

## Mejora de la Turquesa Gis utilizando Poliepoxico, Poli(metil 2-metilpropinoato)metacrilato y Ultrasonido

Juan de Dios Ruiz<sup>a</sup>, Francisco J. Garza<sup>a\*</sup>, Tomás C. Hernández García<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Universidad Autónoma de Nuevo León, Av. Universidad S/N, Cd. Universitaria, San Nicolás de los Garza, N.L., México, 66450

\*francisco.garzamd@uanl.edu.mx

Recibido 01 de Abril de 2024, Aceptado 28 de Junio de 2024

### Resumen

En este estudio, se examina la influencia del ultrasonido en el proceso de estabilización de la turquesa. Se utilizó turquesa de grado "gis", caracterizada por su fragilidad y una apariencia opaca y lechosa. Esta fue sometida a un análisis detallado mediante difracción de rayos X en polvos. El proceso de estabilización se llevó a cabo bajo un vacío de medio a medio-alto, lo que permitió desplazar el aire contenido en los poros de la turquesa, sustituyéndolo por una mezcla de resina epóxica y metacrilato. Posteriormente, se realizó el fraguado final utilizando ultrasonido de baja frecuencia. Los resultados obtenidos revelan mejoras significativas tanto en la calidad óptica como en las propiedades mecánicas de la turquesa estabilizada. Este trabajo aporta una comprensión más profunda del papel del ultrasonido en la modificación de materiales frágiles y sugiere nuevas oportunidades para su aplicación en la estabilización de otros minerales con características similares.

**Palabras clave:** Ultrasonido, Estabilización, Turquesa, Difracción de rayos-X, Poliepoxico, Propiedades mecánicas

### Abstract

This study delves into the influence of ultrasound on the stabilization process of turquoise. The subject of examination was 'chalk' grade turquoise, renowned for its fragility and its opaque, milky appearance. A meticulous analysis was undertaken utilizing powder X-ray diffraction. The stabilization process unfolded under a medium to medium-high vacuum, which efficiently displaced the air entrapped within the pores of the turquoise, replacing it with a mixture of resin-epoxy and methacrylate. Subsequently, the final setting was accomplished through the application of low-frequency ultrasound. The findings reveal substantial enhancements in both the optical quality and the mechanical properties of the stabilized turquoise. This work affords a more profound comprehension of the role of ultrasound in the modification of fragile materials, while also suggesting new avenues for its application in the stabilization of other minerals bearing similar characteristics.

**Keywords:** Ultrasound, Stabilization, Turquoise, X-ray Diffraction, Polyepoxide, Mechanical Properties

### 1. Introducción

La turquesa, con fórmula química  $\text{CuAl}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8\text{H}_2\text{O}$ , es uno de los primeros materiales gemológicos que ha sido sometido a diversos métodos de tratamiento para mejorar su apariencia y propiedades mecánicas, y, consecuentemente, aumentar su disponibilidad y su valor comercial. Este mineral debe su característico tono azul al catión  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ , aunque puede virar hacia tonalidades verdes cuando se produce una sustitución de iones  $\text{Fe}^{2+}$  o  $\text{Fe}^{3+}$  [1-9]. Su estructura es criptocristalina, compuesta por cristales pseudorombohédricos apilados, que le confiere cierta estabilidad [10-12]. Sin embargo, su porosidad afecta su color y longevidad, siendo propensa a oscurecerse con el contacto humano.

El uso antiguo de la turquesa en joyería data de los comienzos de la civilización, desde la antigua Persia (7000 a.C.) y Egipto (5000 a.C.) hasta la actualidad [13], [2] y referencias allí citadas. La turquesa se encuentra en regiones secas y áridas donde el agua subterránea ácida y rica en cobre reacciona con minerales que contienen

fósforo y aluminio, encontrándose en grandes cantidades en Irán, China, México, Australia y en la parte suroeste de los EE. UU., principalmente en Nevada y Arizona [14] y referencias allí citadas. En regiones como el noroeste de México y el suroeste de Estados Unidos, la extracción de turquesa tiene gran relevancia, exportándose mayormente a Europa y China. Sin embargo, en la mayoría de los casos, las fuentes de muestras de gema de alta calidad son limitadas e insatisfactorias para la demanda del mercado.

Para incrementar tanto la durabilidad como la vivacidad del color, más del 95% de la turquesa es sometida a tratamientos con cera [13-14], estabilización plástica o teñido [15-16], aunque estas intervenciones no son perdurables. La turquesa, al ser un agregado criptocristalino con varios grados de porosidad, puede aceptar muchos tratamientos. El tipo de tratamiento más común en la turquesa es la impregnación con material orgánico, como polímeros y cera, lo que mejora la durabilidad y apariencia de la gema [4, 9-10 16 - 17]. La distinción entre turquesa natural no tratada y la tratada mediante impregnación requiere una combinación de

observaciones gemológicas estándar con técnicas más sofisticadas, principalmente espectroscopía Raman y de transformada de Fourier por infrarrojo (FTIR), análisis químicos, difracción de rayos X y pirólisis analítica [18 - 19], [3 - 5], [9], [14]

Desde 1988, ha aparecido en el mercado un nuevo tipo patentado de tratamiento de la turquesa, llamado "tratamiento Zachery", [10] y referencias ahí citadas. Este tratamiento mejora considerablemente la calidad y el aspecto de la piedra, preservando sus propiedades gemológicas, disminuyendo su porosidad, mejorando su color y facilitando su pulido. Fritsch y colaboradores publicaron un exhaustivo estudio sobre este proceso patentado [10], destacando las dificultades para reconocer las turquesas tratadas mediante técnicas gemológicas estándar, elucidando que este tratamiento no implica impregnación con polímero alguno. En dicho artículo, el método Zachery se describe como un proceso que involucra un baño de fragmentos minerales bajo un flujo de corriente eléctrica. Fritsch et al. 1999 afirmaron que el proceso de mejora está basado en los intentos de duplicar el entorno que permitió que la famosa turquesa de alta calidad de Kingman se depositara entre grandes lechos de feldespato potásico, y que el procedimiento, incluidas los electrodos que controlan el flujo de corriente, no contenía iones colorantes como el hierro o el cobre [10]. Los autores concluyeron que solo la exposición al ácido oxálico, que decolora la piedra, o los análisis químicos que detectan la presencia de potasio, presente en la mayoría de las turquesas tratadas con el método Zachery, pueden identificar el tratamiento. Estudios posteriores sobre turquesas tratadas con Zachery [14, 20] reiteraron que solo el alto contenido de potasio puede usarse para distinguir rocas naturales de las tratadas.

En 2008, Kwon et al [15]. analizaron la turquesa tratada por el proceso Zachery, encontrando que sus propiedades son similares a las de la turquesa natural, siendo difícil diferenciarlas mediante métodos generales de identificación de gemas. La diferencia radica en la distribución de potasio en la superficie; en la turquesa natural, la distribución es no uniforme debido a impurezas, mientras que en la tratada es uniforme, característica del proceso Zachery. Además, se confirma la presencia de SiO<sub>2</sub> en forma de cristales columnares en los poros de la turquesa tratada, mejorando su durabilidad y estabilidad.

El presente estudio muestra el efecto que tiene el ultrasonido durante la estabilización con turquesa. Se discute el resultado en base a la apariencia y las propiedades mecánicas alcanzadas.

En el ámbito académico, la literatura sobre estabilización de gemas con resina es escasa, aunque existen estudios sobre otros materiales. Latif y colaboradores investigaron el fortalecimiento del

subsuelo mediante "Grouting", técnica que inyecta material líquido bajo presión para rellenar fisuras [21]. Utilizaron una mezcla de suelo de Kalimantan, cemento portland y resina epóxica, observando un incremento significativo en la rigidez del suelo. -Ghasemzade y colaboradores. examinaron las propiedades geotécnicas de una mezcla de caolinita y polímeros vinílicos, encontrando que el acetato de polivinilo comercial proporcionó la mayor resistencia a la compresión uniaxial (UCS), aumentando aproximadamente tres veces en comparación con el suelo no estabilizado [22]. Atiqah y colaboradores desarrollaron compuestos epoxi reforzados con fibras naturales de panal de abeja, destacando su baja densidad, coste y propiedades mecánicas satisfactorias, útiles en aplicaciones industriales y aeroespaciales [23]. Stephan Sprenger recopiló artículos sobre nanocompuestos añadidos a resinas epóxicas, destacando que la adición de nanosilice al 4% aumenta la tenacidad a la fractura [24]. Las nanopartículas de sílice, disponibles comercialmente desde hace 20 años, mejoran la compatibilidad con la matriz y no interfieren con la luz visible. Zhang et al. investigaron las propiedades de desgaste y fricción de una DGEBA curada con anhídrido, encontrando una reducción significativa en la tasa de desgaste y el coeficiente de fricción al añadir microcápsulas de cera y nanopartículas de sílice [25].

## 2. Parte experimental

### 2.1 Materiales (Análisis de muestras previo a la estabilización)

#### Difracción de Rayos-X.

Se llevó a cabo un análisis de difracción de rayos X (DRX) en polvos sobre cuatro muestras de turquesa de grado gis, las cuales fueron seleccionadas cuidadosamente. Cada muestra fue individualmente pulverizada utilizando un mortero de ágata, asegurando la pureza y uniformidad del proceso. Posteriormente, se procedió a analizar cada molienda mediante la técnica de DRX en polvos, empleando un difractómetro PANalytical, modelo X'PERT PRO, reconocido por su precisión en la caracterización de materiales cristalinos.

#### Análisis de fluorescencia de rayos-X.

Cada una de las moliendas resultantes fue analizada empleando la técnica de fluorescencia de rayos X (XRF) con el equipo PANalytical, modelo epsilon1, garantizando una evaluación precisa y detallada de su composición elemental.

### 2.2 Estabilización de la Turquesa.

Las turquesas de grado gris fueron sometidas a un proceso de vacío medio durante treinta minutos en un recipiente sellado herméticamente. Mientras tanto, se preparó una solución compuesta por ocho partes de

Poliepoxydo Cristal y dos partes de Poli(metil 2-metilpropinoato)metacrilato, en una proporción ponderada, la cual se homogeneizó mediante la adición gradual de catalizador K-2000, a razón de una gota por minuto, hasta un máximo de veinte gotas. Una vez asegurada la homogeneización de la solución, las rocas fueron inmersas en ella, luego se produjo vacío medio alto durante 60 minutos, con la bomba de vacío encendida en todo momento.

Las muestras de turquesa, sumergidas en la solución, fueron expuestas nuevamente a un vacío medio durante sesenta minutos para la extracción de gases. Tras este proceso, se retiraron de la solución utilizando una red metálica y se colocaron en un recipiente hermético. Se aplicó una presión constante de 40 PSI sobre las muestras hasta que la resina alcanzó la viscosidad específica debido al fraguado, un proceso que puede extenderse entre 24 y 48 horas, dependiendo del grosor de la muestra.

Tras este periodo, las muestras se sometieron a vibraciones ultrasónicas con un equipo SONICS VibraCell, equipado con un transductor cerámico CV334 operando a 80 W y una frecuencia variable entre 90 y 120 Hz. Este tratamiento aceleró el endurecimiento de la resina, eliminando la sensación "pegajosa" en la superficie, y culminando el fraguado. El estudio analiza cómo estas vibraciones afectan las propiedades mecánicas de la turquesa estabilizada.

### 2.3 Caracterización de las muestras estabilizadas.

#### Ensayos Charpy.

Se conformaron muestras de turquesa de grado gris en prismas rectangulares de 10x10x55 mm mediante corte, aspiración con filtro de partículas y lijado finos. Tras el proceso de estabilización descrito en la sección 3.2, las muestras se sometieron a pruebas de impacto según la norma ASTM D7522/D7522M-21, utilizando una máquina INSTRON 9050.

#### Microdureza Vickers.

Las muestras de turquesa estabilizada se pulieron para obtener superficies planas y paralelas. La dureza se evaluó mediante microdureza Vickers, utilizando un indentador de diamante y un analizador de imágenes con el equipo Zwick Roell Indentec, modelo ZHV $\mu$ , y cargas de 500 y 50 gramos, conforme a la norma ASTM E384 – 17. La dureza Vickers se calculó utilizando la ecuación correspondiente

$$HV = \frac{1.854 \times F}{d^2} \quad (1)$$

donde HV es la microdureza, F es la carga en Kg y d<sup>2</sup> el diámetro promedio al cuadrado.

#### Tribometría.

Se seleccionó una muestra representativa de turquesa

de grado gris y se moldeó en cilindros de 1 cm de diámetro. Estos cilindros fueron cortados en piezas de 2 cm de altura y estabilizadas según la sección anterior. Las pruebas se realizaron con un equipo Anton Paar TRN, asegurando precisión y reproducibilidad, bajo condiciones estandarizadas: balín de acero inoxidable, carga de 1-3 Newtons, velocidad de 2-10 mm/s a lo largo de 10 metros. El volumen desgastado se calculó con la ecuación 2.

$$V = \frac{W \cdot d}{F \cdot L} \quad (2)$$

Donde V es el volumen desgastado en mm<sup>3</sup>.

W es el peso perdido en mg o g, d es la densidad del material en mg/mm<sup>3</sup>, F es la fuerza aplicada en N y L la distancia recorrida por el balín en mm.

#### SEM.

Se analizaron muestras de turquesa estabilizada de dimensiones aproximadas a 10X10X10 mm, empleando electrones secundarios.

## 3. Resultados y discusión.

### 3.1 DRX

La turquesa, conocida por su tonalidad azul-verdosa, presenta fases polimórficas vinculadas a compuestos químicos específicos. Su color se debe a minerales de cobre (Cu) y hierro (Fe). Se caracterizó mediante difracción de rayos X (DRX) en polvos, en un rango de 5 a 45 grados (2 $\theta$ ) (Figura 1). Los patrones de difracción de cuatro muestras de turquesa mostraron 'ruido' debido a fluorescencia inducida por la radiación incidente. El análisis de los difractogramas permitió identificar fases presentes, incluyendo la principal de turquesa y fases secundarias. La comparación con la base de datos Reference code: 00-025-0260 (Figura 2) confirmó la estructura cristalina triclinica de la turquesa, con señales difractivas en posiciones angulares específicas, la cual corresponde a la turquesa más abundante (Turquesa Ferrífera o Férrica). Estos resultados validan la metodología y refuerzan la identificación de la turquesa como un mineral con estructura cristalina triclinica bien definida.

### 3.2 XRF

La turquesa ([CuAl<sub>6</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>(OH)<sub>8</sub>·4H<sub>2</sub>O]) se encuentra en venas o nódulos dentro de rocas. Los resultados de FRX de 4 muestras de turquesa grado gis (Figura 3) muestran una considerable concentración de hierro, corroborada por DRX, que indica óxidos de hierro. La presencia de silicio se debe a los silicatos comunes en las minas. La turquesa no pura puede perder valor en el Índice de Calidad de Turquesa (TQI), pero sigue siendo valiosa en gemología y mineralogía tras estabilización y lapidación.

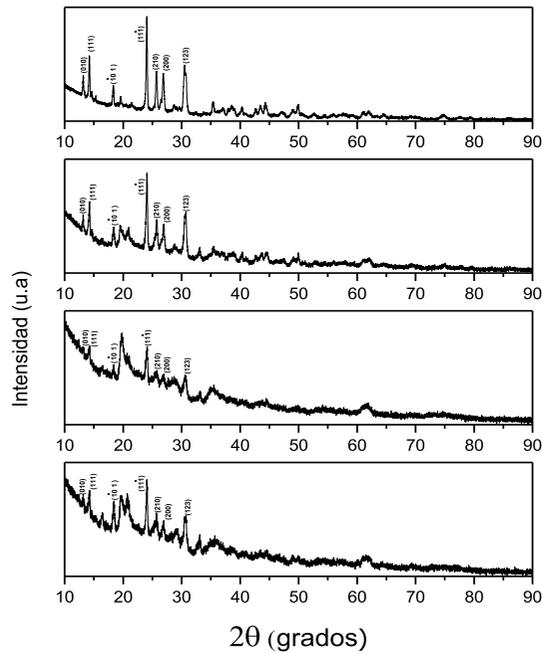


Figura 1. Resultados de DRX en 4 gemas individuales de turquesa

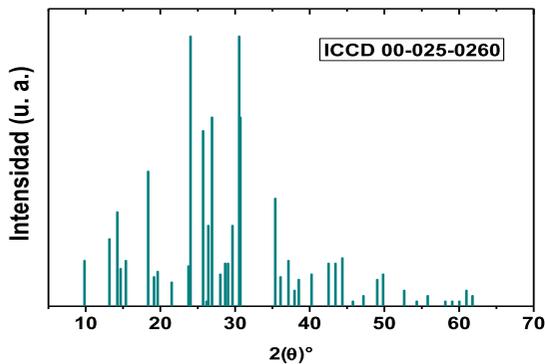


Figura 2. Difractograma de turquesa obtenida de la base de datos Reference code: 00-025-0260

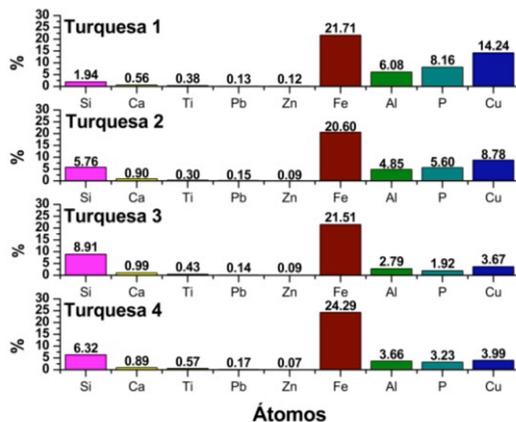


Figura 3. Resultados de XRF en 4 muestras del polvo

### 3.3 Impacto tipo Charpy

No existe una norma ASTM específica para analizar la tenacidad de materiales estabilizados, por lo que se adaptó la norma D7522/D7522M21 basada en recomendaciones del IIM-UNAM. Las dimensiones sugeridas para las muestras incluyen una sección transversal entre 25.8 y 232 cm<sup>2</sup> y una altura mínima de 25.4 mm. La técnica mide la energía absorbida por el material, calculada como la diferencia entre la energía potencial inicial y final del péndulo ( $E = U_{h1} - U_{h2}$ ). Los ensayos de impacto (Tabla 1) muestran una alta tenacidad en los compósitos, comparable a la del acero comercial (~150 J). Esto indica una fuerte cohesión entre la matriz porosa y la fase polimérica del compuesto, sugiriendo un posible uso estructural futuro.

	25
	24
	28
	30
	27
	25
	21
	23
	21
Energía en Joules	30
	24
	22
	29
	25
	29
	29
	23
	25
	25
	21

Tabla 1. Lecturas de impacto en Joules (J)

### 3.4 Microdureza (VH)

Se realizaron pruebas de dureza Vickers (VH) en diez muestras de turquesa estabilizada (Tabla 2). Las muestras fueron sometidas al mismo proceso de estabilización para asegurar la consistencia. Las muestras no lijadas (1, 2 y 3) mostraron valores de dureza más bajos debido a la mayor indentación en la resina superficial, lo que afectó los resultados. La dureza promedio de la turquesa estabilizada fue de 71.13 HV, con una desviación estándar de 29.51. Este valor servirá como referencia futura. Los datos de las muestras no lijadas fueron excluidos del promedio por su inaptitud para la prueba de microdureza.

### 3.5 Tribometría

Se evaluó el coeficiente de desgaste y la diferencia de peso antes y después de las pruebas usando un balín de acero inoxidable (Tabla 3). Los compósitos mostraron valores de coeficiente de fricción menores a los reportados para el acero (0.57), lo que sugiere alta resistencia al desgaste. Esto puede deberse a la resistencia intrínseca del material o al efecto Hertziano, donde el calor generado por la fricción derrite la resina del compósito, actuando como lubricante. Se requieren pruebas adicionales para confirmar este efecto. Aunque la diferencia de peso fue en miligramos, la balanza utilizada presentaba cierta imprecisión.

Muestra	Carga (gf)	Indentación			Promedio	Desviación estándar
		1	2	3		
1	200	23.2	22.7	31.6	25.8	5.0
2	50	23.0	41.4	43.4	35.9	11.2
3	100	15.1	13.3	21.2	16.5	4.1
4	200	112.5	97.7	44.3	84.8	35.9
5	50	44.3	110.1	121.0	91.8	41.5
6	50	99.7	155.5	136.6	130.6	28.4
7	50	36.6	39.3	24.0	33.3	8.2
8	50	24.0	21.1	120.2	55.1	56.4
9	100	36.9	14.9	44.0	31.9	15.2
10	100	94.6	56.1	60.7	70.5	21.0

Tabla 2. Resultados de los ensayos de VH.

Muestra	Velocidad	Carga	Distancia	Diferencia de peso (g)	K
1	0.2	1	458	0.002	0.3932
2	0.2	3	10	0.004	0.4082
3	0.5	1	10	0.004	-0.075
4	0.5	3	9.6	0.001	0.1126
5	1	1	10	0.001	0.1125

6	1	1	10	0.001	0.1638
7	5	1	10	0.002	0.011
8	2	1	10	0.001	-0.137

Tabla 3. Resultados de los ensayos de Tribometría

### 3.6 SEM

La micrografía en la Figura 4 muestra dos fases: una mineral a la izquierda y un compósito turquesa-resina a la derecha. Esta imagen revela la estructura interna del compósito en una fractura. Las Figuras 5 y 6 exhiben la morfología en lasajes de la turquesa, con sus celdas triclinicas ordenadas al azar, característica de su criptocristalinidad. En las Figuras 7 y 8 se observan esferas inesperadas dentro de las muestras, posiblemente hierro elemental o nucleaciones de polímero causadas por la sílice añadida en el proceso sol-gel.

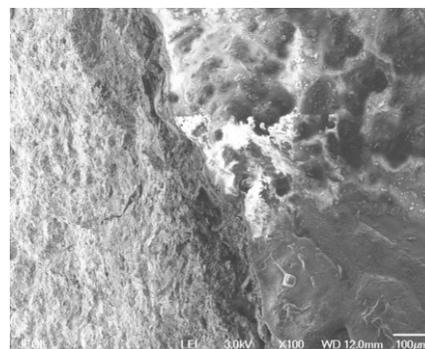


Figura 4. Imagen x100 de turquesa estabilizada.

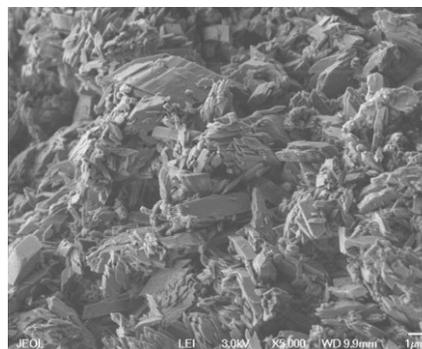


Figura 5. Imagen x5000 de turquesa estabilizada

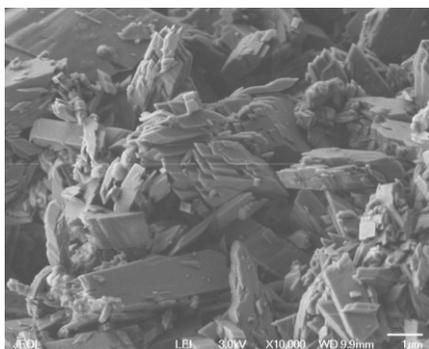


Figura 6. Imagen x10,000 de turquesa estabilizada

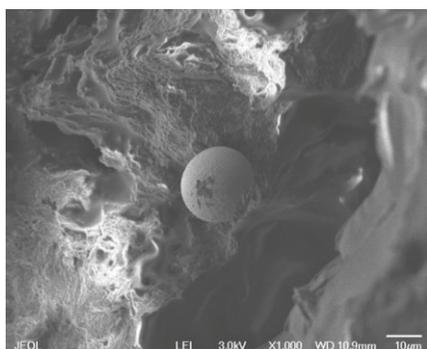


Figura 7. Imagen x1,000 de turquesa estabilizada, enfocando una esfera de especie desconocida

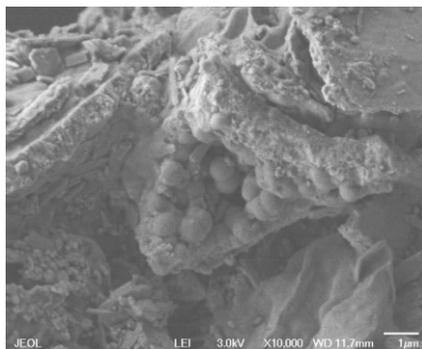


Figura 8. Imagen x1,000 de turquesa estabilizada, enfocando esferas aglomeradas.

#### 4. Conclusiones

Los difractogramas confirman la estructura triclinica de la turquesa, aunque presentan ruido por la presencia de óxidos de hierro. Se descartó la resina Opticon para la estabilización por su costo y necesidad de alto vacío. El ultrasonido mejoró significativamente la dureza y rapidez de fraguado de la turquesa estabilizada, alcanzando dureza de 71.13 HV. La tribometría sugiere baja

resistencia al desgaste, posiblemente debido a la suavización de la resina por fricción. La tenacidad revelada por Charpy, de 25.3 J, indica potencial estructural futuro, aunque el material actualmente es ornamental. El análisis SEM mostró morfologías ajenas a la turquesa que requieren más estudio mediante EDS.

#### 5. Agradecimientos.

Juan de Dios Ruiz Jaramillo agradece al Consejo Nacional de Humanidades Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT) por la beca de posgrado otorgada 1237242. A la Facultad de Metalurgia en la Universidad Autónoma de Coahuila, por el uso de los equipos de dureza y tribometría, así como su orientación y apoyo durante las pruebas hechas. Los autores agradecen al Sr. Carlo Muñiz por proveer las turquesas necesarias para desarrollar este proyecto

#### ORCID identificaciones.

Juan de Dios Ruiz <https://orcid.org/0009-0008-7745-6117>

Francisco J. Garza <https://orcid.org/0009-0003-3947-1942>

Tomás C. Hernández García <https://orcid.org/0000-0001-7372-6222>

#### 6. Referencias

- [1] Abdu, Y. A., Hull, S. K., Fayek, M., & Hawthorne, F. C. (2011). The turquoise-chalcosiderite  $\text{Cu}(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  solid-solution series: A Mossbauer spectroscopy, XRD, EMPA, and FTIR study. *The American mineralogist*, 96(10), 1433-1442. <https://doi.org/10.2138/am.2011.3658>
- [2] Carò, F., Schorsch, D., Smieska, L., & Santarelli, B. (2021). Non-invasive XRF analysis of ancient Egyptian and near Eastern turquoise: A pilot study. *Journal of Archaeological Science, Reports*, 36(102893), 102893. <https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2021.102893>
- [3] Čejka, J., Sejkora, J., Macek, I., Malíková, R., Wang, L., Scholz, R., Xi, Y., & Frost, R. L. (2015). Raman and infrared spectroscopic study of turquoise minerals. *Spectrochimica Acta. Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 149, 173-182. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2015.04.029>
- [4] Dumańska-Słowik, M., Weselucha-Birczyńska, A., Natkaniec-Nowak, L., Gawel, A., Włodek, A., & Kulmaczewska, K. (2020). Blue or green? turquoise-planerite species from Carico Lake Valley in Nevada, the United States: Evidence from Raman spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy: JRS*, 51(2), 346-356. <https://doi.org/10.1002/jrs.5761>
- [5] Fritsch, E., & Rondeau, B. (2009). Gemology: the Developing Science of gems. *Elements*, 35(1), 4-16.
- [6] Saeide Jadidi Ardekani, M. A. M. A. F. A. (2020). *Mineralogy and Formation Conditions of Turquoise in Ali Abad Cu Porphyry Deposit*. 12(1), 93-109. <https://doi.org/10.22067/econg.v12i1.72122>

- [7] Caruso, V., Marinoni, N., Diella, V., Berna, F., Cantaluppi, M., Mancini, L., Trombino, L., Cattaneo, C., Pastero, L., & Pavese, A. (2020). Bone diagenesis in archaeological and contemporary human remains: an investigation of bone 3D microstructure and minero-chemical assessment. *Archaeological and Anthropological Sciences*, 12(8). <https://doi.org/10.1007/s12520-020-01090-6>
- [8] Della Ventura, G., Capitelli, F., Capitani, G., Ventruti, G., & Monno, A. (2019). X-ray structure refinement and vibrational spectroscopy of metavauxite FeAl<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)·2·8H<sub>2</sub>O. *Crystals*, 9(6), 297. <https://doi.org/10.3390/cryst9060297>
- [9] Feldkamp, L. A., Davis, L. C., & Kress, J. W. (1984). Practical cone-beam algorithm. *Journal of the Optical Society of America. A, Optics, Image Science, and Vision*, 1(6), 612. <https://doi.org/10.1364/josaa.1.000612>
- [10] Fritsch, Emmanuel, McClure, S. F., Ostrooumov, M., Andres, Y., Moses, T., Koivula, J. L., & Kammerling, R. C. (1999). The identification of Zachery-treated turquoise. *Gems & gemology*, 35(1), 4-16. <https://doi.org/10.5741/gems.35.1.4>
- [11] Hainschwang, T., & Notari, F. (2008). Specular Reflectance Infrared Spectroscopy—a review and update of a little exploited method for gem identification. *J Gemmol*, 31, 23-29.
- [12] Han, W., Lu, T., Dai, H., Su, J., & Dai, H. (2015). Impregnated and Dyed Turquoise. *Gems Gemol*, 51, 343-345.
- [13] Hole F, Flannery KV, Neely JA (1969) Prehistory and Human Ecology of the deh luran plain: an early village sequence from Khuzistan, Iran. University of Michigan Press. [https://doi.org/10.3998/mpub.11395\\_036](https://doi.org/10.3998/mpub.11395_036)
- [14] Schwarzingler, B., & Schwarzingler, C. (2017). Investigation of turquoise imitations and treatment with analytical pyrolysis and infrared spectroscopy. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 125, 24-31. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.05.002>
- [15] Kwon, K. R., Bang, S. Y., Park, J. W., & Shim, K. B. (2009). Structural characteristics of Zachery-treated turquoise. *J Korean Cry Growth Cry Tech*, 19, 95-101.
- [16] McClure, S. F., Kane, R. E., & Sturman, N. (2000). Gemstones enhancement and its detection in the 2000s. *Gems Gemol*, 46, 218-240.
- [17] Sabbaghi, H. (2018). A combinative technique to recognise and discriminate turquoise stone. *Vibrational Spectroscopy*, 99, 93-99. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2018.09.002>
- [18] Shigley, J. E., & McClure, S. F. (2009). Laboratory-treated gemstones. *Elements (Quebec, Quebec)*, 5(3), 175-178. <https://doi.org/10.2113/gselements.5.3.175>
- [19] Lind, T., Schmetzer, K., & Bank, H. (1983). The identification of turquoise by infrared spectroscopy and X-ray powder diffraction. *Gems & gemology*, 19(3), 164-168. <https://doi.org/10.5741/gems.19.3.164>
- [20] Sun, L. H., Ling, A., Yu, F., He, Z., & Ma, W. (2014). A tentative discussion on Zachery-treated turquoise. *Acta Petr Miner*, 33, 165-171.
- [21] Latif, D. O. (2024). Effect of epoxy resin and cement as grout on the mechanical properties of silt. *International journal of GEOMATE*, 26(115). <https://doi.org/10.21660/2024.115.4186>
- [22] Ghasemzadeh, H., Mehrpajouh, A., & Pishvaei, M. (2021). Laboratory analyses of Kaolinite stabilized by vinyl polymers with different monomer types. *Engineering Geology*, 280(105938), 105938. <https://doi.org/10.1016/j.enggeo.2020.105938>
- [23] Atiqah, A., Ansari, M. N. M., & Premkumar, L. (2020). Impact and hardness properties of honeycomb natural fibre reinforced epoxy composites. *Materials Today: Proceedings*, 29, 138-142. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.05.645>
- [24] Sprenger, S. (2020). Nanosilica-toughened epoxy resins. *Polymers*, 12(8), 1777. <https://doi.org/10.3390/polym12081777>
- [25] Qi, B., Zhang, Q. X., Bannister, M., & Mai, Y.-W. (2006). Investigation of the mechanical properties of DGEBA-based epoxy resin with nanoclay additives. *Composite Structures*, 75(1-4), 514-519. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2006.04.032>