de los colgantes, esto con el fin de evitar el problema de radiactividad residual en el artefacto (Lange, Bishop, van Zelst, 1981).

Posteriormente, Laguna y Kussmaul estudiaron algunas propiedades macroscópicas y físicas (gravedad específica, color, brillo y dureza) de más de 2500 objetos del Museo del Jade y de la Cultura Precolombina; no obstante, no se incluyó una descripción completa del procedimiento seguido, por lo tanto, la información de este último estudio se considera poco confiable ya que la metodología utilizada es especulativa y la correcta interpretación de resultados depende de la experiencia del investigador (Laguna y Kussmaul, 1987).

1.4. Justificación

Los colgantes hachoides fabricados por las sociedades precolombinas de la actual Costa Rica representan una parte importante del patrimonio arqueológico nacional. Sin embargo, a pesar de su importancia, de su diseño artístico y la complejidad de su manufactura, aún persisten muchas incógnitas sobre su fabricación, uso, simbología, comercio, entre otros. El nivel de complejidad del problema es tal, que para resolverlo es necesario el aporte y colaboración entre distintas disciplinas, entre ellas arqueología, geología, química, etnohistoria, física, etc.

En las últimas décadas, en varios puntos del planeta, el desarrollo de técnicas de análisis no invasivo con equipos portátiles ha aumentado enormemente la cantidad de análisis fisicoquímicos realizados a materiales de interés cultural, no limitado únicamente a arqueología sino también pintura, escultura, cerámica, textiles, murales, orfebrería, restos momificados, restos orgánicos, entre otros. Lo que demuestra que desde las ciencias básicas y desde la química se puede aportar valiosa información sobre objetos de valor cultural, que complementa los resultados obtenidos en otras áreas del conocimiento y permite afrontar el problema de forma conjunta.

Hasta hace pocos años, en Costa Rica no teníamos acceso a equipos portátiles que permitieran llevar estas técnicas no invasivas hasta nuestros museos y hasta las colecciones ahí resguardadas. El proyecto pretende aprovechar esta nueva posibilidad y fomentar un análisis más detallado de nuestro patrimonio. Con ello, la disciplina química brinda su aporte para ampliar el horizonte analítico del patrimonio arqueológico costarricense.

Dentro de las colecciones del Museo Nacional de Costa Rica y del Museo del Jade y de la Cultura Precolombina existen miles de objetos de interés cultural y arqueológico que han sido encontrados en el territorio nacional, cada uno de ellos resguarda valiosa información sobre las personas que los fabricaron y los usaron hace miles de años; por lo que una investigación más precisa de la composición de los materiales empleados en su manufactura constituye un aporte significativo para ahondar en su análisis.

Actualmente no se tiene claro si los artesanos precolombinos podían distinguir entre la jadeíta y otros minerales de apariencia similar. Tampoco se conoce si tenían la intención de diferenciarlos, si existieron diferentes valores materiales y simbólicos para cada tipo de roca o si las técnicas de manufactura se adecuaron a cada una de sus cualidades.

El estudio de la composición mineralógica de colgantes hachoides de piedras verdes mediante técnicas espectroscópicas que se plantea en este proyecto, permitirá describir el grado de similitud entre los colgantes hachoides y el grado de asociación entre el motivo del colgante y el material a partir del cual está fabricado. Así, se podría estudiar si la materia prima empleada provenía de una misma fuente, además de definir si ciertos motivos de colgantes hachoides se elaboraban única o mayoritariamente a partir de jadeíta, mientras que otros motivos se elaboraban a partir de otros materiales más abundantes.

En este momento no se ha definido con claridad la o las fuentes de piedras verdes usadas como materia prima por las distintas etnias en Mesoamérica y en el actual territorio costarricense, la variedad de materiales empleados por cada una, las rutas de comercio para las rocas sin procesar, las técnicas de manufactura, los talleres donde se elaboraban, la simbología de cada uno de los diseños, la función social de los artefactos, entre otros. Este proyecto puede significar el inicio de una investigación a nivel regional que estudie el jade en la baja América Central, desde su fabricación hasta su uso final, y que permita responder desde un enfoque multidisciplinario, muchas de las incógnitas que aún no han sido aclaradas.

1.5. Objetivos

Objetivo General

Caracterizar mediante el análisis fisicoquímico, la composición mineralógica de colgantes hachoides de piedras verdes de las colecciones arqueológicas del Museo Nacional de Costa Rica y del Museo del Jade y de la Cultura Precolombina.

Objetivos Específicos

- 1) Identificar los geomateriales presentes en los colgantes seleccionados empleando un análisis fisicoquímico
- 2) Examinar la variabilidad de las propiedades fisicoquímicas de todas las piezas
- 3) Analizar el grado de asociación entre las propiedades fisicoquímicas y el diseño de los colgantes hachoides.

Para cumplir con estos objetivos, se abordó la investigación en dos etapas:

1. Estudio de la aplicabilidad de metodologías de espectroscópicas (FTIR, Raman y XRF) para la caracterización de la composición elemental y mineralógica de muestras de jade y piedras verdes. Este procedimiento se probó primeramente en 45 muestras de jadeitita y minerales asociados, estudiando con detalle el efecto de la rugosidad en los espectros y en su interpretación. Posteriormente, se probó esta metodología en 12 piezas colgantes hachoides del Museo del Jade y de la Cultura Precolombina y se evaluó su eficiencia mediante un análisis estadístico novedoso en este campo. Los detalles de esta etapa se discuten en la siguiente sección.

2. Evaluación de la posible correlación entre la composición mineralógica de los artefactos y su diseño. Para la caracterización fisicoquímica se empleó la metodología previamente evaluada, en total se analizaron 259 colgantes hachoides del Museo del Jade y de la Cultura Precolombina y del Museo Nacional de Costa Rica. Los resultados se discutirán por separado según la colección de cada museo, en la tercera sección del documento (páginas 47-62) se exponen los resultados de colgantes del Museo del Jade y de la Cultura Precolombina y en la cuarta sección (páginas 63-67) se presentan los datos del Museo Nacional de Costa Rica.

1.6. Metodología

En la figura 3 se resume la metodología empleada para caracterizar muestras de rocas extraídas de la falla del Río Motagua en Guatemala y colgantes hachoides del Museo Nacional de Costa Rica y del Museo del Jade y de la Cultura Precolombina. En las

siguientes secciones del documento se detallará cada uno de los pasos incluidos en el esquema resumen.

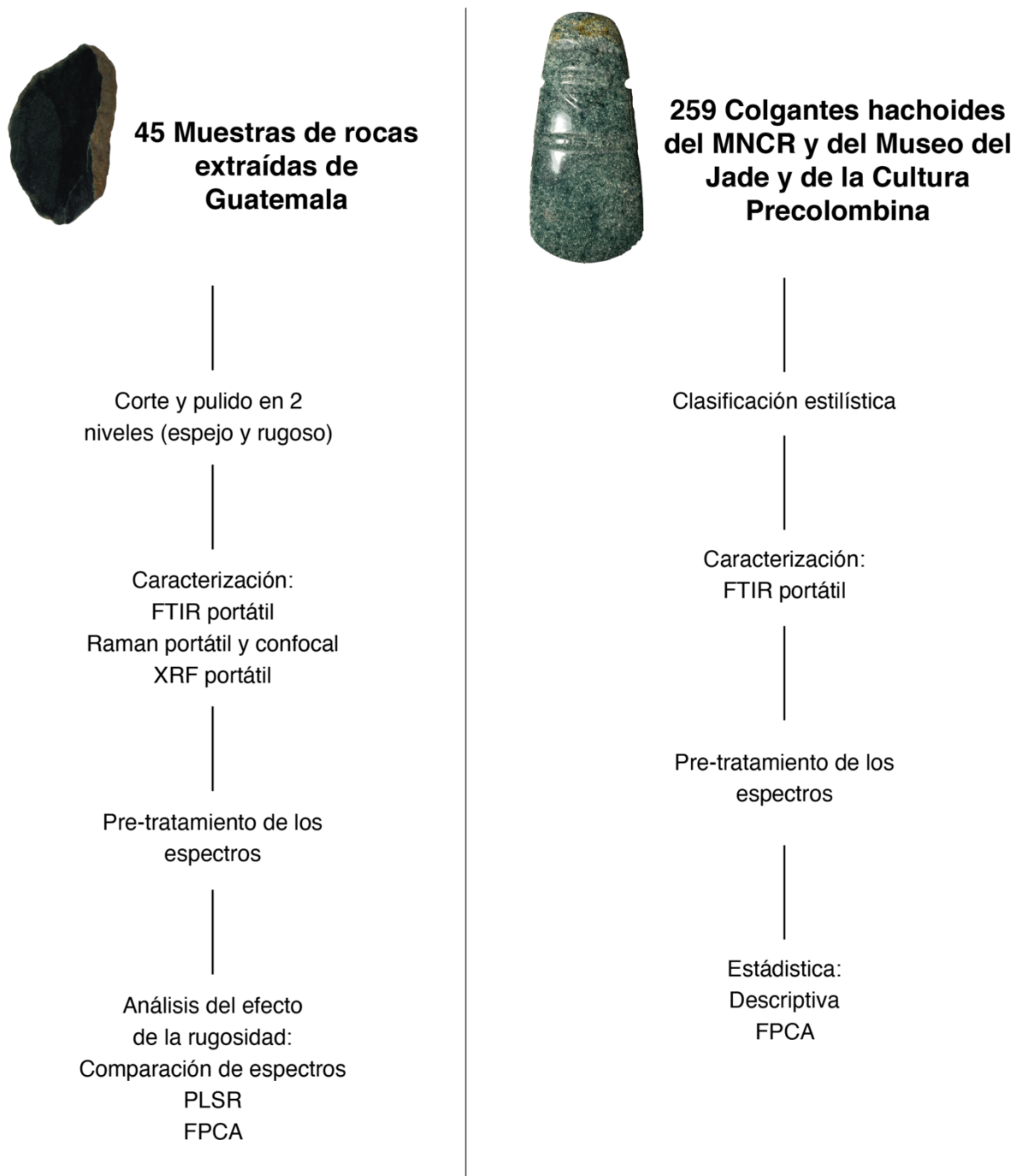


Figura 3. Esquema resumen de la metodología empleada.

Capítulo 2. Efectos de la rugosidad en la caracterización espectroscópica

2.1. Resumen

Se llevó a cabo el análisis de la composición mineralógica y elemental de 45 fragmentos de jade y minerales asociados extraídos de la Falla del Río Motagua en Guatemala mediante análisis no invasivo (FTIR portátil, XRF portátil y espectrofotómetro Raman portátil y confocal). Se analizaron las ventajas y desventajas de cada una de estas técnicas con la intención de establecer la metodología ideal para diferenciar los distintos tipos de rocas que emplearon las sociedades precolombinas para elaborar ornamentos líticos como los colgantes hachoides.

Luego del análisis de los espectros y de las pruebas estadísticas se identificó a la espectroscopia FTIR como la técnica ideal para identificar y diferenciar los minerales mayoritarios en este tipo de muestras.

Adicionalmente se estudió cómo la rugosidad de la superficie de las muestras podía afectar la interpretación de los espectros y los resultados de la clasificación estadística. Para este fin se seleccionaron once de las 45 muestras geológicas, de diversas composiciones, se sometieron a un tratamiento de abrasión y se caracterizó su superficie empleando perfilometría. Se concluyó que este tipo de análisis debería realizarse preferiblemente en las secciones más pulidas de las muestras.

Por último, se probó el mismo procedimiento en 12 colgantes hachoides del Museo del Jade. El análisis funcional de los datos evidenció la utilidad del FTIR para diferenciar

minerales de composición similar, especialmente al emplear espectros que hayan sido registrados en la cara frontal de estos artefactos.

Los detalles de la metodología, muestras, resultados y discusión se recopilaron en un artículo científico que fue sometido a la revista *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. A continuación se presenta dicho artículo.

Influence of surface roughness on the spectroscopic characterization of jadeite and greenstones archaeological artifacts: The Axe-God pendants case study

Camila Hernández-Murillo ^{a,b}, Sergio García Piedra ^c, Marcela Alfaro-Córdoba ^d, Patricia Fernández Esquivel ^{e,f}, Matthieu Ménager ^{f,g}, Mavis L. Montero^{a,b}

^a Escuela de Química, Universidad de Costa Rica, San José, Costa Rica

^b Centro de Investigación en Ciencia e Ingeniería de Materiales (CICIMA), Universidad de Costa Rica, San José, Costa Rica

^c Museo del Jade y de la Cultura Precolombina, Instituto Nacional de Seguros, San José, Costa Rica

^d Department of Statistics, University of California, Santa Cruz, Santa Cruz, CA, USA

^e Escuela de Antropología, Universidad de Costa Rica, San José, Costa Rica

^f Centro de Investigaciones Antropológicas, Universidad de Costa Rica, Costa Rica

^g IMBE- Avignon University/ CNRS/ IRD/ Aix-Marseille University, Restoration Engineering of Natural and Cultural Heritage, Faculty of Sciences, Avignon, France

Abstract

Spectroscopic techniques are commonly used for the non-invasive characterization of the molecular and elemental composition of greenstone archaeological artifacts. The surface topography of these artifacts is greatly influenced by the crafting and polishing techniques employed in their making. However, no study of the effect of roughness on spectra has ever been reported for greenstones. Here we show that infrared, Raman and X-ray fluorescence spectra are strongly influenced by the sample's surface roughness. Spectral changes were seen in both geological (45 jadeite and green stone samples) and archaeological artifacts (12 axe-God pendants); in every case, the variations were more prominent in samples with higher arithmetic average height values. The results showed that these changes can affect the interpretation of the spectroscopic data and limit the efficacy of statistical analysis.

Consequently, any spectroscopic characterization of this type of samples should be performed preferably in areas with lower values of roughness parameters. Overall, FT-IR appears to be the most advantageous technique to distinguish the differences in mineral composition of this type of samples; its performance was evaluated with an innovative statistical analysis that treats the spectra as functional data.

Keywords: Non-invasive characterization, FT-IR, Raman, surface roughness, jade, Functional data analysis.

Introduction

Jadeitite is a pyroxenitic rock that contains mainly jadeite ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$), it is an unusual rock type that forms in conditions of high pressure and low temperature, which are associated with collisions and subduction of tectonic plates. Such special metasomatic conditions are essential for the crystallization of jadeite and limit its geological occurrence (Harlow and Sorensen, 2005; Harlow et al., 2011)

Jadeite jade is commonly mistaken or associated with other minerals such as: serpentine, albite, nephrite, omphacite, quartz, among others (Tremain, 2014; Smith and Gendron, 1997). Therefore, the mineral composition of both geological and archaeological jadeite and greenstones samples is complex and its accurate identification can be problematic. Their mineralogical characterization is often achieved using a set of complementary spectroscopic, microscopic, and geological approaches (Coccatto et al., 2014; Franz et al., 2014).

When dealing with samples of archaeological and historical significance, non-invasive techniques and portable equipments are crucial, as their importance prohibits any sampling strategy (Vandenabeele and Donais, 2016). In the past decades, spectroscopic techniques stood out as a non-invasive way to obtain information about the molecular and elemental composition of these artifacts (Tremain, 2014).

In pre-Columbian Mesoamerica, jadeite-jade was a sacred material associated with the process of re flourishing and the concepts of agriculture, youth, generosity, fertility, water, maize plant and life's essence (Snarkis, 2003; Millerand Martin, 2006; Taube, 2005). The Motagua Fault Zone, in Guatemala, is the only known source of jadeite-bearing rocks in the region and is generally considered as the main deposit used by the pre-Columbian societies of Mesoamerica and Central America (Niespolo, 2014; Harlow et al., 2004).

In modern-day Costa Rica, approximately 680 kilometers southeast of the Motagua Fault Zone, jade stones were intensively used (Snarkis, 2003; Mora-Marin et al., 2016) from 800 BCE to 900 CE (Guerrero, 1999; Sanchez, 2015). Indeed, body adornments, such as earrings, beads and necklaces were carved and crafted using jadeite, as well as other rocks and minerals, generally referred to as greenstones (Guerrero, 1999). Among these artefacts, emblematic pendants were produced within the modern borders of Costa Rica. Such pendants were carved in the shape of a human or animal in their upper section, and an axe in their lower section. Their two side perforations suggest they were worn as pendants (Mora-Marin et al., 2016; Kuboyama, 2019), which gives rise to their name: axe-god pendants.

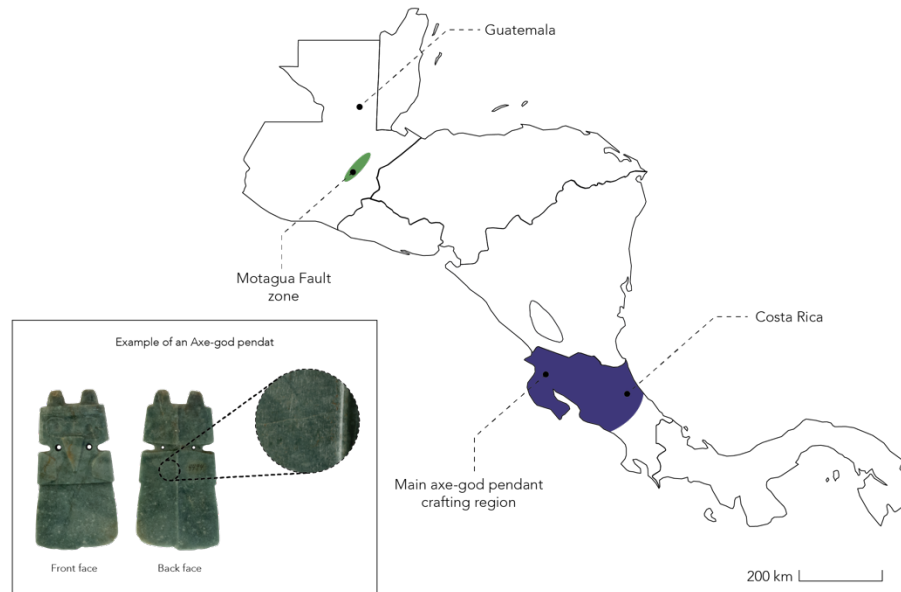


Figure 1. Map of Central America, highlighting Guatemala, the Motagua Fault Zone and Costa Rica, with an example of its characteristic greenstone axe-god pendants, both front and back faces and a detail of its surface.

These axe-god pendants have important differences in roughness between the front and back sides, clearly due to the original crafting process. In general, their front side is highly polished, while their back side has rougher and irregular marks. Such differences in surface's shape and roughness is known to induce huge changes in FT-IR spectra (Leue et al., 2010) and represent a great methodological challenge for their characterization using non-invasive spectroscopy. Despite such importance, no study of the effect of roughness on Infrared, Raman and X-ray fluorescence signals has ever been reported for greenstones.

This research aims to identify a suitable methodology for characterizing the mineral composition of Costa Rica's jade and greenstone axe-God pendants, taking into account the experimental limitations and the sample's surface topography.

To do so, 45 stone samples extracted from the Motagua Fault Zone, were thoroughly analyzed by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray fluorescence (XRF) and Raman spectroscopy. The benefits and drawbacks of each technique were discussed in order to establish the appropriate set of conditions and equipment needed for the identification of the rock's minor and major mineral phases. Additionally, profilometry was used to characterize the surface's roughness, providing key information to analyze its effect on the spectral results. Lastly, 12 archaeological axe-god pendants from the Museo del Jade y de la Cultura Precolombina (Costa Rica) were analyzed using the previously defined methodology. To our knowledge, for the first time in physicochemical archaeometry, all FT-IR spectra were statistically treated using functional data analysis.

Methodology

Samples

45 rock samples extracted from the Motagua Fault Zone (MFZ) in Guatemala, were purchased from a local craftsman in San José, Costa Rica. The samples included jadeite and other associated minerals, hereinafter referred to as green-stones. The rock samples were cut and polished to ease their manipulation and characterization.

Additionally, a group of 12 archaeological axe-God pendants were selected from the vast collection of the Museo del Jade y de la Cultura Precolombina (Instituto Nacional de Seguros) in San José, Costa Rica. The artifacts were chosen based on the mineralogical information provided by the museum. The objects selected have reported mineral

compositions of either jadeite, associated minerals or other greenstones common in the collection.

A digital camera (Nikon D7200) was used to take the photographs of the 57 samples, the images can be seen in the Supplementary Material section. Taking into account the mineral and geochemical heterogeneity of the objects, for each sample several spots were included in the analysis. In every case, the spots were distributed throughout the object, selecting only flat surfaces with an appropriate location on which all the techniques could be performed.

Methods

Portable X-Ray Fluorescence Spectroscopy (XRF)

A portable XRF analyzer (XGLAB Elio) was used to examine the elemental composition of the samples. The equipment has a Rh X-ray tube with a Be window, a Si detector and a collimator of 1 mm of diameter. The spectra were acquired for 120 s, using an accelerating voltage of 40 kV and an operating current of 60 μ A. The spectra obtained were processed using CrossRoads Scientific Spectra-X software, both semi-quantitative and qualitative analysis were performed. The semi-quantitative analysis of Al, P, Si, K, Ni, Rb, Fe, Mn, Ti, Cu, Pb, Sr and Ca was achieved by using a reference standard of basalt rock (688-NIST) and of obsidian rock (278-NIST).

Portable Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR)

To study the vibrational properties of the samples, a portable FT-IR spectrometer Bruker Optics Alpha with the external reflection module was used for the measurements, for each spot 35 scans were carried out in order to improve signal-to-noise ratio, focusing in the

spectral region between 400-4000 cm^{-1} . The spectra were recorded with the OPUS 7 software and compared with reference spectra from the RRUFF project database (Lafuente et al., 2016) and as reported in literature (Ostrooumov, 2009; Robles et al., 2015).

Raman Spectroscopy

A portable Raman spectrometer was used (Ocean Optics ID MiniRaman handheld system), it was equipped with a 785 nm laser with power ranging from 10 mW to 50 mW. The integration time varied from 1 s to 10 s, depending on the sample, in order to improve signal-to-noise ratio.

For confocal Raman spectroscopy an Alpha 300 R (WITec) spectrometer was employed. The experimental conditions used were: integration time of 1 s, 50 accumulations, an excitation wavelength of 532 nm and a laser power of 30 mW.

The spectra were compared with the standards from the RRUFF project database (Lafuente et al., 2016) in order to identify the different minerals. Additionally, an approximation of the jadeite percentage was carried out based on the wavenumber of the Si-O-Si band in the Raman spectra, following a previously reported procedure (Gendron et al., 2017). Jadeite quantification was performed using Raman spectra obtained with both portable and confocal spectrometers.

Abrading treatment and profilometry

To examine the effect of surface roughness on the spectral results, 11 of the 45 MFZ samples were chosen and subjected to a controlled erosion; their rear face was abraded using a disc polishing machine and a silicon carbide abrasive. Subsequently, the sample's roughness was examined with a stylus surface profilometer Dektak XT (Bruker). A stylus of 2 μm diameter with 3 mg force was used to scan a length of 2600 μm with a scanning rate

of 43.33 μm per second and a resolution of 0.144 $\mu\text{m}/\text{point}$. Vision64 software was used to calculate the arithmetic average height (R_a) of the abraded and polished faces of the samples.

Spectral pre-processing

A series of pre-processing procedures were applied using R software to the spectroscopic data and were chosen according to the spectral requirements: i) cropping (the range of the FT-IR spectra was cropped to 400-2000 cm^{-1}), ii) baseline correction (polynomial fitting), iii) extended multiplicative signal correction (EMSC), iv) normalization of spectrum intensities (standard normal variate), v) filter based on minimal intensity (the spectrum maximum intensity should be at least 0.01 a.u.).

Statistical analysis

Partial least square regression was used to model the correlation between a region of the FT-IR spectra (predictor variables) and R_a (response variable). The model presented here was calculated using samples in which jadeite was identified, including MFZ samples (FYJ02, FYJ06, FYJ07, FYJ09, FYJ10, FYJ16, FYJ20 and FYJ44) as well as archaeological samples (2079 and 2219). More specifically, the computation included an average spectrum per sample and was applied to the spectral range between 400-644 cm^{-1} . The PLSR modelling was carried out using the pls R package and validated using a Leave One Out Cross Validation (LOOCV).

Part of the statistical treatment of spectroscopic data was achieved using multivariate data analysis techniques. However, spectra are functions of a single variable (wavenumber), hence Functional Data Analysis (FDA) has been suggested as a more appropriate analytical approach (Saeys et al., 2008; Burfield et al., 2015). When using functional data analysis, the

spectra are described as a function, not as a set of points, as would be the case if they were analyzed with multivariate analysis techniques. By doing so, FDA takes into account that each spectrum is the result of a sum of absorption peaks, where there's a high correlation between the absorbance at two consecutive wavenumbers; due to the physicochemical underlying cause of every band in the spectrum (Saeys et al., 2008; Burfield et al., 2015).

To construct the function starting from the discrete observations of each spectrum, B-splines basis functions were used; said basis functions have been reported as the most appropriate type when working with spectroscopic data (Saeys et al., 2008; Burfield et al., 2015). Subsequently, functional principal component analysis (FPCA) was used as a dimension reduction technique, it performs a dimensionality reduction analogous to the multivariate principal component analysis (Burfield et al., 2015). Lastly, k-means clustering was carried out. FPCA was used to study if surface roughness is a relevant criterion that influences spectra similarity, this procedure was applied to the FT-IR spectra of polished and abraded MFZ samples. Additionally, FPCA coupled with k-means clustering was used to examine if FT-IR is an appropriate technique to distinguish between the different main mineral(s) identified in the MFZ and archaeological samples.

Statistical analysis was performed using the computing environment R. The code and data to perform the pre-processing and functional data analysis mentioned in this paper are available for download in malfaro2.github.io/Hernandez_et_al/. Data formatting and figures were prepared using the collection of R packages: tidyverse (Wickham et al., 2019), ChemoSpec (Hanson, 2020), hyperSpec (Beleites and Sergo, 2020), prospectr (Stevens and Ramirez-Lopez, 2013), hyperChemoBridge (McManus, 2018), baseline (Liland et al.,

2010), shiny (Chang et al., 2019), fda.usc (Febrero-Bande and Oviedo de la Fuente, 2012), readxl (Wickham and Bryan, 2019), plotly (Sievert, 2018) and pls (Mevik et al., 2020).

Results and discussion

Spectral analysis on polished MFZ samples

FT-IR has been reported as a functional, non-invasive technique for identifying major mineral phases of greenstone samples, especially mid infrared reflection (Ostrooumov, 2009; Viggiano et al., 2016).

In the case of the 45 Motagua Fault Zone samples, FT-IR allowed to identify three major minerals: jadeite, omphacite and albite, as shown in figure 2. Additionally, garnet was identified as a major mineral alongside omphacite but exclusively in sample FYJ34.

Afterwards, Raman spectroscopy was used to verify and complement the identification made based on the FT-IR spectra (table I); additionally, a jadeite quantification methodology recently proposed (Gendron et al., 2017) was applied to Raman spectra obtained with both confocal and portable spectrometers.

Minerals such as jadeite, albite and omphacite, that were previously identified by FT-IR, were identified through Raman spectroscopy as well, spectra of such samples and the respective references are displayed in figure 3.

Confocal Raman spectroscopy allowed the identification of several minor mineral phases: titanite, rutile, analcime, phlogopite and garnets such as almandine. All of which have been previously reported in jade samples from the Guatemala Fault Zone (Harlow et al., 2011; Gendron et al., 2002).

It should be noted that minor mineral phases, as almandine and titanite, cannot be identified with the FT-IR characterization methodology employed here; in this regard, confocal Raman spectroscopy represents a great advantage and supplies valuable information.

Figure 2. FT-IR spectra taken on the polished face of samples identified as omphacite: FYJ42, jadeite and omphacite: FYJ22, jadeite: FYJ14, jadeite and albite: FYJ44, together with reference spectra of omphacite, jadeite and albite (Lafuente et al., 2016; Robles et al., 2015)

Moreover, considering that each jade occurrence presents certain specificity in its minor mineral phases content, a detailed analysis of the sample's composition, focusing in identifying the minor mineral phases, might provide useful and supplementary information for a provenance study. This approach might be particularly interesting to apply in the Costa Rican case study for which the jadeite source has generated some uncertainty in the past. The main drawback of the characterization with this kind of confocal Raman spectrometer is its lack of portability, which makes it impractical for *in situ* studies.

On the other hand, some of the Raman spectra acquired with the portable spectrometer displayed weak bands which were hard to distinguish from the baseline, which, in most instances, was highly affected by fluorescence. These features made more difficult the interpretation of the spectra and the assignment of vibrational modes.

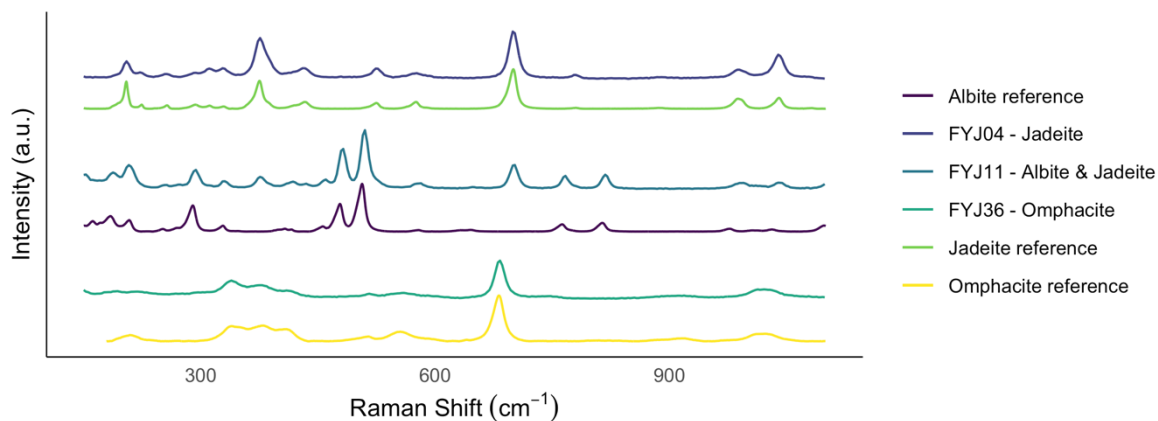


Figure 3. Raman spectra acquired with the confocal Raman spectrometer, after baseline correction, taken on the polished face of samples identified as jadeite: FYJ04, jadeite and albite: FYJ11 and omphacite: FYJ36, and reference spectra from the RRUFF database (Lafuente et al., 2016) of omphacite (RRUFF ID R061129), jadeite (RRUFF ID R050220) and albite (RRUFF ID R040129).

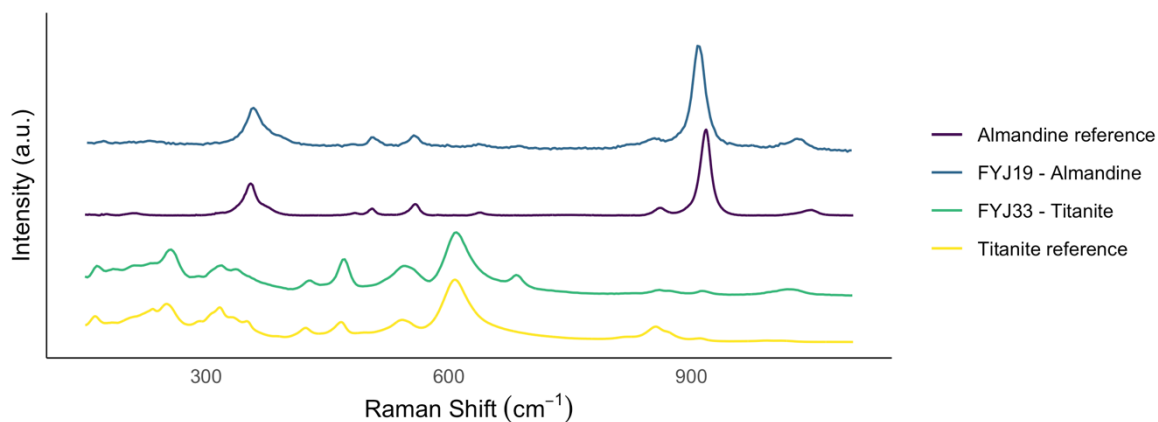


Figure 4. Raman spectra acquired with the confocal Raman spectrometer, after baseline correction, taken on the polished face of samples identified as almandine: FYJ19, and titanite: FYJ33 and reference spectra from the RRUFF database (Lafuente et al., 2016) of almandine (RRUFF ID R040076) and titanite (RRUFF ID R040033).

However, in almost every Raman spectrum obtained with the portable spectrometer, the band assigned to the symmetrical Si-O-Si vibration was clearly defined; so, those spectra were employed for the quantification of jadeite, in every sample in which jadeite was previously identified by FT-IR spectroscopy. Jadeite quantification was performed using the spectra obtained with the confocal Raman spectrometer as well.

The data shown in table I indicate correspondence in the jadeite percentage calculated with confocal and portable Raman spectrometers. With the exception of samples FYJ14 and FYJ38, in 80% of the samples the difference between the jadeite percentage calculated by each technique varies between 0 and 7%, with an overall average difference of 6%. The variation between both percentages may be due to the changes in the regions analyzed with each method and to the reduced analysis area of the confocal spectrometer.

Additionally, in every case, the jadeite percentage calculated showed a good agreement with the mineral identification: when a second mineral, besides jadeite, was identified the resulting jadeite percentage was lower than when jadeite was the only mineral identified. Altogether, despite its limitations in mineral identification, the portable Raman spectrometer could provide useful information when paired with another technique such as FT-IR, specially for in situ studies. Subsequently, the molecular characterization techniques (FT-IR and Raman spectroscopy) were complemented with elemental analysis obtained by X-ray fluorescence spectroscopy. Some of the results are displayed in figure 5, the ternary diagram shows the relative fraction of Si, Ca and Fe of every spectrum recorded, including 5 spectra per sample. Both Ca and Fe are common substitutions in jadeite, while Si is a central element in pyroxenes such as jadeite.

Figure 5. Ternary plot of relative weight percentage of Si, Ca and Fe obtained by XRF analysis. The color of the symbols represents the major mineral phases previously identified by FT-IR.

The distribution of the samples through the figure 5 shows good agreement with the identification previously performed and a subtle grouping can be seen. In general, the most

part of samples identified exclusively as jadeite ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$) had the lowest Ca and Fe relative weight percentages and therefore higher Si relative weight percentages. On the other hand, the samples with higher Fe and Ca relative weight percentages were the ones identified as omphacite ($(\text{Ca}, \text{Na})(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Al})\text{Si}_2\text{O}_6$).

The results indicate that, on its own, XRF does not provide enough information to differentiate between mineral species and it is not adequate for identifying major and/or minor mineral phases. However, it does complement the molecular characterization and could be used alongside color analysis.

Table I. Summary of FT-IR and Raman spectroscopic results and abrading treatment of the MFZ samples

Sample	Mineral identification ^a		Jadeite percentage by Raman spectroscopy		Abraded
			Confocal	Portable	
	FT-IR	Confocal Raman	Confocal	Portable	
FYJ01	Jd	Jd	90.7	87.5	No
FYJ02	Jd, Omp	Jd	92.9	87.0	Yes
FYJ03	Jd	Jd, Anl	95.2	89.2	No
FYJ04	Jd	Jd	92.9	89.2	No
FYJ05	Jd	Jd, Ab	92.9	87.9	No
FYJ06	Jd	Jd, Ant	97.5	91.3	Yes
FYJ07	Jd, Omp	Jd, Omp	83.9	79.5	Yes
FYJ08	Jd	Jd	94.0	87.8	No
FYJ09	Jd, Ab	Jd, Ab	97.5	85.3	Yes
FYJ10	Jd	Jd, Anl	97.5	94.1	Yes
FYJ11	Jd, Ab	Jd, Ab	97.5	90.2	No
FYJ12	Jd	Jd, Anl	94.0	90.0	No
FYJ13	Jd	Jd	92.9	93.6	No
FYJ14	Jd	Jd, Phl	54.5	89.7	No
FYJ15	Jd	Jd, Ab	98.8	91.4	No
FYJ16	Jd	Jd, Anl	96.7	89.8	Yes
FYJ17	Jd	Jd	95.7	90.6	No
FYJ18	Jd, Omp	Jd, Omp, Grt	76.7	79.0	No
FYJ19	Omp	Grt, Ttn, Omp	57.3	49.5	No
FYJ20	Jd, Omp	Jd	93.4	85.0	Yes
FYJ21	Jd, Omp	Jd, Omp	79.4	94.7	No
FYJ22	Jd, Omp	Jd, Omp, Ttn	77.1	83.7	No

FYJ23	Jd, Omp	Jd, Omp, Rut	74.9	85.7	No
FYJ24	Jd	Jd	92.9	90.8	No
FYJ25	Jd, Omp	Jd	90.7	90.3	No
FYJ26	Jd	Jd, Ab	92.9	91.9	No
FYJ27	Jd	Jd, Anl	90.7	84.4	No
FYJ28	Jd	Jd	92.9	89.6	No
FYJ29	Omp	Ttn, Omp	45.5	43.4	No
FYJ30	Jd	Jd, Anl	93.6	93.6	No
FYJ31	Omp	Omp, Anl	41.5	42.9	No
FYJ32	Jd	Jd	96.2	91.0	No
FYJ33	Omp	Omp, Ttn	52.2	55.4	Yes
FYJ34	Omp, Grt	Omp, Grt	-	-	Yes
FYJ35	Jd	Jd	89.0	90.3	No
FYJ36	Omp	Omp	50.0	50.0	Yes
FYJ37	Jd	Jd, Ab	93.6	91.9	No
FYJ38	Jd, Omp	Omp, Ttn	50.0	80.9	No
FYJ39	Jd	Jd, Anl	97.5	91.9	No
FYJ40	Jd	Jd	91.3	90.8	No
FYJ41	Jd, Omp	Jd	92.9	88.1	No
FYJ42	Omp	Jd, Omp	63.4	56.1	No
FYJ43	Ab, Jd	Jd, Omp, Ttn	51.0	54.7	No
FYJ44	Jd, Ab	Jd, Ab	93.8	88.1	No
FYJ45	Jd, Ab	Jd	88.4	87.5	No

^a Ab, albite; Anl, analcime; Ant, anatase; Grt, garnet; Jd, jadeite; Omp, omphacite; Phl, phlogopite; Rut, rutile; Ttn, titanite.

As discussed in introduction, the jade artifacts exhibit highly heterogeneous surface topography. Such differences in surface roughness strongly affect the spectroscopic results and sometimes the associated mineral identification. In order to study such effect, 11 of the 45 polished MFZ samples, including at least one sample of each of the minerals previously identified, were subjected to an abrading treatment and analyzed using XRF, FT-IR and Raman spectroscopies. To be able to compare the sample's roughness, profilometry was performed along with the calculation of the arithmetic average height (R_a). The R_a is a widely used parameter that describes surface topography and height variations, it is defined as the average absolute deviation of roughness height with respect to the mean line (Gadelmawla et al., 2002).

Table II. Arithmetic average height (R_a) on both polished and abraded faces of the 11 MFZ samples that were subjected to controlled abrasion.

Sample	R_a polished face (μm)	R_a abraded face (μm)
FYJ02	0.48	1.55
FYJ06	1.04	5.28
FYJ07	0.47	1.81
FYJ09	0.63	2.85
FYJ10	0.60	2.37
FYJ16	0.36	2.30
FYJ20	0.37	1.59
FYJ33	1.05	3.27
FYJ34	0.84	4.28
FYJ36	0.43	1.80
FYJ44	0.85	1.92

As shown in table II, the abrading treatment causes, in most cases, approximately a fourfold increase in each sample's arithmetic average height. Such differences in surface roughness cause changes in the XRF, FT-IR and Raman spectra, for example: shifts, loss of bands and intensity reduction. This spectral differences between polished and abraded faces can be explained by the decrease of specular reflection and the enhancement of diffusion processes (Ricci et al., 2006).

The Raman spectra of abraded surfaces exhibited a great reduction in the band's intensity, and, in some cases, couldn't be distinguished from the baseline. Such behavior was observed in Raman spectra obtained with both portable and confocal spectrometers. The results suggest that Raman spectroscopy, obtained with the experimental conditions described in the previous section, would not be appropriate for the identification of minerals in samples with rough surfaces, or at least in samples with an arithmetic average height greater than $1.05 \mu\text{m}$.

The intensity of the XRF spectra was also significantly reduced after the abrasion; in this case, the qualitative and quantitative elemental analysis can be greatly affected, specially for minor and trace elements.

Considering that, from all the techniques included in this study, FT-IR is the most suitable technique for identifying major minerals during in situ studies, a detailed discussion of the influence of surface roughness on FT-IR spectra is presented here. All of the effects previously mentioned, as can be seen when comparing the spectra obtained in the sample's polished and abraded faces (figure 6).

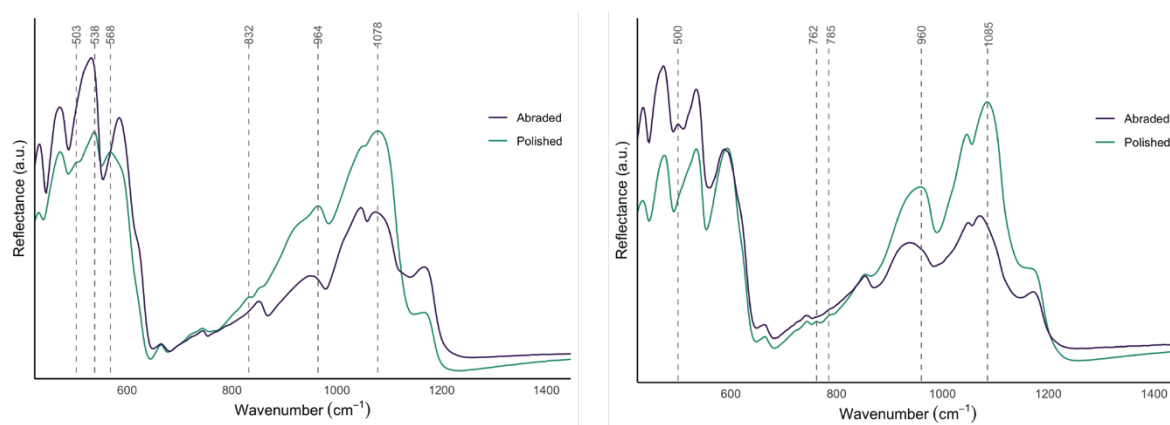


Figure 6. Normalized FT-IR spectra of polished and abraded samples identified as jadeite and omphacite: FYJ02 (A) and jadeite and albite: FYJ44 (B).

For instance, the FT-IR spectra of sample FYJ44 (figure 6), in which jadeite and albite were identified, a 13-21 cm⁻¹ shift toward lower wavenumbers can be seen after the abrasion, especially in the absorption bands centered at 960 and 1085 cm⁻¹. While the spectra of sample FYJ02, in which the minerals jadeite and omphacite were identified, display a shift of similar magnitude yet variable direction (± 20 cm⁻¹ shifts), as can be seen in figure 6.

Nonetheless, it can be noted that the magnitude of the shift is not constant along the spectra. Another difference between the FT-IR spectra of polished and abraded samples is the loss of a band. An example of which is depicted in figure 6, particularly in the bands centered at 762 and 785 cm^{-1} , those bands were visible in the polished area of sample FYJ44 but were no longer seen after the abrasion. The loss in intensity is another effect seen in the FT-IR spectra after the abrading treatment, in this case the decrease in spectral intensity varies between 17-87%. This change is more noticeable in the spectral range between 800-1200 cm^{-1} , for almost every band in all of the minerals identified. The loss of intensity can be seen in figure 6 A-B, markedly in the bands centered at 1078 cm^{-1} and 964 cm^{-1} of sample FYJ02, as well as those centered at 1085 cm^{-1} and 960 cm^{-1} of sample FYJ44.

Furthermore, partial least squares regression (PLSR) was examined to describe the association between R_a and the intensity variation in the FT-IR spectra. The PLSR model was computed using the pls R package and validated using a Leave One Out Cross Validation (LOOCV). The 4 components explained 99.3 % of the data variance, with a Root Mean Squared Error of Prediction (RMSEP) of 0.235 and a R^2 of 0.896. As shown in figure 7, PSL regression model results in a good fit for our data set and could be used in future studies for a *in situ* fast approximation of R_a of jadeite samples.

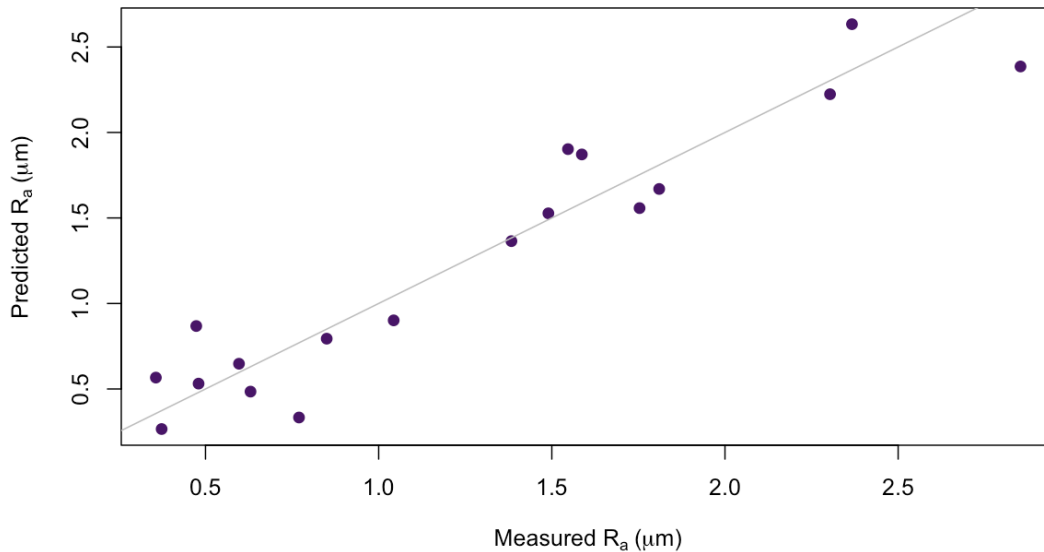


Figure 7. Experimental R_a versus the predicted R_a values obtained from the PLSR model with the FT-IR spectra in the range $400\text{-}644\text{ cm}^{-1}$.

All of these observations indicate that the roughness of the materials has an effect on the spectra, particularly in samples with higher arithmetic average height. The resulting spectral changes (such as shifts, decrease or increase of a band's intensity, slight broadening, etc.) might lead to an inappropriate identification of the main mineral components, additionally, they might induce an effect in the statistical analysis as well as. Especially when working with mixtures of minerals that have great similarities in their chemical composition or when identifying minerals present in lesser amounts; for example, jadeite/omphacite and jadeite/albite, respectively.

Therefore, sample roughness should be an important parameter to take into account when applying spectroscopic techniques for characterizing jadeite and greenstones. For upcoming research, it would be advisable to compare FT-IR spectra of samples with similar roughness and priority should be given to samples with smaller R_a values. For that reason,

the subsequent functional data analysis was performed exclusively with the FT-IR spectra of the polished faces of the samples.

Spectroscopic analysis of archaeological artifacts

The Axe-god pendants are presented here as a case study because they serve as an example of how roughness can influence the spectral characterization of jade and greenstone archaeological artifacts. As previously mentioned, this distinct design of pendant has visible differences in roughness between their front and back sides, as a consequence of the crafting techniques employed in their making.

As detailed in table III, the 12 Axe-God pendants included in this study display greater irregularities on the surface of their back side, which is reflected in higher arithmetic average height values. The R_a values of the front face of the artifacts range from 0.77 to 2.41 μm , while the values calculated on the back side of the artifacts are in every case higher than 1 μm , going from 1.53 up to 3.84 μm .

Taking into account the issues previously discussed, as well as the profilometry results, the spectroscopic characterization of the archaeological samples was performed exclusively on the front face of the artifacts. These samples were subjected to the same characterization techniques as the MFZ samples, a summary of the results can be seen in table III.

Table III. Summary of spectroscopic and profilometry results for the Axe-God pendants samples

Artifact	Mineral identification		Jadeite percentage		R_a (μm)	
	FT-IR	Raman	Confocal	Portable	Front	Back
2079	Jd	Jd, Ttn	94.91	79.53	1.38	1.75
2105	Qtz	Qtz	-	-	1.36	2.36
2109	Qtz	Qtz	-	-	1.04	2.21

2219	Jd, Ab, Omp	Jd, Ttn	85.84	80.9	0.77	1.49
2250	Act, Tr	Act, Tr	-	-	2.41	3.61
4451	Jd	Jd	95.91	80.61	0.88	1.53
4455	Jd, Omp	Jd, Omp	81.49	64.25	0.91	2.57
4494	Jd, Ab	Jd, Ab, Omp	88.13	75.95	2.08	3.84
5921	Jd, Ab, Omp	Jd, Omp, Ab	83.89	72.63	2.24	4.17
6483	Ab	Ab	-	-	2.37	2.43
6496	Ab	Ab	-	-	1.33	3.47
6808	Act, Tr	Act, Tr	-	-	0.98	1.86

^a Ab, albite; Act, Actinolite; Jd, jadeite; Omp, omphacite; Qtz, Quartz; Ttn, Titanite; Tr, tremolite.

Compared to the MFZ samples, the axe-god pendants present a greater variety of major minerals; the FT-IR results show that in these samples tremolite-actinolite (also referred to as nephrite) and quartz were identified in addition to the previously mentioned jadeite, albite and omphacite. Furthermore, confocal Raman spectroscopy allowed for the identification those minerals as well as titanite as a minor mineral (table III).

As discussed earlier, both FT-IR and confocal Raman spectroscopy are useful techniques to identify major minerals. Nonetheless, in the case of archaeological artifacts guarded at museums, FT-IR would be a more suitable technique for *in situ* studies due to its portability. Therefore, the subsequent statistical analysis was based on the FT-IR spectra.

More specifically, functional principal component analysis (FPCA) allowed to distinguish that, in the case of the 11 MFZ samples with polished and abraded areas, surface roughness is a relevant criterion that influences spectra similarity (figure 8A). The samples with higher R_a values (abraded samples) display greater similarities in their spectra, which can not only affect the interpretation of this type of statistical results but the mineral identification as well. In contrast, the FPC scores of spectra obtained in spots with lower R_a reflect more clearly the differences in mineralogical composition and therefore favors an accurate identification.

Furthermore, FPCA artifacts (figure 8B). In this instance the FPCA was performed exclusively on the spectra obtained in regions with lower R_a : polished face in the case of MFZ samples and front face in the case of Axe-God pendants.

The representation of the scores of the first two functional principal components for the 45 MFZ samples, the 12 archaeological artifacts and reference spectra from databases are displayed in figure 8B. In every case, the samples that were identified as a certain mineral or group of minerals (shown in the same color in figure 8B) have similar scores in the first two functional principal components and are, in almost every case, assigned the same cluster when performing k-means clustering.

For example, the largest cluster of observations found in the bottom right corner of figure 8, includes spectra of jadeite and mixtures of jadeite and other minerals of similar chemical composition: omphacite and albite. Whereas other minerals, such as quartz, are grouped separately due to the great differences in composition that are reflected in the FT-IR spectra and consequently in the FPCA scores.

Figure 8. Scores of the first two functional principal components for the pre-treated FT-IR spectra of (A) 11 MFZ samples that received abrading treatment and (B) 45 MFZ samples, the 12 archaeological artifacts and as well as reference spectra from databases.

Additionally, it should be noted that the samples identified as a certain mineral have FPCA scores close to the ones from its corresponding reference spectra; which suggests that the mineral identification was accurate.

Moreover, the archaeological samples displayed scores similar to the ones from the MFZ samples and of the reference spectra; which indicates that this procedure is adequate for

identifying and distinguishing the main mineral phases in jade and greenstone axe-god pendants.

Conclusions

Overall, the spectroscopic results indicated that XRF, Raman and FT-IR spectra of jadeite-bearing rocks and greenstones is strongly influenced by the sample's surface roughness. The effects varied among samples and included intensity reduction and spectral shifts. To further examine how the spectra intensity variation relates to R_a PLSR regression was presented; the results indicate that this methodology could be applied in future studies.

Altogether, the spectral variations become more noticeable as surface roughness increased and were observed in both MFZ samples and in archaeological artifacts. Consequently, any spectroscopic characterization of this type of samples should be performed preferably in areas with smaller R_a values. In the case of Axe-god pendants, the profilometry results indicate that the surface topography of their front faces is more suitable for spectroscopic characterization.

Regarding the physicochemical analytical techniques, both confocal Raman and FT-IR spectroscopy are useful for identifying major mineral phases. However, portable FT-IR spectroscopy will be the technique preferred in future studies due to its suitability for in situ studies.

Lastly, the FT-IR spectra were analyzed using an innovative statistical analysis that treats the spectra as functional data FPCA and k-means clustering confirm that FT-IR spectroscopy is an adequate technique to distinguish the differences in mineral composition of this type of geological and archaeological samples.

Supporting information



2079



2105



2109



2219



2250



4451



4455



4494



5921



6483



6496



6808

Figure 9. Photographs of the 12 Axe-God pendants from the Museo del Jade y de la Cultura Precolombina.

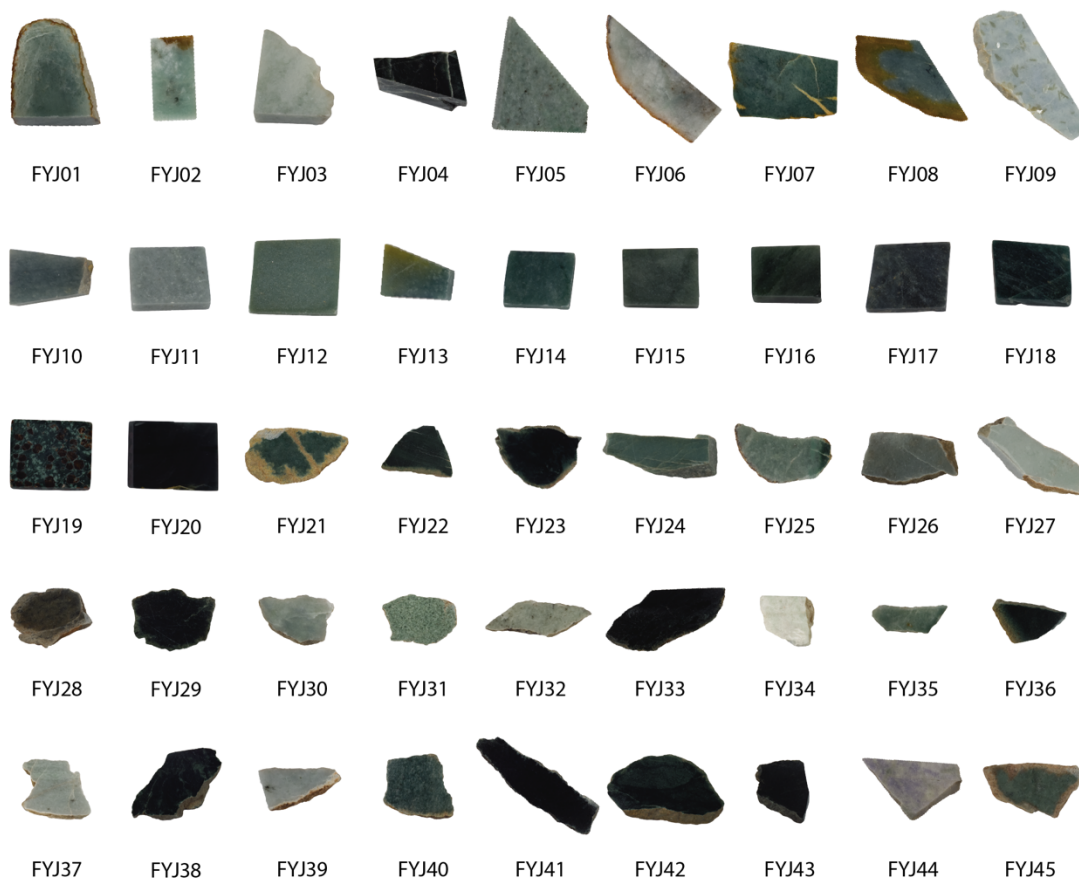


Figure 10. Photographs of the 45 cut and polished jade and greenstone rock samples extracted from the Motagua Fault Zone in Guatemala

Capítulo 3. Caracterización no invasiva de colgantes hachoides del Museo del Jade y de la Cultura Precolombina

3.1. Resumen

En este capítulo se describe la caracterización de la composición mineralógica de 226 colgantes hachoides del Museo de Jade y de la Cultura Precolombina, lo cual representa aproximadamente un 10% del total de artefactos de jade y piedras verdes de esa colección. Para este fin se empleó un equipo portátil de espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier. En total se identificaron 12 minerales mayoritarios, dentro de estos la jadeíta y sus minerales asociados fueron los más frecuentes. Además de estos minerales foráneos también se identificaron otros como cuarzo, serpentinas y micas que se pueden encontrar en el país.

Posteriormente, la muestra de artefactos también fue clasificada según criterios estilísticos dentro de cinco categorías (antropomorfo, avimorfo, quimera, simple y felino), cada una con sus respectivas subdivisiones (doce subgrupos en total). Todos estos el motivo antropomorfo fue el más frecuente (35%), mientras que el motivo felino fue el menos frecuente (5%).

Por último, se analizaron ambos conjuntos de datos de forma conjunta para estudiar posibles correlaciones. No obstante no se encontró ninguna correlación clara entre la composición mineralógica y el diseño de los colgantes.

Los detalles de la metodología, muestras, resultados y discusión se recopilaron en un artículo científico que fue sometido a la revista Cuadernos de Antropología. A continuación se presenta dicho artículo.

Integrated mineralogical and typological study of Axe-God pendants from the Jade and pre-Columbian Culture Museum in Costa Rica

Camila Hernández-Murillo ^{a,b}, Sergio García Piedra ^c, Patricia Fernández Esquivel ^{d, e},
Matthieu Ménager ^{e, f}, Mavis L. Montero ^{a, b}

^a Escuela de Química, Universidad de Costa Rica, San José, Costa Rica

^b Centro de Investigación en Ciencia e Ingeniería de Materiales (CICIMA), Universidad de Costa Rica, San José, Costa Rica

^c Museo del Jade y de la Cultura Precolombina, Instituto Nacional de Seguros, San José, Costa Rica

^d Escuela de Antropología, Universidad de Costa Rica, San José, Costa Rica

^e Centro de Investigaciones Antropológicas, Universidad de Costa Rica, Costa Rica

^f IMBE- Avignon University/ CNRS/ IRD/ Aix-Marseille University, Restoration Engineering of Natural and Cultural Heritage, Faculty of Sciences, Avignon, France

Abstract

The mineralogical composition and typological classification of a group of 226 Axe-God pendants from the Jade and pre-Columbian Culture Museum in San José (Costa Rica) was studied, using a non-invasive characterization technique and a novel stylistic classification scheme. Possible composition-design correlations were examined through descriptive statistical analysis. This study constitutes an initial step towards the comprehensive analysis of this distinctive pendant design.

Introduction

In modern-day Costa Rica, near the border between the Mesoamerican and the Intermediate region, took place one of the largest jade and greenstone work-shops of Lower Central America. Here, thousands of artifacts were produced, starting around 800-500 BCE

up until the decline and end of this lapidary tradition estimated around 700-900 CE (Mora-Marín et al., 2013; Snarskis, 2003). Among the several designs and types of ornaments carved in jade and green-stone, there's a specific style that is representative of Costa Rica's greenstone lapidary tradition: the Axe-God pendants. This distinct design displays an animal or human figure on its upper section (referring to the head or crest), an axe-like lower section, as well as transversally drilled perforations that allowed its suspension (Fig. 1), most likely to be worn as pendants (Kuboyama, 2019; Mora-Marín, 2016; Snarskis, 2003).

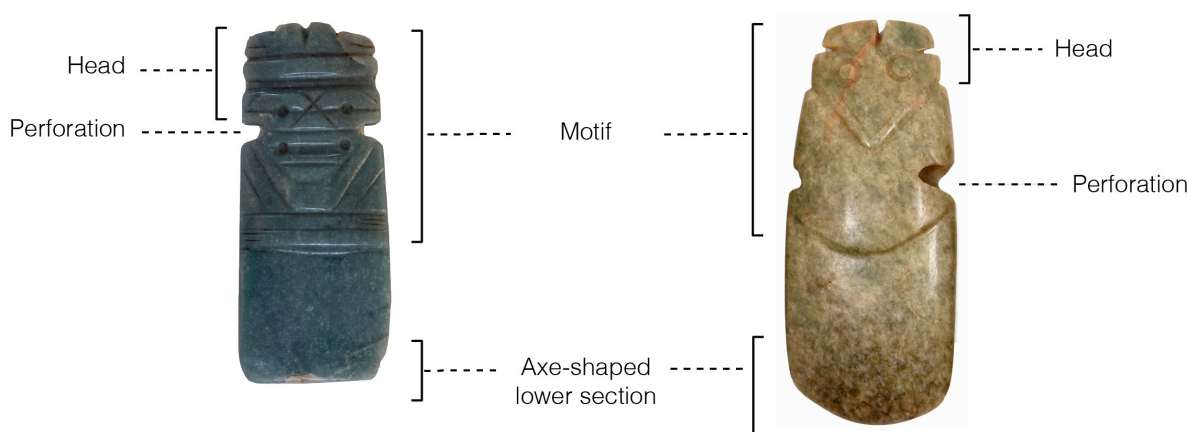


Figure 1. Photographs of two Axe-God pendant and their characteristic features: artifact 4451 (left) and artifact 6483 (right).

In Mesoamerica and Lower Central America, jade and greenstones were highly valued materials with great symbolic meaning, they were often used to craft ritual objects and as markers of social and political distinction (Guerrero, 1999; Hoopes, 2005). Nonetheless, several authors have highlighted that the pre-Columbian societies in this region used raw materials with a broad mineralogical diversity, that included, but was not limited to jadeite and its associated minerals (Hauff, 1993; Jaime-Riverón, 2010; Snarskis, 2003).

The aim of this study is to explore, through non-invasive physicochemical techniques, if the Axe-God pendants present any correlation between their design and the material employed

in their making, an approach that has not been used yet to study this distinctive artifact design.

The sample of 226 pendants have been selected out of the vast collection of the Jade and pre-Columbian Culture Museum in San José (Costa Rica). This collection includes more than 2500 jade artifacts (Soto, 1999), and therefore represents an ideal opportunity to study the typological and mineralogical diversity of this particular pendant design.

In this instance, the artifact's design will be examined based on a recently published research that proposes a typological classification scheme for the Axe-God pendants that takes into account design features of the head or crest of the pendants (Kuboyama, 2019).

Moreover, the non-invasive mineralogical characterization of the pendants will be centered mainly in Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). FTIR spectroscopy has been reported as an ideal technique to identify the main minerals present in Mesoamerican jadeite and greenstone artifacts (Manrique-Ortega et al., 2019; Robles et al., 2015; Viggiano et al., 2016) and has been found suitable to characterize the mineralogical composition of Axe-God pendants, despite their particular surface topography characteristics (Hernández-Murillo, 2020).

Methodology

Samples

A group of 226 axe-God pendants were selected from the collection of the Museo del Jade y de la Cultura Precolombina in San José, Costa Rica. The artifacts were chosen based on the mineralogical information provided by the museum. The objects selected have reported

mineral compositions of either jadeite, associated minerals or other greenstones common in the collection. Photographs of some samples can be seen in the Supplementary Material section (figure S1). Subsequently the pendants were classified into their corresponding motif category, according to the most recent Axe-God pendant typological categorization (Kuboyama, 2019).

Methods

Portable Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)

To study the vibrational properties of the samples, a portable FTIR spectrometer Bruker Optics Alpha with the external reflection module was used for the measurements, for each spot 35 scans were carried out in order to improve signal-to-noise ratio, focusing in the spectral region between 400-4000 cm^{-1} . The spectra were viewed with the software OPUS 7 and compared with reference spectra from the RRUFF project database (Lafuente et al., 2016) and reported elsewhere (Ostrooumov, 2009; Robles et al., 2015). Taking into account the mineral and geochemical heterogeneity of the objects, for each sample several spots were included in the analysis. In every case, the spots were distributed throughout the object, selecting only flat surfaces with an appropriate location on which both techniques could be performed.

Spectral pre-processing

A series of pre-processing procedures were applied to the spectroscopic data and were chosen according to the spectral requirements; for example: cropping (the range of the FT-IR spectra was cropped to 400-2000 cm^{-1}), baseline correction (polynomial fitting) and filter based on minimal intensity (the spectrum maximum intensity should be at least 0.01 a.u.).

Results and discussion

Mineralogical analysis

The results presented here, in agreement with previous findings (Alvarado and García-Casco, 2019), indicate that Axe-God pendants were carved in jade and in other materials classified as social jade. Altogether, four minerals or mineral mixtures were identified in more than 85% of the artifacts (figure 2A), the most predominant minerals are: Jadeite, omphacite, quartz and albite. More precisely, jadeite was the most abundant mineral in the sample, this mineral was identified in 165 artifacts (around 74% of the artifacts). Moreover, jadeite was identified as the sole major mineral component in approximately 49% of the objects. Nonetheless, in this instance, the high percentage of precious gemstones, such as jade, might be a consequence of the selection process that was carried out during the purchase of this museum's collection. Additionally, several other major and minor minerals were identified in a lesser amount, as shown in figure 2. These minerals include actinolite-tremolite, quartz, albite, diopside, clinozoisite, serpentine, augite, hedenbergite and plagioclase.

It has been stated that the rocks employed in Costa Rica's lapidary tradition display a high mineralogical diversity (Alvarado and García-Casco, 2019). Several authors have highlighted that the possible list of raw materials is not limited to jadeite (which is one of the two mineral species classified as jade) and its associated rocks and minerals, such as omphacite, hedenbergite, augite and albite. In fact, previous investigations indicate that other minerals and rocks with a broader range of colors and textures were used as raw materials as well, including a great variety of igneous, sedimentary and metamorphic rocks,

including quartz, serpentine, dolomite, jasper, siltstone, gabbro, and andesite; all of which are generally referred to as greenstones or as social jade (Alvarado and García-Casco, 2019; Kovacevich and Callaghan, 2019; Powis et al., 2016).

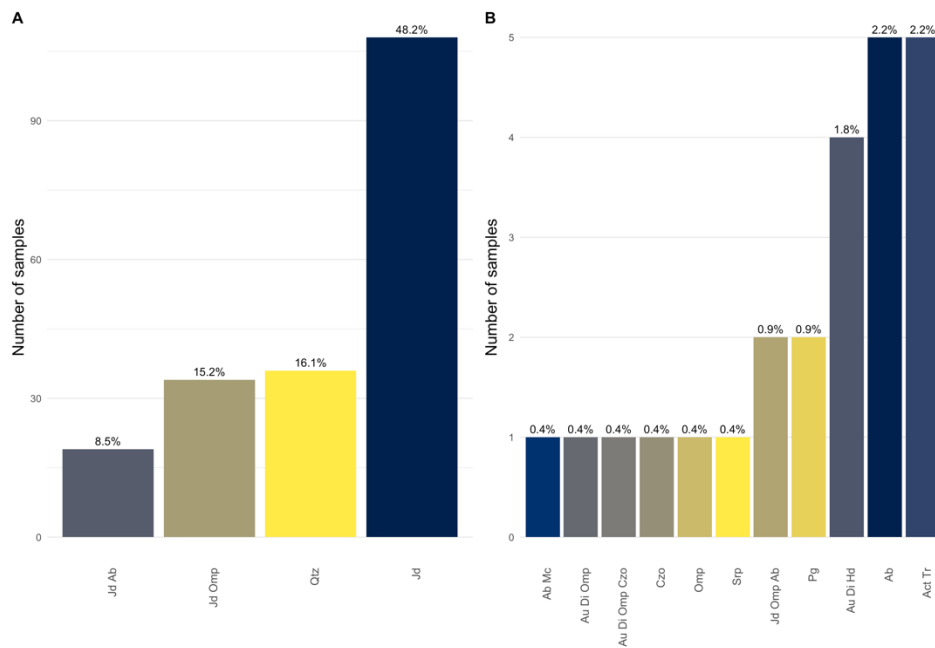


Figure 2. Number and percentage of pendants per type of mineral, divided according to frequency: A) Most abundant minerals and B) Least abundant minerals.

An important question associated to the mineral composition of archaeological artifacts is the source of raw materials. Even though that is not the aim of this study, these results can enrich the discussion of this subject. For instance, jadeite and its associated minerals are of a foreign origin, whereas other minerals such as quartz and serpentine might have a local origin. In particular, quartz appears to have been an intensively used material in the region (figure 2); here it was found to be the major mineral in almost 16% of the samples.

Additionally, the FT-IR analysis offers valuable evidence for the use of nephrite (actinolite-tremolite) in Costa Rica. However, we acknowledge that there are considerable discussions among researchers as to the extent of its use in Lower Central America and Mesoamerica, because of the lack of known exploitable sources for nephrite-bearing rocks in the region.

Typological classification

The 226 artifacts presented in this study include pendants of the five motif categories (anthropomorphous, avian shaped, feline, simple and chimera) and of the thirteen head features recently published by Kuboyama (2019).

It is worth noting that, in this sample, the pendants' designs are not equally distributed among the five motif categories, as detailed in figure 3. Nonetheless, the number of artifacts in each motif category is representative of the distribution of the pendants' design in the museum's collection.

Figure 3. Number of pendants per type of stylistic features in the upper section of the artifact (head), divided according to motif categories.

For instance, the anthropomorphous motif is the most common design among the pendants in this sample, approximately one third of the artifacts (35%) were classified in this category. On the contrary, the feline motif was the least frequent, only 12 pendants presented this design (5%).

Mineralogical-Typological correlation

Afterwards, the correlation between the mineral composition and their stylistic features of these artifacts was examined. These results are displayed in figure 4.

Overall, the present findings show that jadeite is the most abundant mineral, regardless of the design characteristics and classification. Additionally, results suggest that anthropomorphic is the category that displays a greater variety of minerals, in this case only jadeite, albite and quartz were identified. However, these observations might be affected by the number of artifacts in each category.

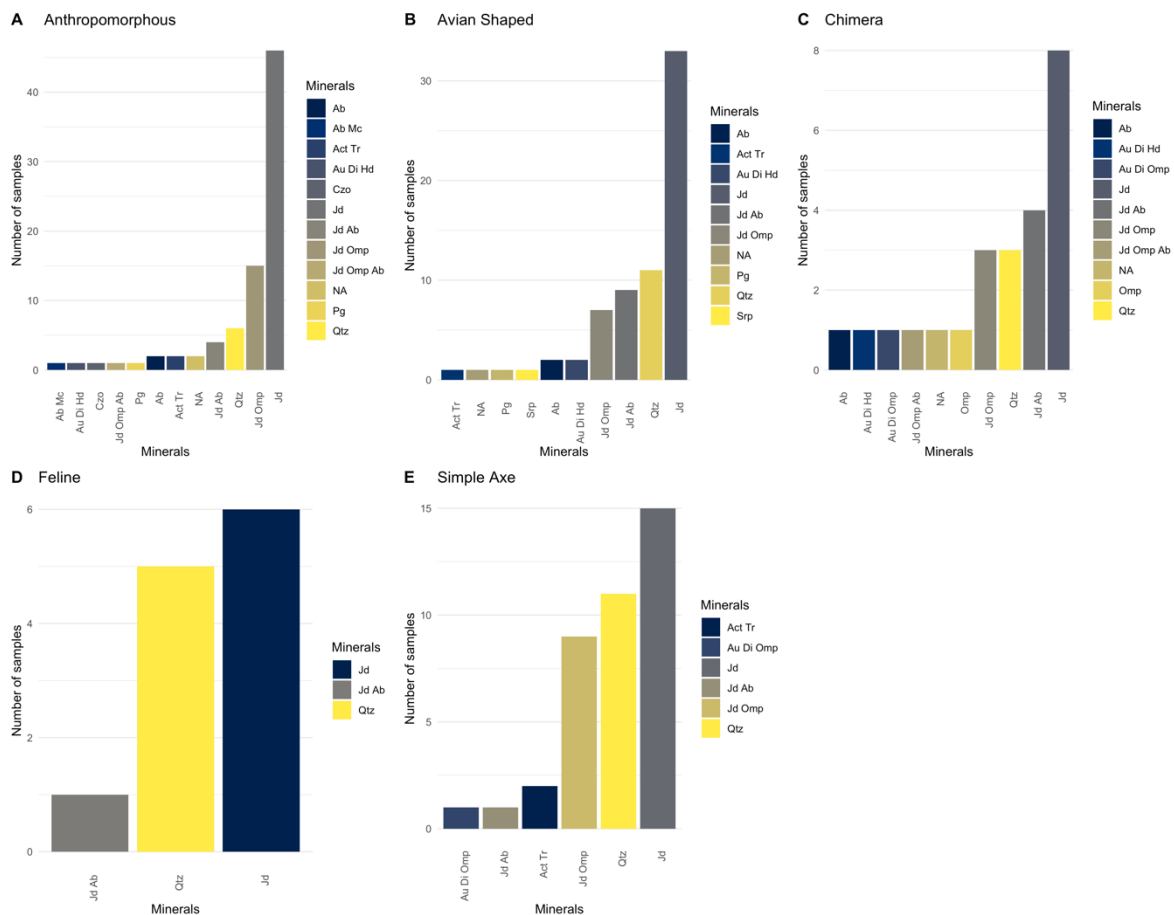


Figure 4. Number of pendants per type of mineral, divided according to motifs: A) Anthropomorphous, B) Avian Shaped, C) Chimera, D) Feline, E) Simple Axe.

The possible material-design correlation can be further examined with a functional principal component analysis (FPCA), where similar FTIR spectra as two symbols located very close

together (Figure 5). For example, samples identified as jadeite, augite, diopside and omphacite (which are minerals with great similarities in their chemical composition and therefore in their FTIR spectra) have, for the most part, very similar scores in the calculated principal components. While other minerals, such as quartz and serpentine, can be seen further apart in figure 5, because of the differences in their chemical composition and spectroscopic results.

Additionally, figure 5 includes a representation of the samples' motif, denoted as the different symbols included in the diagram. Altogether, no significant correlation was observed between the Axe-God pendants' design and the mineralogical composition of the rocks they were carved in.

Figure 5. Scores of the first two functional principal components for the pre-treated FT-IR spectra of the 226 Axe-God pendants from the Jade and Precolumbian Culture Museum.

Table IV. Summary of spectroscopic results and typological classification of the Axe-God pendants

Sample	Minerals ^a	Motif	Head
1189	Jd, Omp	Avian shaped	Bicephalous
1195	Srp	Avian shaped	Simple
1344	Jd	Simple Axe	Simple
1505	Jd Omp	Anthropomorphous	Cap
1508	Act Tr	Simple Axe	Simple
1520	Qtz	Anthropomorphous	Simple
1521	Jd Ab	Anthropomorphous	Cap
1525	Act Tr	Avian Shaped	Simple
1526	Jd	Chimera	Crest
1529	Ab	Anthropomorphous	Bicephalous
1531	Jd Ab	Anthropomorphous	Cap
1547	Qtz	Avian shaped	Simple
1552	Qtz	Avian shaped	Simple
1554	Qtz	Feline	Feline
1558	Jd	Chimera	Bicephalous
1570	Qtz	Chimera	Crest
1575	Jd	Simple Axe	Simple
1587	Jd Omp	Avian Shaped	Tuft
1588	Jd Omp	Anthropomorphous	Cap
1613	Jd	Avian Shaped	Crest

1631	Jd	Avian Shaped	Tuft
1637	Qtz	Simple Axe	Simple
1705	Jd	Anthropomorphous	Cap
1709	Jd	Chimera	Crest
1710	Jd	Avian shaped	Headdress
1711	Jd	Avian shaped	Headdress
1722	Qtz	Chimera	Bicephalous
1730	Jd Omp	Avian Shaped	Tuft
1733	Jd Ab	Feline	Feline
1749	Aug Di Hd	Anthropomorphous	Cap
1753	Qt	Avian shaped	Tuft
1758	Aug Di Hd	Avian Shaped	Tuft
1769	Jd	Avian shaped	Tuft
1772	Jd	Avian Shaped	Tuft
1788	Jd Ab	Avian shaped	Simple
1798	Jd	Avian shaped	Bicephalous
1802	Qtz	Anthropomorphous	Hat
1804	Jd Ab	Avian Shaped	Tuft
1805	Qtz	Anthropomorphous	Cap
1822	Qtz	Anthropomorphous	Cap
1851	Aug Di Omp	Simple Axe	Simple
1856	Jd Ab	Simple Axe	Simple
1873	Jd Omp	Avian shaped	Simple
1900	Qtz	Simple Axe	Simple
1901	Qtz	Simple Axe	Simple
1904	Jd	Simple Axe	Simple
1925	Jd	Avian shaped	Crest
1936	Jd	Avian shaped	Tuft
1942	Jd	Anthropomorphous	Bicephalous
1950	Jd Omp	Anthropomorphous	Bicephalous
1953	Aug Di Omp	Chimera	Crest
1963	Jd	Simple Axe	Simple
1978	Jd	Simple Axe	Simple
1989	Jd	Simple Axe	Simple
2004	Jd	Feline	Feline
2011	Jd	Simple Axe	Simple
2015	Jd Omp	Avian shaped	Crest
2018	Jd Omp	Anthropomorphous	Hat
2024	Jd	Anthropomorphous	Hat
2025	Jd	Simple Axe	Simple
2058	Qtz	Feline	Feline
2059	Qtz	Feline	Feline
2061	Jd	Avian Shaped	Simple
2079	Jd	Simple Axe	Simple
2087	Jd	Chimera	Crest
2101	Qtz	Avian shaped	Headdress
2105	Qtz	Feline	Feline
2106	Jd	Feline	Feline
2109	Qtz	Avian shaped	Simple
2112	Jd	Avian Shaped	Crest
2113	Qtz	Avian shaped	Tuft
2143	Jd Omp	Avian shaped	Simple
2167	Aug Di Hd	Avian Shaped	Crest
2188	Aug Di Hd	Chimera	Crest
2192	Qtz	Simple Axe	Simple

2194	Qtz	Simple Axe	Simple
2219	Jd Omp Ab	Anthropomorphous	Simple
2231	Qtz	Simple Axe	Simple
2233	Qtz	Simple Axe	Simple
2240	Jd Omp	Simple Axe	Simple
2246	Jd Omp	Simple Axe	Simple
2247	Jd Omp	Simple Axe	Simple
2248	Jd	Avian shaped	Headdress
2250	Act Tr	Simple Axe	Simple
2263	Qtz	Simple Axe	Simple
2267	Qtz	Simple Axe	Simple
2275	Qtz	Avian shaped	Tuft
2289	Jd Omp	Simple Axe	Simple
2290	Qtz	Simple Axe	Simple
2297	Qtz	Simple Axe	Simple
2360	Jd Omp	Simple Axe	Simple
2367	Jd Omp	Simple Axe	Simple
3305	Jd	Anthropomorphous	Cap
4450	Ab Mc	Anthropomorphous	Bicephalous
4451	Jd	Anthropomorphous	Bicephalous
4455	Jd Omp	Chimera	Crest
4457	Jd	Avian shaped	Bicephalous
4494	Jd Ab	Avian shaped	Tuft
4508	Jd	Anthropomorphous	Hat
4594	Act Tr	Anthropomorphous	Hat
4872	Jd Ab	Avian shaped	Headdress
4884	Jd Ab	Anthropomorphous	Cap
5862	Jd Omp	Anthropomorphous	Cap
5881	Qtz	Chimera	Bicephalous
5915	Jd	Feline	Feline
5916	Czo	Anthropomorphous	Cap
5921	Jd Omp Ab	Chimera	Bicephalous
5926	Jd	Chimera	Bicephalous
5929	Jd Ab	Avian shaped	Crest
5930	Jd	Avian shaped	Crest
5931	Jd	Avian shaped	Crest
5932	Jd Ab	Chimera	Crest
5945	Jd	Anthropomorphous	Cap
6166	Qtz	Avian Shaped	Crest
6170	Qtz	Avian shaped	Bicephalous
6174	Ab	Anthropomorphous	Hat
6176	Jd Ab	Chimera	Bicephalous
6185	Jd	Avian shaped	Bicephalous
6198	Jd	Anthropomorphous	Cap
6201	Jd	Avian Shaped	Crest
6205	Jd	Anthropomorphous	Bicephalous
6220	Jd	Avian shaped	Headdress
6222	Jd	Avian shaped	Headdress
6226	Qtz	Avian shaped	Headdress
6231	Jd	Chimera	Bicephalous
6233	Jd Ab	Avian shaped	Simple
6236	Qtz	Avian shaped	Simple
6240	Jd Omp	Simple Axe	Simple
6242	Jd	Avian shaped	Crest
6254	Jd	Simple Axe	Simple

6263	Jd	Simple Axe	Simple
6302	Jd Omp	Simple Axe	Simple
6315	Jd Omp	Simple Axe	Simple
6319	Jd	Simple Axe	Simple
6321	Qtz	Feline	Feline
6322	Qtz	Anthropomorphous	Cap
6363	Jd	Simple Axe	Simple
6372	Jd	Anthropomorphous	Cap
6431	Jd Omp	Anthropomorphous	Cap
6432	Jd	Anthropomorphous	Bicephalous
6433	Jd Ab	Avian shaped	Bicephalous
6436	Jd Ab	Chimera	Crest
6443	Jd	Anthropomorphous	Cap
6445	Jd	Avian shaped	Crest
6449	Jd	Anthropomorphous	Cap
6453	Jd Omp	Avian shaped	Bicephalous
6454	Jd	Anthropomorphous	Bicephalous
6459	Jd Omp	Anthropomorphous	Cap
6468	Jd	Avian shaped	Simple
6469	Jd Ab	Chimera	Crest
6470	Ab	Avian Shaped	Tuft
6473	Jd	Anthropomorphous	Cap
6480	Jd	Anthropomorphous	Cap
6483	Ab	Avian shaped	Bicephalous
6484	Jd	Avian shaped	Tuft
6496	Ab	Chimera	Crest
6507	Jd	Avian shaped	Headdress
6601	Jd	Anthropomorphous	Simple
6605	Jd	Anthropomorphous	Bicephalous
6607	Jd	Anthropomorphous	Bicephalous
6608	Jd	Anthropomorphous	Simple
6611	Jd Omp	Anthropomorphous	Hat
6636	Jd	Avian shaped	Headdress
6640	Jd	Anthropomorphous	Hat
6642	Jd	Anthropomorphous	Bicephalous
6646	Jd	Anthropomorphous	Cap
6649	Jd	Anthropomorphous	Hat
6650	Jd	Avian Shaped	Tuft
6651	Prg	Avian shaped	Headdress
6666	Jd	Feline	Feline
6667	Jd Omp	Chimera	Bicephalous
6674	Jd Ab	Anthropomorphous	Cap
6675	Jd Omp	Anthropomorphous	Cap
6680	Jd	Anthropomorphous	Cap
6681	Jd	Anthropomorphous	Cap
6683	Jd	Anthropomorphous	Cap
6685	Jd	Feline	Feline
6686	Jd	Anthropomorphous	Hat
6689	Jd	Anthropomorphous	Bicephalous
6690	Jd	Anthropomorphous	Hat
6695	Jd Omp	Anthropomorphous	Hat
6696	Jd Ab	Avian shaped	Crest
6698	Jd	Avian shaped	Crest
6699	Jd	Avian shaped	Crest
6700	Jd	Chimera	Crest

6701	Jd	Chimera	Bicephalous
6703	Omp	Chimera	Bicephalous
6706	Jd	Anthropomorphous	Cap
6708	Jd	Anthropomorphous	Hat
6721	Jd	Anthropomorphous	Cap
6733	Jd	Simple Axe	Simple
6736	Jd	Anthropomorphous	Cap
6739	Jd	Feline	Feline
6747	Jd	Anthropomorphous	Bicephalous
6754	Jd	Anthropomorphous	Hat
6762	Jd	Avian shaped	Headdress
6769	Jd	Anthropomorphous	Simple
6777	Jd Omp	Anthropomorphous	Cap
6778	Jd	Anthropomorphous	Bicephalous
6786	Jd	Avian shaped	Bicephalous
6788	Jd	Anthropomorphous	Cap
6789	Jd	Anthropomorphous	Cap
6791	Jd	Avian shaped	Bicephalous
6795	Jd	Avian shaped	Headdress
6801	Jd Ab	Avian shaped	Tuft
6803	Jd Omp	Anthropomorphous	Simple
6808	Act Tr	Anthropomorphous	Simple
6820	Jd Omp	Chimera	Crest
6855	Jd	Anthropomorphous	Hat
6856	Jd Omp	Anthropomorphous	Cap
6857	Jd	Anthropomorphous	Simple
6860	Jd Omp	Anthropomorphous	Simple
6871	Jd	Anthropomorphous	Cap
6873	Jd Omp	Anthropomorphous	Hat
6876	Jd	Avian shaped	Tuft
6881	Jd	Anthropomorphous	Cap
6882	Jd	Anthropomorphous	Cap
6884	Qtz	Anthropomorphous	Hat
6907	Jd	Simple Axe	Simple
6920	Jd	Anthropomorphous	Hat
6941	Prg	Anthropomorphous	Cap

^aAct, actinolite; Ab, albite; Aug, augite; Czo, Clinozoisite; Jd, jadeite; Omp, omphacite; Prg, paragonite; Qtz, Quartz; Tr, tremolite.

Conclusions

Overall, 12 different minerals were identified using non-invasive FT-IR spectroscopy. The results showed that jadeite and its associated minerals were the most frequent material used for this distinct pendant design, these foreign minerals were present in around 74% of the artifacts. Other geologically more abundant minerals (such as quartz, serpentine and

tremolite-actinolite) were identified as well. The artifacts were classified among the five motif categories (anthropomorphous, avian shaped, simple, chimera and feline) previously reported in literature, with the anthropomorphous motif being the most numerous group and feline the least frequent motif. These findings suggest that the Axe-God pendants' design is not directly related to the type of rock used as raw material.

Supporting information

Figure S1. Photographs of axe-god pendants from the five different motifs and their respective head categories.

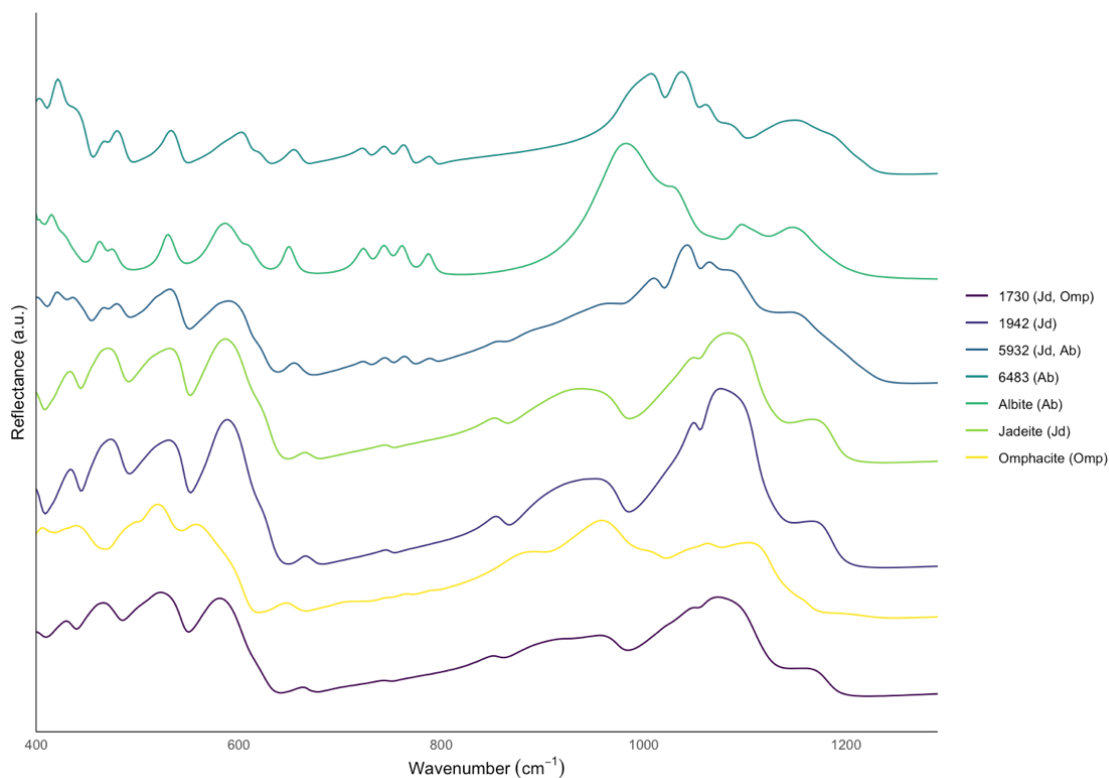


Figure S2. Examples of FTIR spectra of jadeite and its associated minerals, including spectra from Axe-God pendants and of reference samples (Lafuente et al., 2016; Robles et al., 2015).

Capítulo 4. Caracterización no invasiva de colgantes hachoides del Museo Nacional de Costa Rica

Adicionalmente se analizaron 33 colgantes hachoides resguardados en el Museo Nacional de Costa Rica con información sobre el contexto arqueológico. Los colgantes provienen de 14 sitios arqueológicos de las regiones arqueológicas Central y Gran Nicoya que fueron ocupados desde 800 a.C. al 1550 d.C. Todos los colgantes fueron analizados empleando FTIR, usando la metodología descrita en los capítulos previos. La información y resultados sobre estos artefactos se puede encontrar en la Tabla II y Figura 4. Dentro de estos colgantes se encontraron minerales similares a los identificados en los colgantes del Museo del Jade y de la Cultura Precolombina, incluyendo los dos tipos de jade (jadeíta y nefrita), minerales asociados (diópsido, augita, hedenbergita y onfacita), así como otros minerales de posible origen local como cuarzo y serpentina.

Figura 4. Número de colgantes hachoides según los minerales mayoritarios identificados en la muestra de 33 colgantes hachoides del MNCR.

Al igual que se describió en el capítulo III, la jadeíta y sus minerales asociados son los materiales más abundantes. Sin embargo, en esta muestra también destaca el alto porcentaje de cuarzo y de nefrita.

Para estudiar la posible relación de estos datos con la clasificación estilística se realizaron los gráficos mostrados en la Figura 5. Los artefactos se clasificaron dentro de los grupos estilísticos expuestos por Kuboyama (2019), se incluyeron colgantes de los grupos: Simple, antropomorfo, avimorfo y quimera. No se identificó ningún colgante de la categoría “Felino”.

En el caso de los colgantes hachoides del Museo Nacional de Costa Rica, al igual que con los colgantes del Museo del Jade y de la Cultura Precolombina, no se encontró ninguna asociación clara entre la composición y el diseño de los colgantes. No obstante, cabe destacar que la cantidad de artefactos del MNCR analizados es aproximadamente siete veces menor a la cantidad discutida en el capítulo anterior, lo cual dificulta identificar cualquier posible asociación.

Figura 5. Número de colgantes hachoides del MNCR según la composición mineralógica identificada, para cada uno de los motivos estilísticos: A) Simple, B) Antropomorfo, C) Avimorfo, D) Quimera.

Tal como se señala en la tabla V, la mayoría de los artefactos analizados (aproximadamente un 94%) fueron encontrados en sitios arqueológicos de la región Gran Nicoya. Por otra parte, de la región Central solamente se analizaron dos colgantes, provenientes de dos sitios arqueológicos distintos. Esta diferencia tan marcada en la distribución geográfica de los sitios dificulta enormemente la comparación del uso de los distintos materiales en ambas regiones arqueológicas.

En cuanto a la temporalidad de los contextos asociados a los colgantes, se pueden resaltar algunos datos de interés. Por ejemplo, la presencia de jadeíta se registró en el sitio con fechamiento más temprano (La Regla, 800 a.C. – 390 d.C.) y en apariencia el uso de este material se mantuvo a lo largo del tiempo, registrándose su presencia incluso en el sitio arqueológico El Silo (800-1350 d.C) que es el de fechamiento más tardío.



Figura 6. Fotografías de algunos de los colgantes hachoides de “jade social” del Museo Nacional de Costa Rica.

Cabe destacar que dentro de los artefactos del MNCR se encontró una gran cantidad de “jade social”, no obstante, un gran porcentaje de estos artefactos tienen superficies con una alta rugosidad lo que impide la identificación de sus minerales mediante las técnicas espectroscópicas que se emplearon en esta metodología (ver figura 5). Para la identificación de los minerales en este tipo de muestras con texturas rugosas se podría evaluar el uso de otras técnicas como difracción de rayos X (XRD), con la limitante de no tener un equipo portátil y que por lo tanto requeriría el traslado de dichas piezas a la Universidad.

Tabla II. Información sobre los sitios arqueológicos, resultados de la caracterización fisicoquímica y detalles estilísticos de los colgantes hachoides del Museo Nacional de Costa Rica

Región	Sitio Arqueológico	Rango temporal	Artefacto	Identificación	Motivo	Cabeza
Central	Hacienda El Molino ¹	300 a.C – 300 d.C.	37	Grupo Cuarzo	Avimorfo	Simple
	Talamanca ²	300-500 d.C.	34	Jadeíta	Avimorfo	Otus

	Los Guacales ³	300 – 800 d.C.	20	Tremolita Actinolita	Simple	Simple
	Desagüe ⁴	300 – 800 d.C.	20	Grupo Cuarzo	Avimorfo	NA
			146	Grupo Cuarzo	Avimorfo	NA
	Monte Sele ⁵	300-500 d.C.	103	Jadeíta	Antropomorfo	Bicéfalo
			117	Diópsido	Quimera	NA
			133	Grupo Cuarzo	NA	NA
			138	Jadeíta Albita	Avimorfo	Simple
			140	Jadeíta	NA	NA
			169	Tremolita Actinolita	NA	NA
			171	Tremolita Actinolita	NA	NA
			172	Tremolita Actinolita	NA	NA
	Vistas del coco ⁶	300 – 800 d.C.	129D	Jadeíta	Avimorfo	Simple
			129E	Jadeíta	Simple	Simple
			295	Grupo Cuarzo	NA	NA
			464	Augita-Hedenbergita-Diópsido	Simple	Simple
			465	Filosilicato (mica)	NA	NA
	Bolívar ⁷	500 a.C.– 800 d.C.	NA	Tremolita Actinolita	NA	NA
	Mamá Inés ⁸	550 – 770 d.C.	1	Jadeite Onfacita	Simple	Simple
			2	Jadeite Onfacita	Simple	Simple
	Finca Linares ⁹	300-900 d.C.	125	Jadeíta	Antropomorfo	Simple
	Nosara ¹⁰	500 a.C.- 300 d.C.	2	Tremolita Actinolita	Antropomorfo	Simple
			4	Serpentina	Simple	Simple
			6	Serpentina	Antropomorfo	Simple
	El Silo ¹¹	800 – 1350 d.C.	331	Jadeíta	Simple	NA
	La Regla ¹²	800 a.C.– 390 d.C.	1	Jadeíta	Avimorfo	Simple
	Huiscoyol ¹³		47	Grupo Cuarzo	NA	NA

	500 a.C.- 300 d.C.	75C	Grupo Cuarzo	Simple	Simple
Ballena ¹⁴	500 a.C.- 800 d.C.	49	Grupo Cuarzo	Avimorfo	Cresta
		68	Albita	Simple	Simple
		137	Grupo Cuarzo	Simple	Simple

¹ (Aguilar, 1975), ² (Snarskis, 1979), ³ (Guerrero, Solís y Herrera, 1988), ⁴ (Solís, Solano y Guerrero, 1992), ⁵ (Guerrero y Valerio, 2009), ⁶ (Phinney, Miller y Solís, 1997), ⁷ (Mueller, 1984), ⁸ (Guerrero, 2005), ⁹ (Herrera, 1997), ¹⁰ (Stone, 1976), ¹¹ (Valerio, 2011), ¹² (Guerrero, Vásquez y Solano, 1992), ¹³ (Guerrero y Solís, 2018), ¹⁴ (Guerrero y Solano, 1992)

Conclusiones y recomendaciones

Por medio de la caracterización de muestras geológicas y arqueológicas se logró establecer al FTIR como la técnica ideal para identificar los minerales mayoritarios en rocas de jade, piedras verdes y jade social. No obstante, también se identificó que la aplicabilidad de dicha técnica se limita a muestras con bajos valores de rugosidad; en la mayoría de los colgantes hachoides esto se refiere a su cara frontal.

Gracias al análisis de colgantes hachoides del Museo de Jade y de la Cultura Precolombina y del MNCR, se identificó que la jadeíta y sus minerales asociados fueron los materiales más empleados para la fabricación de este distintivo diseño de colgante. Además de estas rocas foráneas también se identificaron cantidades importantes de materiales que podrían provenir de yacimientos dentro de Costa Rica u de otros yacimientos cercanos no explorados hasta la fecha.

No se encontró una relación clara entre la composición mineralógica de las rocas y el diseño de los colgantes según la clasificación estilística propuesta por Kuboyama (2019). En investigaciones futuras se podrían buscar posibles relaciones entre la composición mineralógica y otros aspectos tecnológicos asociados a la manufactura.

Los artefactos de jade, jade social y piedras verdes resguardados en el Museo Nacional de Costa Rica representan una oportunidad única para profundizar el análisis del uso y la importancia de estos materiales dentro de las sociedades precolombinas de Costa Rica.

Sería conveniente considerar tramitar el traslado de ciertos artefactos a los laboratorios de la universidad para profundizar el análisis de su composición mineralógica y elemental

empleando equipos como Raman confocal, XRD y XRF de mayor resolución. De esta forma se podrían identificar minerales minoritarios y obtener información cuantitativa sobre la composición elemental.

Para facilitar el acceso a los datos y la colaboración interinstitucional, se recomienda generar una base de datos libre con fotografías, resultados de la caracterización y una ficha técnica (dimensiones, procedencia, etc.) para cada una de los artefactos o muestras de rocas.

Referencias

- Aguilar, C. (1975). El Molino: Un sitio de la fase Pavas en Cartago. *Vínculos*, 1(1).
- Alvarado, G., & García-Casco, A. (2019). Vista de Jade social precolombino en Costa Rica: una revisión de la diversidad petrográfica, fuentes de materia prima y posibles rutas comerciales. *Cuadernos de Antropología*, 29 (1), 3–6. <https://doi.org/10.15517/cat.v1i1.35538>
- Balsler, C. (1953). *El jade precolombino en Costa Rica* (1st ed., pp. 7-20). San José, Costa Rica: Imprenta Nacional.
- Beleites, C., & Sergo, V. (2020). Hyperspec: A package to handle hyperspectral data sets in r [R package version 0.99-20200115]. <https://github.com/cbeleites/hyperSpec>
- Burfield, R., Neumann, C., & Saunders, C. P. (2015). Review and application of functional data analysis to chemical data-The example of the comparison, classification, and database search of forensic ink chromatograms. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 149, 97–106. <https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2015.07.006>
- Chang, W., Cheng, J., Allaire, J., Xie, Y., & McPherson, J. (2019). Shiny: Web application framework for r [R package version 1.4.0]. <https://CRAN.R-project.org/package=shiny>
- Cocato, A., Karampelas, S., Wörle, M., Van Willigend, S., & Pétrequin, P. (2014). Gem quality and archeological green 'jadeite jade' versus 'omphacite jade'. *Journal of Raman Spectroscopy*, 45(11-12), 1260–1265. <https://doi.org/10.1002/jrs.4512>
- Easby, E. (1968). *Pre-Columbian jade from Costa Rica* (1st ed.). New York: A. Emmerich
- Easy, E. (1981). Jade. En Benson, E (Ed.). *Between Continents/Between Seas: Precolumbian art of Costa Rica* (pp. 135-151). Nueva York: Harry Abrams, Inc.
- Febrero-Bande, M., & Oviedo de la Fuente, M. (2012). Statistical computing in functional data analysis: The R package *fda.usc*. *Journal of Statistical Software*, 51(4), 1–28. <http://www.jstatsoft.org/v51/i04/>
- Ferraro, J., Nakamoto, K. y Brown, C. (2003). *Introductory Raman spectroscopy* (2nd ed.). Amsterdam: Elsevier.
- Fonseca, O., & Scaglione, R. (1978). Stylistic analysis of stone pendants from Las Huacas burial ground, northwestern Costa Rica. *Annals of Carnegie Museum*, 18.

- Franz, L., Sun, T. T., Hanni, H. A., & de Capitani, C. (2014). A Comparative Study of Jadeite, Omphacite and Kosmochlor Jades from Myanmar, and Suggestions for a Practical Nomenclature. *The Journal of Gemmology*, 34(3), 210–229. <https://doi.org/10.15506/jog.2014.34.3.210>
- Gadelmawla, E. S., Koura, M. M., Maksoud, T. M., Elewa, I. M., & Soliman, H. H. (2002). Roughness parameters. *Journal of Materials Processing Technology*, 123(1), 133–145. [https://doi.org/10.1016/S0924-0136\(02\)00060-2](https://doi.org/10.1016/S0924-0136(02)00060-2)
- Gendron, F., Smith, D. C., & Gendron-Badou, A. (2002). Discovery of jadeite-jade in Guatemala confirmed by non-destructive Raman microscopy. *Journal of Archaeological Science*, 29(8), 837–851. <https://doi.org/10.1006/jasc.2001.0723>
- Gendron, F., Smith, D. C., Masson, P., Rodríguez Martínez, M. d. C., & Ortiz Ceballos, P. (2017). Portable Raman verification and quantification of jade in Olmec ceremonial axes from El Manatí, Veracruz, Mexico. *Journal of Raman Spectroscopy*, 48(11), 1618–1632. <https://doi.org/10.1002/jrs.5122>
- Guerrero, J. V. (1999). The archeological context of jade in Costa Rica (J. Jones, Ed.). In J. Jones (Ed.), *Jade in ancient Costa Rica*. New York, The Metropolitan Museum of Art.
- Guerrero, J.V. (2005). Informe de inspección Sitio Mamá Inés, (G-356 MI) Hacienda Los Inocente, La Cruz, Guanacaste. Museo Nacional de Costa Rica.
- Guerrero, J.V., Solís, F., Herrera, A. Y. (1988) Los Guacales (G-26 LG). Recuperado de http://origenes.museocostarica.go.cr/detalleBusqueda.aspx?id_sitio=7479
- Guerrero, J. V., Valerio, W. (2009). Montesele: Un taller lítico especializado de Periodo Sapoá en Guanacaste - Nicoya. *Vínculos: Revista de Antropología Del Museo Nacional de Costa Rica*, 32(1–2), 133–148. <http://biblioteca.museocostarica.go.cr/articulo.aspx?id=6386&art=3606124>
- Guerrero, J. V., Vásquez, R., & Solano, F. (1992). Entierros secundarios y restos orgánicos de CA 500 A.C. preservados en una area de inundación marina , Golfo de Nicoya, Costa Rica. *Vínculos*, 17, 17–51.
- Guerrero, J.V., Solano, F. (1992). Ballena (P-305 BII). Recuperado de http://origenes.museocostarica.go.cr/detalleBusqueda.aspx?id_sitio=6975
- Guerrero, J.V., Solís, F. (2018) Huiscoyol (P-1726 Hs). Recuperado de http://origenes.museocostarica.go.cr/detalleBusqueda.aspx?id_sitio=13368
- Hanson, B. A. (2020). Chemospec: Exploratory chemometrics for spectroscopy [R package version 5.2.12]. <https://CRAN.R-project.org/package=ChemoSpec>

- Harlow, G. E., Hemming, S. R., Avé Lallemant, H. G., Sisson, V. B., & Sorensen, S. S. (2004). Two high-pressure-low-temperature serpentinite-matrix mélange belts, Motagua fault zone, Guatemala: A record of Aptian and Maastrichtian collisions. *Geology*, 32(1), 17–20. <https://doi.org/10.1130/G19990.1>
- Harlow, G. E., Sisson, V. B., & Sorensen, S. S. (2011). Jadeitite from Guatemala: New observations and distinctions among multiple occurrences. *Geologica Acta*, 9(3), 363–387. <https://doi.org/10.1344/105.000001694>
- Harlow, G. E., & Sorensen, S. S. (2005). Jade (Nephrite and Jadeitite) and Serpentinite: Metasomatic Connections. *International Geology Review*, 47(2), 113–146. <https://doi.org/10.2747/0020-6814.47.2.113>
- Hauff, P. (1993). The enigma of Jade, with mineralogical reference to Central American Source Materials. In F. Lange (Ed.), *Pre-Columbian jade: new geological and cultural interpretations* (pp. 83–103). University of Utah Press.
- Hernández-Murillo, C., García, S., Alfaro-Córdoba, M., Fernández, P., Ménager, M., Montero, M.L. (2020). Influence of surface roughness on the spectroscopic characterization of jadeite and greenstones archaeological artifacts: The Axe-God pendants case study Manuscript submitted for publication.
- Herrera, A. (1997). Espacio y objetos funerarios en la distinción de rango social en Finca Linares. *Vínculos*, 22, 125–157.
- Hoopes, J. W. (2005). The emergence of social complexity in the Chibchan world of southern Central America and northern Colombia, AD 300-600. *Journal of Archaeological Research*, 13 (1), 1–47. <https://doi.org/10.1007/s10814-005-0809-4>
- Jaime-Riverón, O. (2010). Olmec greenstone in Early Formative Mesoamerica: Exchange and process of production. *Ancient Mesoamerica*, 21 (1), 123–133. <https://doi.org/10.1017/S095653611000009X>
- Juárez-Rodríguez, O., Argote-Espino, D., Santos-Ramírez, M., & López-García, P. (2018). Portable XRF analysis for the identification of raw materials of the Red Jaguar sculpture in Chichén Itzá, Mexico. *Quaternary International*, 483, 148–159. <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2017.09.012>
- Korybska-Sadło, I., Gil, G., Gunia, P., Horszowski, M., & Sitarz, M. (2018). Raman and FTIR spectra of nephrites from the Złoty Stok and Jordanów Śląski (the Sudetes and Fore-Sudetic Block, SW Poland). *Journal of Molecular Structure*, 1166, 40–47. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.04.020>

- Kovacevich, B., & Callaghan, M. G. (2019). Fifty shades of green: Interpreting Maya jade production, circulation, consumption and value. *Ancient Mesoamerica*, 30 (3), 457–472. <https://doi.org/10.1017/S0956536118000184>
- Kristensen, T. J., Morin, J., Duke, M. J. M., Locock, A. J., Lakevold, C., Giering, K., & Ives, J. W. (2016). Pre-contact jade in Alberta: The geochemistry, mineralogy, and archaeological significance of nephrite ground stone tools. *Archaeological Survey of Alberta*, 36, 113-135.
- Kuboyama, W. (2019). Clasificación estilística de los "dioses-hachas" y sus aspectos funcionales: un análisis de materiales realizado con la colección del Museo del Jade, Costa Rica. *Cuadernos de Antropología*, 29(1), 1–16. <https://doi.org/10.15517/cat.v1i1.36257>
- Lafuente, B., Downs, R., Yang, H., & Stone, N. (2016). The power of databases: The RRUFF project. In *Highlights in mineralogical crystallography* (pp. 1–29). <https://doi.org/10.1515/9783110417104-003>
- Laguna, J. y Kussmaul, S. (1987). Estudio y caracterización de materiales denominados jade. San José: Museo del Jade y de la Cultura Precolombina, Instituto Nacional de Seguros.
- Lange, F. (1993). *Precolumbian jade* (1st ed.). Salt Lake City: University of Utah Press.
- Lange, F., Bishop, R.L., van Zelst, L. (1981) Perspectives on Costa Rican jade: Compositional analyses and cultural implications. En Benson, E (Ed.) *Between Continents/Between Seas: Precolumbian art of Costa Rica* (pp. 167-175). Nueva York: Harry Abrams, Inc.
- Leue, M., Ellerbrock, R. H., Banninger, D., & Gerke, H. H. (2010). Impact of Soil Microstructure Geometry on DRIFT Spectra: Comparisons with Beam Trace Modeling. *Soil Science Society of America Journal*, 74(6), 1976–1986. <https://doi.org/10.2136/sssaj2009.0443>
- Liland, K. H., Almøy, T., & Mevik, B.-H. (2010). Optimal choice of baseline correction for multivariate calibration of spectra. *Applied Spectroscopy*, 64, 1007–1016.
- Lothrop, S. K., Roberts, H. B., Hutchinson, M., Johnson, F., Root, W.C., Gettens, R.J. y Mooradian, V.G. (1937). *Coclé, an Archaeological Study of Central Panama: Part I, Historical Background, Excavations at Sitio Conte, Artifacts and Ornaments*. *Memoirs of the Peabody Museum of Archaeology and Ethnology*, Harvard University, Vol. 7.

- Manrique-Ortega, M. D., Mitrani, A., Casanova-González, E., Jiménez-Galindo, L. A., & Ruvalcaba-Sil, J. L. (2019). Methodology for the non-destructive characterization of jadeite-jade for archaeological studies. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 217, 294–309. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2019.03.057>
- Matilló Vila, J. (1981). Collares Precolombinos de Nicaragua. *Boletín Nicaragüense de Bibliografía y Documentación*, 40, 57-62.
- McManus, C. (2018). Hyperchemobridge: Bridge between hyperspec chemospec [R package version 1.1.29]. <https://github.com/Chathurga/HyperChemoBridge>
- Mevik, B.-H., Wehrens, R., & Liland, K. H. (2020). PIs: Partial least squares and principal component regression [R package version 2.7-3]. <https://CRAN.R-project.org/package=pls>
- Miller, M., & Martin, S. (2006). El Dios Maíz. *Artes de México*, 16(79), 110–111. <http://www.jstor.org/stable/24327003>
- Mora-Marín, D., Reents-Budet, D., & Fields, V. (2013). Costa Rica and the Maya: Prestige Goods and International Relations (M. Patton & J. Manion, Eds.). In M. Patton & J. Manion (Eds.), *Trading spaces: The archaeology of interaction, migration and exchange*. proceedings of the 46th annual Chacmool archaeology conference.
- Mora-Marín, D. (2016). The “Charlie Chaplin” Silhouette Figural Theme: A Pan-Middle American Ritual Performer Theme. *Cuadernos de Antropología*, 26 (1), 9. <https://doi.org/10.15517/cat.v26i1.25274>
- Mueller, M. (1984). Bolívar (G-164 Bo). Recuperado de http://origenes.museocostarica.go.cr/detalleBusqueda.aspx?id_sitio=7562
- Niespolo, E. (2014). *Mineralogy, geochemistry, and stable isotopes of Guatemalan jadeitites: a new method to determine the provenance of Mesoamerican jade artifacts* (Master of Science in Geology). California State University, Long Beach.
- Ostrooumov, M. (2009). Infrared reflection spectrometry analysis as a non-destructive method of characterizing minerals and stone materials in geoarchaeological and archaeometric applications. *Geoarchaeology*, 24(5), 619–637. <https://doi.org/10.1002/gea.20277>
- Phinney, C., Miller, G., Solís, F. (1997) Vistas del Coco (G-126 VC). Recuperado de http://origenes.museocostarica.go.cr/detalleBusqueda.aspx?id_sitio=9218
- Potts, P. y West, M. (2008). *Portable x-ray fluorescence spectrometry. Capabilities for in situ analysis*. Cambridge: RSC Publishing.

- Powis, T. G., Horn, S., Iannone, G., Healy, P. F., Garber, J. F., Awe, J. J., Skaggs, S., & Howie, L. A. (2016). Middle preclassic period maya green-stone “triangulates”: Forms, contexts, and geology of a unique mesoamerican groundstone artifact type. *Journal of Archaeological Science: Reports*, 10, 59–73. <https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2016.08.022>
- Ricci, C., Miliani, C., Brunetti, B. G., & Sgamellotti, A. (2006). Non-invasive identification of surface materials on marble artifacts with fiber optic mid-FTIR reflectance spectroscopy. *Talanta*, 69(5), 1221–1226. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2005.12.054>
- Robles, A. A. D., Luis, J., Sil, R., Claes, P., Ortega, M. D. M., González, E. C., Ángel, M., Rojas, M., García, M. C., & Castillo, S. G. (2015). Non-destructive in situ spectroscopic analysis of greenstone objects from royal burial offerings of the Mayan site of Palenque, Mexico. *Heritage Science*, 1–13. <https://doi.org/10.1186/s40494-015-0048z>
- Rojas, M. (2013). El papel social del jade en las sociedades precolombinas. *Herencia*, 26(1 y 2), 105-112.
- Ruvalcaba, J. L., Melgar, E., & Calligaro, T. (2011). Manufacturing Analysis and Non Destructive Characterization of Green Stone Objects from the Tenochtitlan Templo Mayor Museum, Mexico. En I. Turbanti-Memmi (Ed.), *Proceedings of the 37th International Symposium on Archaeometry*, 13th - 16th May 2008, Siena, Italy (pp. 299–304). https://doi.org/10.1007/978-3-642-14678-7_43
- Saeys, W., De Ketelaere, B., & Darius, P. (2008). Potential applications of functional data analysis in chemometrics. *Journal of Chemometrics*, 22(5), 335–344. <https://doi.org/10.1002/cem.1129>
- Sanchez, L. (2015). Revisión de la secuencia cultural Orosí-Tempisque de la Gran Nicoya: Nuevos datos provenientes de las excavaciones del sitio Manzanillo (G-430 Mz). *Cuadernos de Antropología*, 25(1), 67–97.
- Sievert, C. (2018). Plotly for r. <https://plotly-r.com>
- Smith, B. (2011). *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. Hoboken: CRC Press.
- Smith, D. C., & Gendron, F. (1997). Archaeometric application of the Raman microprobe to the non-destructive identification of two pre-columbian ceremonial polished 'greenstone' axe-heads from Mesoamerica. *Journal of Raman Spectroscopy*, 28(9), 731–738.

- Smith, D.C. (2006) A review of the non-destructive identification of diverse geomaterials in the cultural heritage using different configurations of Raman spectroscopy. En M, Maggetti y B. Messiga. (Eds.), *Geomaterials in cultural heritage*. Londres: The Geological Society of London
- Snarskis, M. (1979). El jade de Talamanca de Tibás. *Vínculos*, 5(1–2), Caraveo Tuñón, J. (2015). *Cosmovisión de la cultur*.
- Snarskis, M. (2003). Gold and Power in Ancient Costa Rica, Panamá, and Colombia (J. Quilter & J. Hoopes, Eds.). In J. Quilter & J. Hoopes (Eds.), *Gold and power in ancient Costa Rica, Panamá and Colombia*.
- Solis, F., Solano, F., Guerrero, J.V. (1992). Desagüe. Recuperado de http://origenes.museocostarica.go.cr/detalleBusqueda.aspx?id_sitio=7470
- Soto, Z. (1999). The collections of the Museo del Jade Marco Fidel Tristán Castro, San José. In J. Jones (Ed.), *Jade in ancient Costa Rica* (pp. 93– 97). The Metropolitan Museum of Art.
- Stevens, A., & Ramirez-Lopez, L. (2013). An introduction to the prospectr package [R package version 0.1.3].
- Stone, D. (1941). *Archaeology of the North Coast of Honduras*. *Memoirs of the Peabody Museum of Archaeology and Ethnology*, Harvard University, 9 (1).
- Stone, D. (1976). Nosara (G-503 No). Recuperado de http://origenes.museocostarica.go.cr/detalleBusqueda.aspx?id_sitio=8900
- Taube, K. A. (2005). The symbolism of jade in Classic Maya religion. *Ancient Mesoamerica*, 16(1), 23–50. <https://doi.org/10.1017/S0956536105050017>
- Tremain, C. G. (2014). Pre-columbian “jade”: Towards an improved identification of green-colored stone in Mesoamerica. *Lithic Technology*, 39(3), 137–150. <https://doi.org/10.1179/0197726114Z.00000000044>
- Valerio, W. (2011). *Constumbre funerarias durante el periodo Sapoá en la costa noroeste del Golfo de Nicoya Sitio El Silo (G-749 ES)*. Informe de Investigación. Museo Nacional de Costa Rica.
- Vandenabeele, P., & Donais, M. K. (2016). Mobile spectroscopic instrumentation in archaeometry research. *Applied Spectroscopy*, 70(1), 27–41. <https://doi.org/10.1177/0003702815611063>

- Viggiano, A. M., Sil, J. L. R., Ortega, M. D., & Berdasco, V. C. (2016). Non-destructive micro-chemical and micro-luminescence characterization of jadeite. *Microscopy and Microanalysis*, 22(6), 1304–1315. <https://doi.org/10.1017/S1431927616012010>
- Wang, R. (2011). Progress review of the scientific study of chinese ancient jade: Scientific study of Chinese ancient jade. *Archaeometry*, 53(4), 674–692. <https://doi.org/10.1111/j.1475-4754.2010.00564.x>
- Wang, R. y Zhang, W.-S. (2011). Application of Raman spectroscopy in the nondestructive analyses of ancient Chinese jades. *Journal of Raman Spectroscopy*, 42(6), 1324–1329. <https://doi.org/10.1002/jrs.2846>
- Wang, Y. Y., Gan, F. X. y Zhao, H. X. (2013). Inclusions of black-green serpentine jade determined by Raman spectroscopy. *Vibrational Spectroscopy*, 66, 19–23. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2013.01.008>
- Wickham, H., Averick, M., Bryan, J., Chang, W., McGowan, L. D., François, R., Grolemund, G., Hayes, A., Henry, L., Hester, J., Kuhn, M., Pedersen, T. L., Miller, E., Bache, S. M., Müller, K., Ooms, J., Robinson, D., Seidel, D. P., Spinu, V., ... Yutani, H. (2019). Welcome to the tidyverse. *Journal of Open Source Software*, 4(43), 1686. <https://doi.org/10.21105/joss.01686>
- Wickham, H., & Bryan, J. (2019). Readxl: Read excel files [R package version 1.3.1]. <https://CRAN.R-project.org/package=readxl>
- Zhang, C., Yu, X. y Jiang, T. (2019). Mineral association and graphite inclusions in nephrite jade from Liaoning, northeast China: Implications for metamorphic conditions and ore genesis. *Geoscience Frontiers*, 10(2), 425–437. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2018.02.009>
- Zhao, H. X., Li, Q. H., & Liu, S. (2016). Investigation of some Chinese jade artifacts (5000 BC to 771 BC) by confocal laser micro-Raman spectroscopy and other techniques: Investigation of some Chinese jade artifacts. *Journal of Raman Spectroscopy*, 47(5), 545–552. <https://doi.org/10.1002/jrs.4847>

Nombre de archivo: Tesis - Camila Hernandez Murillo.docx
Directorio: /Users/camila/Library/Containers/com.microsoft.Word/Data/Docu-
ments
Plantilla: /Users/camila/Library/Group
Containers/UBF8T346G9.Office/User
Content.localized/Templates.localized/Normal.dotm
Título:
Asunto:
Autor: Microsoft Office User
Palabras clave:
Comentarios:
Fecha de creación: 7/7/21 12:59:00
Cambio número: 3
Guardado el: 7/7/21 15:54:00
Guardado por: Camila Hernández Murillo
Tiempo de edición: 4 minutos
Impreso el: 7/7/21 15:55:00
Última impresión completa
Número de páginas: 93
Número de palabras: 21.022 (aprox.)
Número de caracteres: 108.059 (aprox.)