Evidencias químico-mineralógicas que sustentan la autenticidad del Códice Maya de México

Alba Azucena Barrios Ruiz y Ricardo Sánchez Hernández*

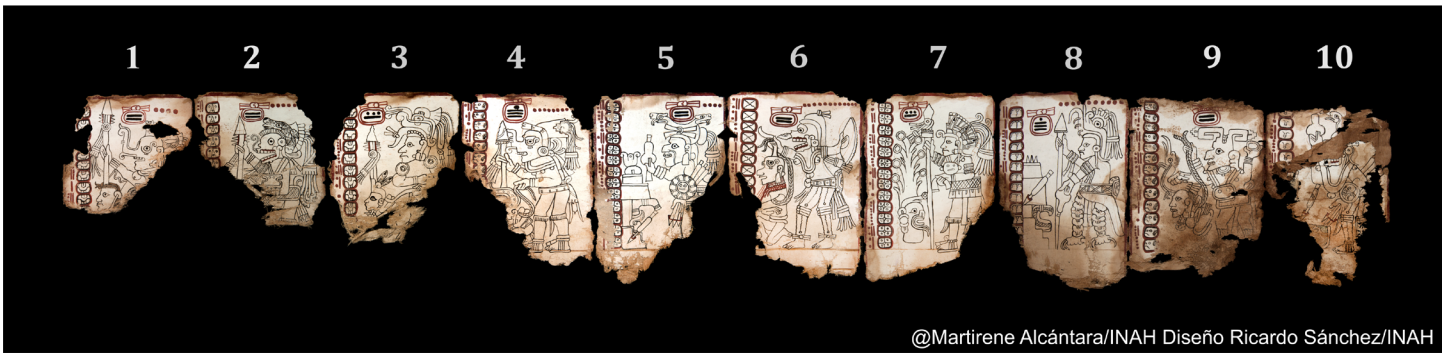

Figura 1. Códice Maya de México, antes Grolier. (Editado de Martínez del Campo Lanz, 2018 [2]).

RESUMEN

El Códice Maya de México, considerado como el *Cuarto Códice Maya*, es el manuscrito prehispánico legible más antiguo hasta el momento conocido. Después de cuatro décadas en que su autenticidad fue motivo de controversia, finalmente se sometió a un amplio estudio interdisciplinario mediante el cual se confirmó la temporalidad de su manufactura, estilo y simbolismo, y se determinó la naturaleza de los materiales pictóricos que lo constituyen. En el presente trabajo se muestran los resultados de los análisis realizados a dichos materiales; entre ellos se caracterizaron dos pigmentos híbridos que son el Azul Maya y la laca cochinilla los cuales no habían sido determinados en estudios previos. Además, se encontraron evidencias de actividad biótica y del deterioro natural que el documento sufrió durante el tiempo que permaneció resguardado dentro de una cueva, antes de su hallazgo por saqueadores.

The Mayan Codex of Mexico, considered the *Fourth Mayan Codex,* is the oldest readable prehispanic manuscript known so far. After four decades in which its authenticity was a matter of controversy, finally it was the subject of a wide interdisciplinary study through which its temporality, style and symbolism were confirmed, and the nature of the pictorial materials was determined. In the present work, the results of the analyses carried out on these materials are shown. Two hybrid pigments were identified: the Maya Blue and the cochineal lacquer, which had not been determined in previous studies. In addition, evidence of biotic activity was found together with the natural deterioration suffered during the time it was kept in a cave before it was discovered by looters.

Palabras clave: códice, datación, pigmento híbrido, Azul Maya, laca cochinilla, espectroscopía Raman

Laboratorio de Geología de la Subdirección de Laboratorios y Apoyo Académico, INAH. *alba_barrios@inah.com.mx.

INTRODUCCIÓN

El Códice Maya de México (CMM), antes Grolier, es el manuscrito prehispánico legible más antiguo hasta ahora conocido. Su manufactura se sitúa en el Posclásico tardío, alrededor del 1200 d. C. [1]. Está constituido por 10 folios de papel amate unidos a modo de biombo, mide 124 cm de largo y entre 20 cm y 12.5 cm de ancho. La capa pictórica está formada por una capa de yeso sobre la cual se aplicaron pigmentos de color rojo, negro, café claro y verde azul, en la cual se plasmaron representaciones de los ciclos astronómicos de Venus, tanto en su forma de *estrella matutina* como *vespertina* y de los sacrificios rituales que exigía; presumiblemente se utilizó como un calendario adivinatorio [2] (Figura 1).

El debate sobre su origen y autenticidad comenzó desde su exhibición pública en 1971 en el Club Grolier en Nueva York, Estados Unidos, ya que un coleccionista privado mexicano lo adquirió de saqueadores y se desconoce el lugar preciso de su procedencia y por ende el contexto arqueológico de su hallazgo, lo cual propició que el CMM se mantuviera en un halo de misterio que devendría en un debate científico que duró poco más de cuatro décadas.

Poco tiempo después de la exhibición en Nueva York, el CMM retornó a México quedando al resguardo del Museo Nacional de Antropología. Fue objeto de estudio por diversos especialistas, lo que fue dando lugar a dos corrientes contrapuestas sobre la autenticidad del documento. Una argumentaba que se trataba de un documento falso ya que su iconografía no se ajustaba a los estilos "característicos" mayas, y la otra aseguraba que se trataba de un documento auténtico correspondiente a una etapa especial de la historia de Mesoamérica, con elementos del llamado "estilo internacional" tanto Mayas como del Centro de México. En 1985 se realizó en México el primer estudio científico que comprendió la identificación de la base de preparación (*imprimatura*) y de

Figura 2. Toma de muestras del folio 9 del CMM con ayuda de un microscopio estereoscópico.

Figura 3. Folio 1 del Códice Maya de México. El personaje representado en la parte inferior corresponde a un cautivo con el cabello coloreado con pigmento café claro, el cual fue analizado *in situ* mediante espectroscopía Raman.

dos de los cuatro pigmentos aplicados en el códice; mediante pruebas microquímicas y microscopía óptica de polarización, ambos métodos destructivos, se determinó que la composición de la imprimatura es de sulfato de calcio dihidratado (yeso), el pigmento negro corresponde a negro de humo (carbono amorfo) y, el pigmento rojo es óxido férrico (hematita). Por otro lado, debido a la escasa cantidad de los pigmentos azul y café claro, aunado al riesgo de atentar contra la integridad del documento por su estado de deterioro, en ese entonces solo fue posible identificar la presencia de una arcilla coloreada en el pigmento azul, por lo que se propuso que muy probablemente se trataba de Azul Maya, mientras que, en el caso del pigmento café claro solo fue posible platear que podría tratarse de un material orgánico [3].

La controversia sobre la autenticidad y la antigüedad del CMM resurgió en 2015 a raíz de la publicación *The Fourth Maya Codex* [4] en la que Coe y sus colaboradores afirmaban que se trataba de un documento prehispánico auténtico; contrapuesto a esta corriente, en 2017 Love [5] en su artículo "*Authenticity of the Grolier Codex remains in doubt*" sostenía que el códice no era de manufactura precolombina, pero consideraba que la identificación plena del pigmento azul que se encuentra aplicado únicamente en el folio 10, sería evidencia suficiente para sustentar la autenticidad del CMM.

Derivado de este debate, el INAH coordinó un estudio interdisciplinario del CMM con el fin de ampliar el conocimiento sobre este documento y determinar científicamente si se trataba o no de un códice auténtico. El equipo estuvo conformado por especialistas de diferentes disciplinas como arqueobotánica, fechamiento de ^{14}C, química, mineralogía, iconografía, entre otras, y los resultados obtenidos convergieron para demostrar su autenticidad, entre ellos la determinación de la presencia de pigmento Azul Maya y la identificación plena de un pigmento elaborado a base de grana cochinilla, entre otros. Los resultados fueron dados a conocer en agosto de 2018 y el nombre del Códice pasó de Grolier a Códice Maya de México y fue declarado Patrimonio Nacional. Actualmente se encuentra bajo el resguardo de la Biblioteca Nacional de Antropología e Historia.

TRABAJO EXPERIMENTAL

El estudio de la imprimatura y los pigmentos aplicados en el CMM se realizó en varias etapas que comprendieron desde la observación detallada y minuciosa del documento mediante microscopía estereoscópica, el registro fotográfico del estado físico del documento a diferentes escalas y la selección y toma de micromuestras, hasta la implementación de una metodología que comprendió técnicas analíticas instrumentales como Microscopía Electrónica de Barrido y Espectroscopía por Dispersión de Energía (SEM-EDS), Difracción de Rayos X (XRD), Espectroscopía de Infrarrojo por Reflexión Total Atenuada (IR-ATR) y Espectroscopía Raman.

Etapa 1

Con base en las observaciones y la identificación preliminar visual de los materiales, se colectaron micromuestras de diferentes puntos procurando afectar lo menos posible la integridad de las láminas del códice; las muestras consistieron en microfragmentos de imprimatura con pigmentos negro, rojo ocre, partículas de pigmento café claro de una línea de boceto, y algunas partículas menores a 0.5 mm^2 de pigmento verde-azul (Figura 2).

Etapa 2

Esta etapa comprendió en primera instancia la limpieza y acondicionamiento de las micromuestras, labor que se realizó mediante microscopios estereoscópico y óptico de polarización.

Mediante SEM-EDS se determinó la composición elemental de los constituyentes de la capa pictórica, por XRD las fases

minerales que constituyen la imprimatura, y con IR-ATR y Raman se analizaron todos los pigmentos; la espectroscopía Raman fue la técnica ideal para determinar los compuestos orgánicos que constituyen los pigmentos café claro y verde-azul aplicados en los folios 1 y 10 respectivamente, tanto de las muestras colectadas como en los análisis *in situ* realizados en ambos folios, con lo que se obtuvieron resultados sin alterar la integridad del manuscrito (Figuras 3 y 4).

Etapa 3

Consistió en el tratamiento de los valores obtenidos a partir de las diferentes técnicas y la correlación entre los resultados mineralógicos, espectroscópicos y composicionales.

Los programas empleados para el tratamiento de datos fueron: Quantax Espirit 1.9 para SEM-EDS, Opus v. 11 para espectroscopía Raman e IF-ATR, y JADE-MDI en DRX.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación, se enlistan los datos representativos obtenidos por las técnicas analíticas empleadas para caracterizar la imprimatura y cada uno de los pigmentos del CMM:

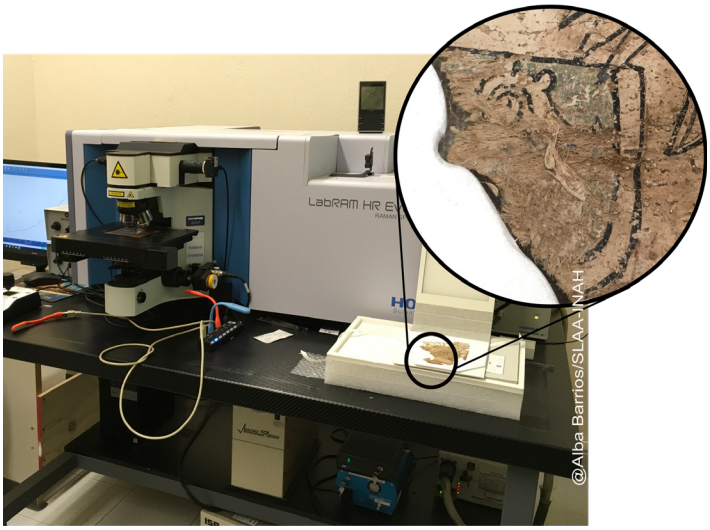

Figura 4. Equipo Raman con el que se realizó el análisis *in situ* del pigmento verde azul del Folio 10 que se muestra en detalle en el círculo. Espectroscopio Raman HORIBA SCIENTIFIC LabRAM HR Evolution del Laboratorio de Espectroscopía Raman y Efecto Hall, CINVESTAV Unidad Juriquilla, Querétaro.

Materiales	Técnicas analíticas empleadas	Resultados por técnica
Imprimatura	SEM-EDS	Composición elemental: Predominantemente Ca, S, y en menor proporción Fe, Mg, K, Al, Si y O.
	XRD	Fases minerales: yeso $Ca(SO_4)2H_2O$ y basanita $Ca(SO_4)½H_2O$.
Pigmento negro	SEM-EDS	Composición elemental: C.
	RAMAN	Dos señales en: 1505 cm^{-1} y 1256 cm^{-1}.
Pigmento rojo	SEM-EDS	Composición elemental: Predominantemente Fe y O, y escasamente Ca, Mg, Si, Al, S y K.
	RAMAN	Se presentan cinco señales en: 608 cm^{-1}, 515 cm^{-1}, 408 cm^{-1}, 291 cm^{-1} y 241 cm^{-1}.
Pigmento café claro	SEM-EDS	Composición elemental: Principalmente C, O y escasamente Mg, Si, Ca, Al, S y K.
	IR-ATR	Las principales señales se localizan en: 3281 cm^{-1}, 2920 cm^{-1}, 1647 cm^{-1}, 1533 cm^{-1}, 1394 cm^{-1} y 1055 cm^{-1}, 899 cm^{-1}.
	RAMAN	Los picos de los principales desplazamientos Raman, se presentan en: 1654 cm^{-1}, 1450 cm^{-1}, 1323 cm^{-1}, 1198 cm^{-1}, 868 cm^{-1}, 771 cm^{-1}, 454 cm^{-1} y 305 cm^{-1}.
Pigmento verde- azul	SEM-EDS	Composición elemental: Principalmente Si, O, Al y en menor proporción Mg, Fe, y escasamente Ca.
	IR-ATR	Los picos representativos se localizan en: 3534 cm^{-1}, 1620 cm^{-1}, 1460 cm^{-1}, 1412 cm^{-1}, 978 cm^{-1} y 799 cm^{-1}.
	RAMAN	Las señales principales se presentan en: 1681 cm^{-1}, 1575 cm^{-1}, 1316 cm^{-1}, 549 cm^{-1} y 250 cm^{-1}.

Con el tratamiento e integración de los datos obtenidos se determinó la composición de la imprimatura y los pigmentos, la cual se enuncia a continuación.

Imprimatura

La imprimatura es la capa base para la aplicación de los pigmentos, y los minerales que la constituyen son yeso y basanita, sulfato de calcio dihidratado y hemihidratado respectivamente. Además, se encontraron escasas proporciones de celestita, un sulfato de estroncio que suele presentarse como impureza en algunos yacimientos de yeso.

Pigmento Rojo

El pigmento rojo de los glifos y numerales corresponde a óxido férrico, en las variedades minerales de hematita y especularita (Figura 5).

Pigmento Negro

El pigmento negro contiene principalmente carbono amorfo, el cual es conocido como "negro de humo".

Pigmento Café Claro

El pigmento café claro está compuesto principalmente por ácido carmínico mezclado con un aluminosilicato, probablemente un mineral arcilloso (Figura 6).

Pigmento Verde-Azul

El pigmento verde-azul está conformado por una mezcla de arcilla palygorskita e índigo, un colorante orgánico, y que conjuntamente constituyen el Azul Maya.

Mediante los análisis por SEM-EDS se identificó la estructura fibrosa típica del mineral palygorskita, que es uno de los miembros extremos de la serie mineral palygorskita-sepiolita; con base en la proporción porcentual de óxidos se determinó su fórmula estructural: $Si_8(Al_{1.51}Mg_{2.30}Fe^{3+}_{0.20})O_{20}(OH_2)_4(OH)_2Ca_{0.37}$, la cual coincide con las reportadas en análisis previos realizados a muestras de palygorskita procedentes de diferentes localidades del noroeste de la Península de Yucatán [6].

Así mismo, mediante espectroscopía micro-Raman se identificaron las señales características del índigo, algunas de las cuales se indican en la Figura 7 y que corresponden a los modos vibracionales del grupo indol (C=C-C=O-H y C-N), y la asignada a la interacción entre el grupo carbonilo y la palygorskita.

Los espectros que se muestran corresponden a: (1) la medición *in situ* del pigmento verde-azul del folio 10, (2) a las partículas tomadas del folio 10 y sometidas al proceso de limpieza, (3) a partículas del pigmento adheridas al folio 9 y también sometidas a limpieza y, (4) a la muestra de referencia que es pigmento Azul Maya recuperado de un rescate arqueológico de la calle de Apartado No. 16 en el Centro Histórico de la Ciudad de México y que originalmente fue analizado por DRX [7].

Generalidades de los pigmentos híbridos de Laca cochinilla y Azul Maya

La *laca cochinilla* es un pigmento constituido por una mezcla de grana cochinilla con un material inorgánico. La grana cochinilla es un insecto (*Dactylopius coccus*) parásito del nopal del cual se obtiene el colorante rojo carmín [8]. Según las fuentes históricas, la grana cochinilla era un material colorante muy preciado, se podía mezclar con diferentes mordentes como alumbre, greda (arcilla), ceniza, para obtener diversas tonalidades que eran adquiridas por pintores y tintoreros [9]. Se ha determinado que el responsable del color de la grana cochinilla es el ácido carmínico, un compuesto del grupo de la antraquinona, que al mezclarse con diferentes mordentes y según las condiciones de reacción (temperatura, concentración y pH) es posible sintetizar compuestos complejos e híbridos estables que se han usado como pigmentos que abarcan una amplia gama de colores que va desde negro rojizo, púrpura, rosa, café, hasta el rojo carmín [10, 11].

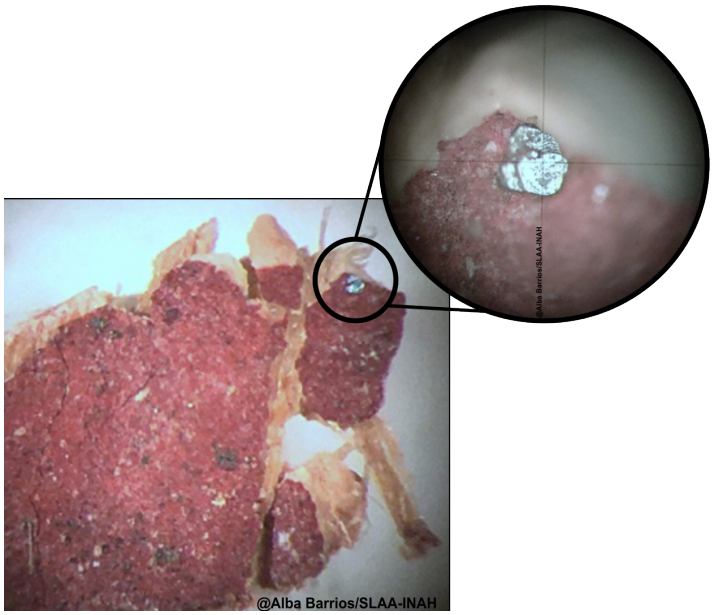

Figura 5. Cristales de especularita (hematita especular) y hematita terrosa vistos a 16x.

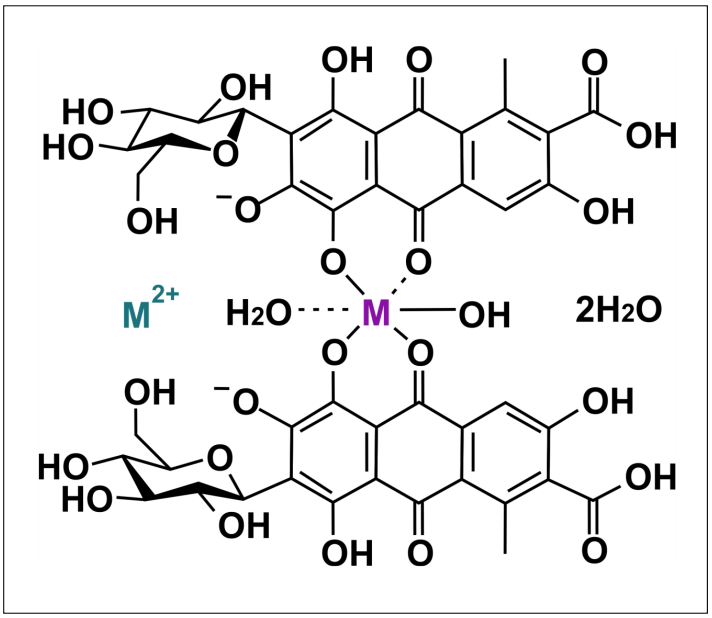

Figura 6. Representación del complejo formado por ácido carmínico enlazado a centros metálicos como Al^{3+}, Si^{4+}, al cual se le denomina laca cochinilla.

Por otro lado, el pigmento Azul Maya es considerado como el primer nanocomposito sintetizado de la historia y también un pigmento híbrido. Está constituido por un colorante orgánico inmerso en una matriz mineral arcillosa, específicamente palygorskita; su estructura cristalina se caracteriza por la formación de nanotúneles en los que pueden introducirse las moléculas de índigo dando lugar a un pigmento que se mantiene estable a través del tiempo (Figura 8).

La palygorskita es un mineral de sistema cristalino monoclínico, su estructura consiste en planos de tetraedros de SiO_2 unidos mediante los oxígenos apicales a manera de "listones" con inversiones periódicas de SiO_2 que se desarrollan a lo largo del eje *c* del cristal. A la vez también puede adoptar una estructura ortorrómbica e incluso formar una mezcla entre éstas, debido a los intercambios catiónicos entre Fe^{3+}, Al^{3+}, Fe^{2+}, Mg^{2+}, y la disposición de moléculas de H_2O contenidas en la celda cristalina. Por su parte el índigo, un colorante azul obtenido de la planta Indigofera suffruticosa, es una molécula simétrica constituida por los grupos funcionales de indol y carboxilo, unida mediante un enlace sp^2 (C=C). Diversos estudios teóricos basados en la teoría de densidad funcional (DFT, por sus siglas en inglés) correlacionados con espectroscopía Raman indican que el color azul característico del índigo se debe a los cambios de la distribución de la carga entre los estados LUMO y HOMO del anillo bencénico y la distorsión de los orbitales atómicos entre los electrones donadores del enlace N-H y los aceptores del grupo C=O [13].

CONCLUSIONES

Los resultados de la presente investigación, en conjunto con otras especialidades como iconografía, datación de ^{14}C, arqueobotánica, entre otras, constituyen una valiosa aportación al estudio de objetos de valor histórico cultural, en este caso del CMM.

En este estudio se determinó que la composición de la imprimatura es yeso, basanita y celestita.

El pigmento rojo es hematita terrosa y especular. El pigmento negro es esencialmente carbono amorfo. Los pigmentos café claro y verde-azul son "*pigmentos híbridos*" porque están constituidos por una fracción inorgánica y otra de tipo orgánica. En el caso del pigmento verde-azul, se identificaron fehacientemente la palygorskita y el índigo, componentes esenciales del Azul Maya, mientras que, el pigmento café claro corresponde a laca cochinilla ya que contiene principalmente ácido carmínico asociado a un aluminosilicato; probablemente se trata de una arcilla que debido a sus características mineralógicas permite la formación de un compuesto complejo estable y perdurable.

El estudio interdisciplinario realizado al CMM aportó elementos suficientes para afirmar que se trata de un códice auténtico y por lo tanto de manufactura prehispánica.

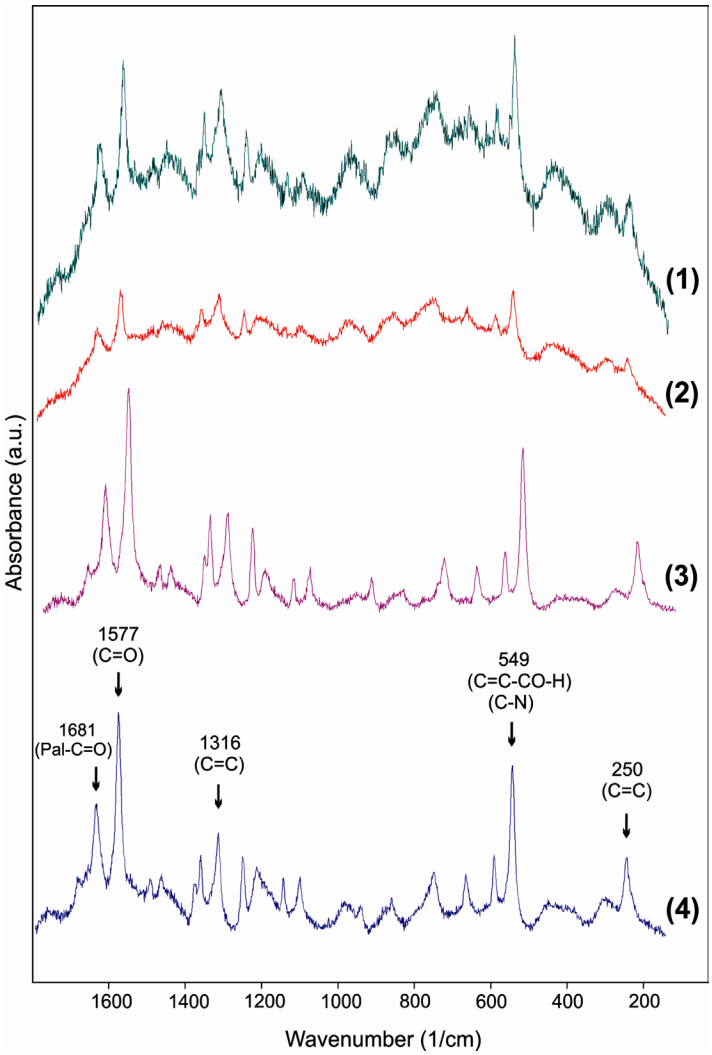

Figura 7. Señales Raman representativas asignadas a los enlaces del índigo constituyente del pigmento verde-azul del CCM, las cuales coinciden con una muestra de Azul Maya arqueológico recuperado durante un rescate arqueológico en el Centro Histórico de la CDMX por el INAH.

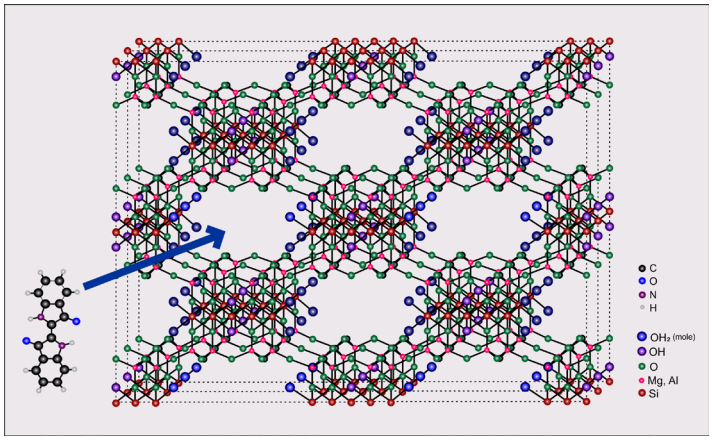

Figura 8. Representación esquemática de la celda cristalina y los nanotúneles de la palygorskita en donde puede introducirse la molécula del colorante índigo. (Editado de Guistetto *et al.*, 2006 [12]).

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecemos la entusiasta e invaluable colaboración de cada uno de nuestros colegas en las diferentes etapas de esta investigación: al I.Q. Mario Monroy Escamilla durante las sesiones en el Laboratorio de Microscopía Electrónica de la SLAA-INAH, al Dr. Omar Jiménez Sandoval por las facilidades brindadas para el acceso a los laboratorios del CINVESTAV-Juriquilla, Querétaro, al Ing. Francisco Rodríguez Melgarejo por su apoyo durante las mediciones realizadas *in situ* de los materiales pictóricos del CMM en el Laboratorio de Espectroscopía Raman, a la M. en C. Reina Araceli Mauricio Sánchez del Laboratorio de Polímeros y Biomateriales por su apoyo en el análisis mediante espectroscopía de infrarrojo de varios materiales orgánicos asociados al CMM y al Q. A. Martín Hernández Landaverde del Laboratorio de Difracción de Rayos X por su apoyo para analizar parte de la imprimatura del CMM; a la Dra. Margarita Reyes Salas del Instituto de Geología, UNAM para analizar diferentes muestras de arcillas relacionadas al estudio del pigmento de Azul Maya. Al Dr. Raymundo Cea Olivares y a la Dra. Verónica García Montalvo del Instituto de Química, UNAM por su apoyo en la obtención de bibliografía especializada y, al Dr. Roberto Giustetto de la Universtà di Torino L´Italia por su cordial consentimiento para la edición gráfica de la estructura de Azul Maya presentada en este artículo.

REFERENCIAS

[1] Solís, C.; Martínez Carrillo, M. A.; Rodríguez-Ceja, M.; Chávez-Lomelí, E. R.; Christen, J. A. Datación del Códice Maya de México con radiocarbón y espectrometría de masas con aceleradores. En *El Códice Maya de México, antes Grolier*; Martínez del Campo Lanz, S., Coord.; Secretaría de Cultura, Instituto Nacional de Antropología e Historia: México, **2018**; pp. 109-117. Imagenes autorizadas para uso de los coautores.

[2] Martínez del Campo Lanz, S. El lenguaje intrínseco del Códice Maya de México. En *El Códice Maya de México, antes Grolier*; Martínez del Campo Lanz, S., Coord.; Secretaría de Cultura, Instituto Nacional de Antropología e Historia: México, **2018**; pp. 15-42.

[3] Cruz Bustos, A. Informe del análisis de pigmentos del Códice Grolier. *Mecanoescrito inédito, Departamento de Prehistoria,* INAH; México, **1985**.

[4] Coe, M; Houston, S.; Miller, M.; Taube, K. The Fourth Maya Codex. En *Maya Archaeology 3*; Golden, C.; Houston, S.; Skidmore, J. Eds.; Precolumbian Mesoweb Press: San Francisco, United States, **2015**, pp 116-167.

[5] Love, B. Authenticity of the Grolier Codex remains in doubt. Mexicon Zeitschrift für Mesoamerikaforschung, *J. Mesoamerican Studies* XXXIX. **2017**, 4, 88-95.

[6] Sánchez Hernández, R.; Barrios Ruiz, A. A. Caracterización mineralógica y química de la imprimatura y los pigmentos del Códice Maya de México. En *El Códice Maya de México, antes Grolier*; Martínez del Campo Lanz, S., Coord.; Secretaría de Cultura, Instituto Nacional de Antropología e Historia: México, **2018**, pp. 119-164.

[7] Sánchez Hernández, R.; Robles Camacho, J. I*nforme del estudio mineralógico-petrográfico de nueve muestras del Proyecto de rescate en los predios de Apartado 14, 16 y 18, Centro Histórico, México, D. F. Mecanoescrito inédito, Subdirección de Laboratorios y Apoyo Académico*, INAH: México, **2001**.

[8] *Colorantes milenarios en el textil indígena. Exposición presentada dentro del XIII Festival del Centro Histórico*; Museo Serfin de Indumentaria Indígena: México, D.F. Abril, **1997**.

[9] Sahagún, B. Historia General de las Cosas de la Nueva España, 11 ed.; Porrúa: México, **2019**, pp. 675-676.

[10] Domenici, D.; Grazia, C.; Buti, D.; Romani, A.; Miliani, C.; Sgamellotti, A. La cochinilla en la pintura de codices prehispánicos y coloniales. En *Rojo Mexicano. La Grana Cochinilla en el Arte;* Fernández Félix, M., Coord.; Secretaría de Cultura, Instituto Nacional de Bellas Artes: México, **2017**, pp 62-91.

[11] Cañamares, M. V.; García-Ramos, J. V.; Domingo, C.; Sánchez-Cortés, S. Surface-enhanced Raman scattering study of the anthraquinone red pigment carminic acid. *Vib. Spectrosc.* **2006**, *40*, 161-167.

[12] Giustetto, R.; Levy, D.; Chiari, G. Crystal structure refinement of Maya Blue pigment prepared with deuterated indigo, using neutron power diffraction. *Eur. J. Mineral.* **2006**, **18**, 629-640. Imagenes autorizadas para edición y uso de los coautores.

[13] Amat, A.; Rosi, F.; Miliani, C.; Sgamellotti, A.; Fantacci, S. Theoretical and experimental investigation on the spectroscopic properties of indigo dye. *J. Mol. Struc.* **2011**, *993*, 43-51.