



UNIVERSIDAD DE JAÉN  
*Facultad de Ciencias Experimentales*

Trabajo Fin de Grado

**Caracterización  
espectroscópica de las  
decoraciones de la  
cerámica neolítica de  
Los Castillejos  
(Montefrío, Granada)**

**Alumno/a: María Isabel Cámara Linares**

**Julio, 2023**



**UNIVERSIDAD  
DE JAÉN**



Trabajo Fin de Grado

# **Caracterización espectroscópica de las decoraciones de la cerámica neolítica de Los Castillejos (Montefrío, Granada)**

**Alumno: María Isabel Cámara Linares**

**Jaén, Julio, 2023**

## ÍNDICE

<b>1. RESUMEN .....</b>	<b>1</b>
<b>2. MICROSCOPIA RAMAN .....</b>	<b>2</b>
2.1. Espectroscopía Raman. Fundamentos. ....	2
2.2. Espectroscopía Raman: desarrollo experimental. ....	4
2.3. Espectroscopía Raman: instrumentación.....	6
2.4. Ventajas y limitaciones del uso de la técnica para el estudio de materiales de interés histórico.....	8
<b>3. ANTECEDENTES.....</b>	<b>11</b>
3.1. Aplicación de la espectroscopia Raman al estudio de cerámicas neolíticas decoradas.....	11
3.2. Montefrío .....	14
<b>4. OBJETIVO DEL ESTUDIO.....</b>	<b>16</b>
<b>5. MATERIALES Y MÉTODOS .....</b>	<b>16</b>
5.1. Equipo de los STI.....	16
5.2. Muestras.....	17
5.3. Descripción del procedimiento experimental.....	20
<b>6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>21</b>
6.1. Decoraciones rojas.....	21
6.2. Decoraciones (¿?) blancas.....	24
6.3. Decoraciones negras .....	25
<b>7. CONCLUSIONES.....</b>	<b>28</b>
<b>8. BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>29</b>

## **1. RESUMEN**

En este estudio se ha llevado a cabo la identificación y caracterización espectroscópica de las decoraciones de siete muestras de cerámicas arqueológicas del periodo Neolítico procedentes del yacimiento de Los Castillejos de Montefrío, Granada. La técnica empleada ha sido la Microscopía Raman (MRS). Ésta, debido a su carácter no destructivo, su elevada resolución espacial y su alta especificidad es una herramienta ideal para el estudio de heterogeneidades en matrices complejas y, por tanto, para pigmentos en muestras de interés histórico-artístico. Los resultados obtenidos revelan la presencia de hematites y de cinabrio en las decoraciones de color rojo, presencia de calcita en los rellenos blancos y presencia de óxidos de manganeso y carbón en las decoraciones negras. Este tipo de resultados aportan información relevante que permitirá resolver interrogantes arqueológicos importantes relacionados con aspectos tecnológicos, estilísticos y temporales de las muestras estudiadas y la cultura y época en que se enmarcan.

## **ABSTRACT**

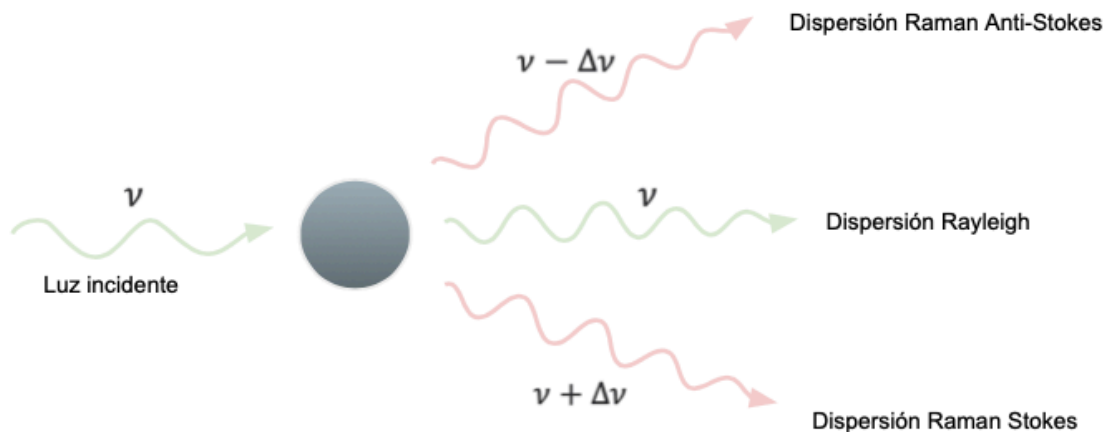
In this study we have carried out the identification and spectroscopic characterization of the decorations of seven samples of archaeological ceramics dated back the Neolithic period from the site of Los Castillejos de Montefrío, Granada. For this task, we have used Raman Microscopy (MRS). This technique, due to its non-destructive character, its high spatial resolution and its high specificity, is an ideal tool for the study of heterogeneities in complex matrices and, hence, for pigments in samples of historical-artistic interest. The results obtained reveal the presence of hematite and cinnabar in the red decorations, the presence of calcite in the white fillings and the presence of manganese oxides and carbon in the black decorations. This type of results provides relevant information that will allow solving important archaeological questions related to technological, stylistic and temporal aspects of the samples studied and the culture and period in which they are framed.

## 2. MICROSCOPIA RAMAN

### 2.1. Espectroscopía Raman. Fundamentos.

El efecto Raman consiste en la dispersión inelástica que la radiación electromagnética sufre al interactuar con la materia.

Al hacer incidir un haz de luz monocromático sobre un sistema material, solo una pequeña parte de la luz dispersada (1 de cada 10 millones de fotones) presenta un cambio en su frecuencia, lo que conocemos como dispersión Raman. La radiación dispersada que no presenta variación en su frecuencia respecto a la radiación incidente es la conocida como dispersión de Rayleigh. Este fenómeno se representa esquemáticamente en la Figura 2.1.

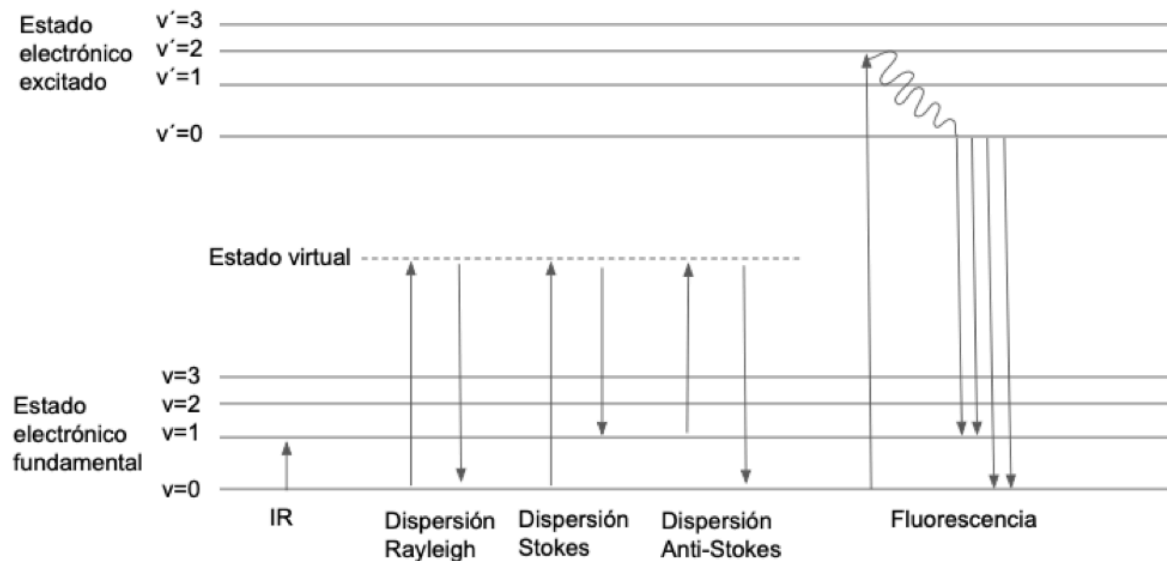


**Figura 2.1.** Representación esquemática de los tres tipos de luz dispersada.

Como se observa en la figura, la dispersión inelástica o Raman se divide en dos tipos: Stokes y Anti-Stokes, dependiendo de si la energía de la radiación dispersada es menor o mayor (respectivamente) que la de la radiación incidente. El proceso de dispersión Raman puede explicarse de forma relativamente sencilla atendiendo al carácter corpuscular de la luz.

Si hacemos incidir sobre una muestra luz cuya energía ( $h\nu_0$ ) es mucho mayor que la diferencia de energía entre los estados vibracionales o rotacionales del sistema, los fotones incidentes inducirán en el sistema transitos a un nivel vibracional virtual de mayor energía, el cual abandonarán tras emitir un fotón, pasando a un nivel permitido de menor energía. En la figura 2.2 queda ilustrado este proceso en comparación con otros como la absorción IR y la fluorescencia.

Como queda ilustrado, según sea el cambio energético experimentado por el sistema, la frecuencia del fotón emitido variará.



**Figura 2.2.** Absorción IR, efecto Raman y fluorescencia.

Si el choque es elástico la energía del fotón incidente y emitido serán las mismas (dispersión Rayleigh). En cambio, si el choque es inelástico, la frecuencia o energía del fotón emitido será diferente al incidente.

Así, si el fotón emitido tiene una energía menor que el incidente, se ha producido transferencia de energía del fotón al sistema, por lo que este pasará a un estado energético superior al inicial (dispersión Stokes). Sin embargo, si la frecuencia del fotón emitido es mayor al del fotón incidente, se ha producido transferencia de energía, en este caso, del sistema al fotón (dispersión anti-Stokes). Esta circunstancia puede deberse a que inicialmente el sistema no se encontrara en el nivel energético fundamental. En cualquier caso, como se ilustra en la figura 2.2, la diferencia entre la energía inicial y final del sistema se corresponde con la diferencia de energía entre su nivel vibracional fundamental y su primer nivel vibracional excitado.

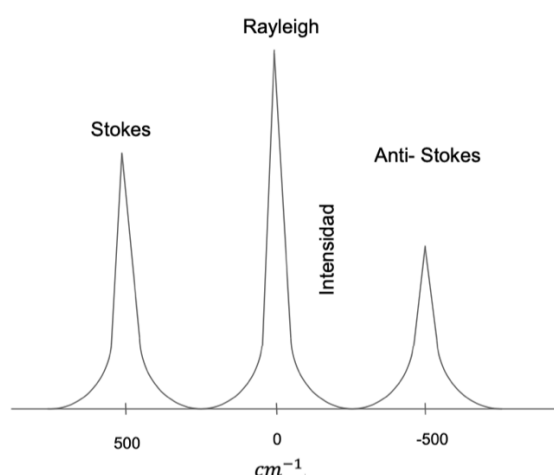
Los átomos que conforman una molécula o un cristal oscilan continuamente de sus posiciones de equilibrio con una frecuencia que depende del tipo de átomos y de las posiciones relativas entre ellos. Un análisis detallado de estos movimientos muestra que no son aleatorios, sino que pueden descomponerse en otros más sencillos llamados modos normales de vibración.

Cada modo vibracional tiene una energía (frecuencia) en particular y el conjunto de todas estas para un sistema dado forma su espectro vibracional. Dado que la energía de las vibraciones características de cada sistema depende íntimamente de su estructura, el espectro vibracional de cada sistema es distinto, permitiendo su análisis diferencial incluso entre sistemas con igual composición elemental pero distinta estructura.

## 2.2. Espectroscopía Raman: desarrollo experimental.

En un experimento Raman se irradia la muestra (puede tratarse de un sólido, un líquido o un gas) con un haz de radiación monocromática (en la actualidad se emplean láseres) y se recoge la luz dispersada, en principio, en todas las direcciones, aunque en el caso de sólidos y líquidos se suele recoger preferentemente aquella que se dispersa formando un ángulo de  $180^\circ$  con el haz incidente (*backscattering*). La luz recogida se hace pasar por un filtro que elimina la radiación Rayleigh (que no contiene información relevante) y se selecciona con ayuda de un monocromador (red de difracción) para incidir en el detector que “cuenta” el número de fotones que le llegan de distintas frecuencias.

Un espectro Raman, como se muestra en la figura 2.3, será obtenido representando la intensidad de radiación dispersada frente a la diferencia de energía existente entre la radiación incidente y la dispersada expresada en número de onda.



**Figura 2.3.** Bandas Stokes, Rayleigh y Anti-Stokes.

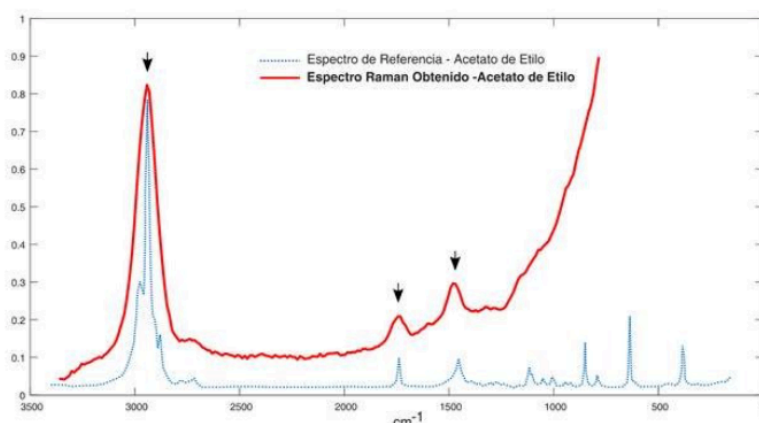
Así, observaremos una serie de picos o bandas cuyas posiciones informarán de las energías de las vibraciones características del sistema, es decir: el espectro

Raman es un tipo de espectro vibracional. Al analizar los picos o bandas correspondientes a los distintos modos vibracionales se identifican las frecuencias proporcionando información sobre la composición molecular y la estructura química de la muestra.

Como se mencionaba anteriormente, el efecto Raman es un efecto relativamente difícil de observar, es muy débil (la inmensa mayoría de fotones experimentan dispersión Rayleigh). No obstante, la dispersión Raman Stokes será más abundante que al anti-Stokes debido a que a temperatura ambiente es más probable que el sistema se encuentre en su estado energético fundamental.

Por los motivos antes mencionados y según la ley de distribución de Boltzmann, la intensidad de la dispersión Raman anti-Stokes es aproximadamente del orden de 100 veces menor que la Stokes. Así pues, se suele trabajar midiendo sólo el efecto Stokes situándose en la parte positiva del eje y situando la banda Rayleigh como origen del eje. Esto puede hacerse porque la frecuencia de la luz incidente no modifica la posición de las bandas: lo que se representa es la diferencia de energía entre los fotones incidentes y los dispersados (desplazamiento Raman) y no sus energías absolutas. (Turrell y Corset, 1996).

El espectro Raman es único para cada material y se puede obtener de la mayoría de los compuestos químicos, ya sean orgánicos o inorgánicos. Desde un punto de vista práctico, la identificación de un determinado compuesto se lleva a cabo mediante la comparación entre sus espectros Raman y una base de datos de espectros de referencia, como queda ilustrado en la Figura 2.4.



**Figura 2.4.** Ejemplo de identificación del espectro Raman de acetato de etilo comparando un espectro obtenido por el sistema y un espectro de referencia. Fuente: (Urquidi, 2019)

En la figura 2.4. se observa que las bandas del espectro obtenido coinciden con las bandas principales del espectro de referencia.



Se observa también una señal de fondo que afecta a la intensidad relativa de las bandas Raman, la principal causa de esta señal es atribuida por la presencia de luz parásita (principalmente fluorescencia) en el sistema.

### **2.3. Espectroscopía Raman: instrumentación.**

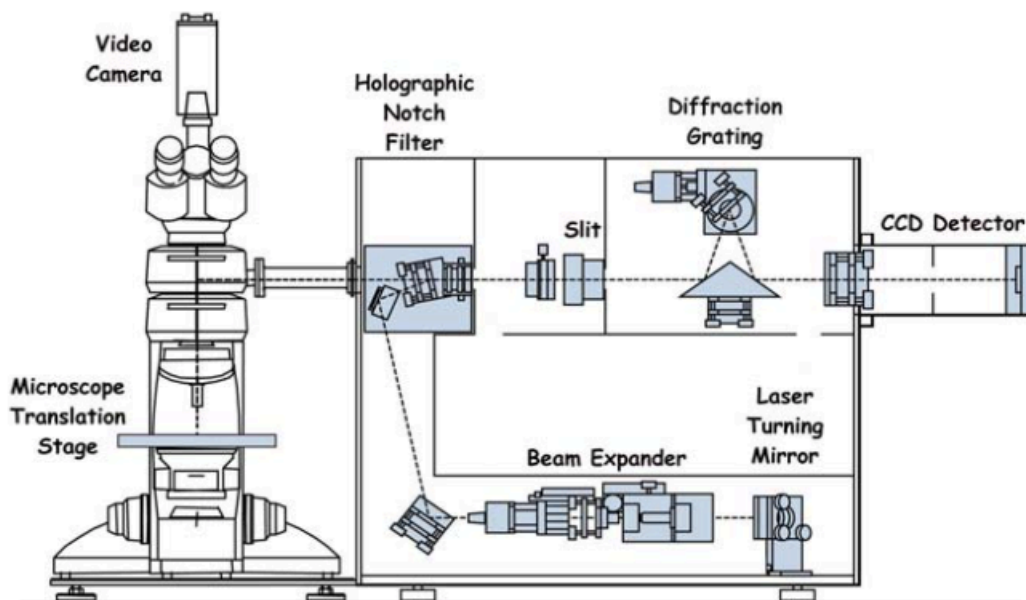
El efecto Raman fue descubierto en 1928 por C.V. Raman, aunque su aplicación al estudio de sistemas reales presentaba muchas limitaciones debido a la débil intensidad del efecto, el elevado coste de los equipos y la existencia de detectores pocos sensibles, produciendo que en un principio ésta quedase limitada a un uso escaso y solo en algunos campos de investigación. Factores que a lo largo de las décadas siguientes fueron desapareciendo a causa de la introducción de nuevas mejoras como fue la incorporación del láser como fuente de excitación.

Un equipo Raman consta normalmente de tres componentes principales: una fuente de excitación, un sistema de selección de longitud de onda y un detector.

- Fuente de excitación. Un láser es una fuente intensa de luz monocromática o de una sola frecuencia, direccional y de emisión coherente. Es bastante común utilizar 532nm (doblado de un Nd: YAG típico de 1064nm). También es común el láser de diodo de 785nm. Cabe mencionar que un láser de mayor frecuencia conduce a una dispersión Raman más intensa (la intensidad Raman es proporcional a la cuarta potencia de la frecuencia de la línea excitatriz) en cambio, puede deteriorar determinados tipos de muestras. De forma práctica es conveniente disponer de varias líneas láser para seleccionar aquella adecuada a la muestra a estudiar.
- Sistema de selección de longitud de onda. Requiere el aislamiento de bandas de radiación como son las bandas Rayleigh. Se utilizan filtros, monocromadores o ambos.
- Detector. Las débiles señales Raman necesitan detectores sensibles. El detector CCD (Charge Coupled Device) se basa en la detección de la señal difractada por el monocromador y captura el espectro dispersado completo. Convierte los fotones en una señal analógica que será digitalizada.

A finales de los años 70 del siglo pasado se introdujo una nueva variante a los equipos de espectroscopía Raman: su acoplamiento con un microscopio óptico, hablando de una nueva técnica, Microespectrometría Raman (MRS). Este acoplamiento es posibilitado por dos factores: la señal Raman no depende del tamaño de muestra estudiado sino del número de fotones incidentes (por lo que puede obtenerse una buena señal concentrando una potencia grande de luz incidente sobre una región de muestra pequeña) y la adecuada orientación de 180° entre el detector y la muestra que es posible en ambas técnicas.

La Figura 2.5 muestra el esquema de un espectrómetro Raman acoplado a un microscopio óptico convencional, situando los respectivos láseres en paralelo y detrás del espectrómetro.



**Figura 2.5.** Esquema de un Microscopio Raman. Fuente: (Smith y Clark, 2004).

El microscopio nos permite visualizar la muestra con aumento y seleccionar áreas específicas tan pequeñas del orden de micrómetros ( $\mu\text{m}$ ) o incluso más pequeñas, permitiendo realizar un análisis selectivo en una muestra heterogénea.

Una vez irradiada la muestra con la ayuda del microscopio, los fotones reflejados son recogidos a través del mismo objetivo por donde se ha enfocado anteriormente, siendo dirigidos hacia el espectrómetro. Estos fotones pasan por filtros de muesca holográfica para eliminar la dispersión de Rayleigh y Anti-Stokes mientras que la dispersión Stokes se transmite a un elemento de dispersión, una rejilla de difracción. Los fotones Rayleigh presentan una fuente

de interferencia importante que deben de ser eliminados para no saturar el detector o enmascarar la señal Raman. Esta dispersión se recoge y de nuevo se guía hasta el detector, normalmente CCD, dando lugar al espectro Raman (Smith y Clark, 2004).

#### **2.4. Ventajas y limitaciones del uso de la técnica para el estudio de materiales de interés histórico**

Las principales ventajas que hacen que esta técnica se haya convertido en una de las herramientas analíticas de referencia en el campo de la investigación artística y arqueológica son su carácter no destructivo, la posibilidad de realizar el análisis in situ, su elevada resolución espacial y su alta especificidad.

Su carácter no destructivo y no tener que realizar una etapa de preparación previa a la muestra para su estudio, facilitarán la repetición de los análisis modificando los parámetros experimentales como pueden ser la longitud de onda del láser empleado o el tiempo de exposición a la radiación.

La capacidad de enfocar el haz de excitación en un punto muy pequeño cuyo diámetro depende de la longitud de onda del láser seleccionado y de la apertura del objetivo nos permite el estudio de heterogeneidades o de pequeñas cantidades de muestras.

Su alta especificidad permitirá distinguir incluso entre compuestos que presenten la misma composición elemental, conduciendo a una identificación inequívoca. Es posible distinguir dos pigmentos de color verde con el mismo análisis elemental (cobre, carbono y oxígeno) como carbonato y acetato de cobre, o entre dos pigmentos de color blanco con la misma estequiometría ( $\text{TiO}_2$ ) pero distintas estructuras cristalinas, como la anatasa y el rutilo. (Coupry, 2000)

La técnica compara positivamente respecto a otras técnicas analíticas en varios aspectos. Por ejemplo, en la Microscopía IR la región del IR lejano del espectro donde están muchas de las bandas vibracionales de los materiales inorgánicos y sus modos de red cristalinas no es fácilmente accesible, a diferencia de MRS donde ésta si es accesible. Además, la técnica IR es sensible a los gases atmosféricos ambientales y al agua absorbida o incorporada estructuralmente que comúnmente se encuentra en las muestras arqueológicas, necesitando trabajar en atmósferas inertes, hecho que no sucede en MRS.

Respecto a la técnica de difracción de rayos X (XRD), solo es adecuada para muestras cristalinas, limitación que no ocurre en MRS. MRS puede identificar incluso materiales amorfos. (Smith y Clark, 2001)

Además, la fluorescencia de rayos X (XRF) tiene dificultad para identificar elementos con masa atómica similar a la del silicio y no tiene la capacidad de distinguir entre estructuras con la misma composición. (Smith y Clark, 2004)

Aunque esta técnica sea realmente adecuada para la identificación cualitativa de pigmentos, no lo es para la identificación cuantitativa a causa de los efectos de los parámetros instrumentales individuales. Tampoco es adecuada para el estudio de metales y aleaciones al no presentar señal Raman por su naturaleza química. En este caso, los metales pueden ser identificados indirectamente si se miden los óxidos o escorias que han sido formados y están presentes en su superficie. Otro dato a tener en cuenta es su pequeño tamaño, favoreciendo la portabilidad del microscopio Raman.

La gran desventaja o inconveniente de MRS es la fluorescencia. La fluorescencia es un fenómeno que puede afectar a las mediciones y los resultados obtenidos al superponerse o enmascarar las señales Raman deseadas. Para ello se han realizado estrategias como son investigar distintos puntos de la muestra en busca de un punto con baja emisión de fluorescencia ya que el material que da lugar al efecto puede no estar distribuido uniformemente. Además de cambiar la longitud de onda del láser ya que el espectro Raman aparecerá independientemente de la longitud de onda de excitación a diferencia de la radiación fluorescente que aparece para una determinada (Couptry,2000).

La espectroscopia Raman es una técnica versátil que se utiliza en una amplia gama de campos.

En biomedicina ha contribuido en el diagnóstico de multitud de enfermedades como el cáncer o enfermedades neurodegenerativas (Cui *et al.*, 2018). Además, se ha posicionado como técnica de diagnóstico in-vivo capaz de tipificar adecuadamente la composición química de la pared del vaso obstruido en la enfermedad de aterosclerosis (Buschman *et al.*, 2000).

En la industria farmacéutica ha permitido avances en la investigación de nuevos fármacos, en su producción e incluso en la mejora de los controles de calidad de los procesos industriales (Paudel *et al.*, 2015).

Respecto al campo de las ciencias forenses ha permitido mejorar la obtención de pruebas forenses de diferente índole, la detección de sustancias químicas como drogas o explosivos hasta incluso determinar objetos y materiales a través del análisis de pinturas o fibras, entre otros (López-López *et al.*, 2013; Gutiérrez-Fallas *et al.*, 2016).

En la arqueología y el arte se utiliza en la caracterización y autenticación de materiales arqueológicos, obras de arte y artefactos culturales, permitiendo la identificación de pigmentos. También es muy útil para la conservación y restauración. Este análisis permite resolver interrogantes arqueológicos importantes relacionados con aspectos tecnológicos, estilísticos y temporales de las culturas estudiadas.

El número de artículos científicos sobre esta técnica está en aumento, lo vemos demostrado en el creciente número de conferencias y artículos científicos dedicados a ello (Candeias *et al.*, 2019). Así es que se espera que el desarrollo de esta técnica en el futuro genere nuevas aplicaciones en más campos diversos y hallazgos científicos de gran relevancia.

### 3. ANTECEDENTES.

#### 3.1. Aplicación de la espectroscopia Raman al estudio de cerámicas neolíticas decoradas

El inicio del periodo Neolítico se ubica aproximadamente entre el 8000 a.C y el 4500 a.C junto con el nacimiento de la cerámica.

Los diferentes estudios químico-físicos que hasta la fecha se han dedicado al estudio de las cerámicas arqueológicas proporcionan información valiosa sobre su composición, procedencia de las materias primas, tecnología de fabricación etc. (Quinn, 2013) Además, la identificación de los minerales presentes en la cerámica puede revelar similitudes o diferencias en la composición entre distintas zonas geográficas demostrando el intercambio cultural. Finalmente, proporciona información en el campo de la conservación y restauración, ayudando a seleccionar los materiales y métodos adecuados para preservar y reparar estas piezas arqueológicas.

El análisis de las cerámicas se realiza utilizando diversas técnicas instrumentales, como fluorescencia de rayos X (XRF), difracción de rayos X (XRD) y espectroscopía Raman, entre otras, haciendo hincapié en ésta última.



**Figura 3.1.** Ubicación de los yacimientos arqueológicos en España.

A pesar de la gran importancia que tiene la cerámica para comprender el período cronológico prehistórico al cual se asocian, en el caso concreto del Neolítico, el número de estudios realizados es escaso hasta la fecha. Este hecho lo vemos representado con el mapa de la península de la figura 3.1, donde se indican los

distintos yacimientos arqueológicos de cerámicas neolíticas decoradas en España de los que existen estudios arqueométricos previos.

En Andalucía se han encontrado yacimientos en las provincias de Córdoba y Granada. En Córdoba están situados en la Cueva de los Murciélagos de Zuheros donde los resultados demuestran la presencia fundamentalmente de hematites, sumándole la presencia en menor proporción de maghemita en las almagras de peor calidad además de cinabrio, cuarzo y calcita (Ceballos *et al.*, 1999). Respecto a Granada los yacimientos se ubican en La Cueva Carigüela, la Cueva de Malalmuerzo, Los Castillejos, la Cueva del Coquino, la Molaila, Sima del Conejo y Cueva del Capitán. Los estudios indican presencia de hematites y maghemita en las decoraciones realizadas mediante el uso de rojo ocre (Capel *et al.*, 2006). Alejándonos de Andalucía, en la cuenca del río Guadiana Medio en el municipio de Badajoz se observó el uso de incrustaciones óseas y carbonato cálcico en las decoraciones de unas cerámicas datadas en el tercer milenio a.C (Odriozola *et al.*, 2007).

En la ciudad de Valencia se demostró la presencia de hematites y cinabrio en La Cova de l' Or, la Cova de la Sarsa y la Cova Fosca de la Vall d' Ebro (García Borja *et al.*, 2006).

Y finalmente, en la provincia de Madrid, alrededor de un rango cronológico del 5300 hasta el 3400 a.C, los resultados identifican presencia de un desengrasante óseo y de hematites en las cerámicas situadas en La Casa Montero, El Congosto, La Deseada, Colectivos HOS, Pista de Motos y O'Donnell (Díaz del Río *et al.*, 2011).

Respecto a los recubrimientos negros en la cerámica prehistórica existen estudios que muestran la presencia de carbono amorfo procedente de materia orgánica, probablemente de origen vegetal (Łaciak *et al.*, 2019).

El cinabrio, a diferencia del óxido de hierro, es un mineral poco común en la naturaleza en el caso de la Península Ibérica. El uso de este como materia colorante está presente en contextos funerarios debido a sus propiedades antisépticas o preservativas, además del preciado valor del elemento. Resaltar que la maghemita es un mineral de hierro estable hasta una temperatura de 300-400°C, a partir de esta se transforma en hematites, por lo que estudios plantean

una doble cocción para explicar la presencia de ambos sin llegar a conclusiones definitivas a día de hoy.

Los estudios realizados en yacimientos arqueológicos en el territorio europeo siguen siendo también escasos, hecho que se ilustra en la figura 3.2. En Italia, concretamente en las Islas Eolias, entre el VI-I milenio a.C, se identifican óxidos de hierro, como ocre rojo y el dióxido de manganeso, que proporciona un color marrón, en cambio, el color negro no es identificado ni hay correspondencia con el grafito (Armetta *et al.*, 2023). En Trasano, también ubicado en Italia, los resultados indican presencia de carbono amorfo, calcita, hematites, magnetita y óxidos de manganeso (Angeli *et al.*, 2006). Al norte de Italia, se identifica el pigmento negro como óxidos de hierro y manganeso, además de óxidos de hierro como pigmento rojo, en Ripoli (Angeli *et al.*, 2019). En Piamonte, Italia, se obtiene hematites, magnetita y óxidos de hierro sumando la presencia de elementos como hierro, titanio y manganeso (Giustetto *et al.*, 2013).



**Figura 3.2.** Ubicación de los yacimientos arqueológicos en Europa.

En Rumania hay hallazgos de presencia de pirolusita y jacobsita, siendo menos frecuentes la hematites y el cuarzo (Buzgar *et al.*, 2013). La hematites local y la calcita local fueron los principales componentes de los pigmentos rojo y blanco, respectivamente. Para los pigmentos negros, se utilizaron óxidos de hierro como la magnetita, mezclándose con óxidos de manganeso como la jacobsita

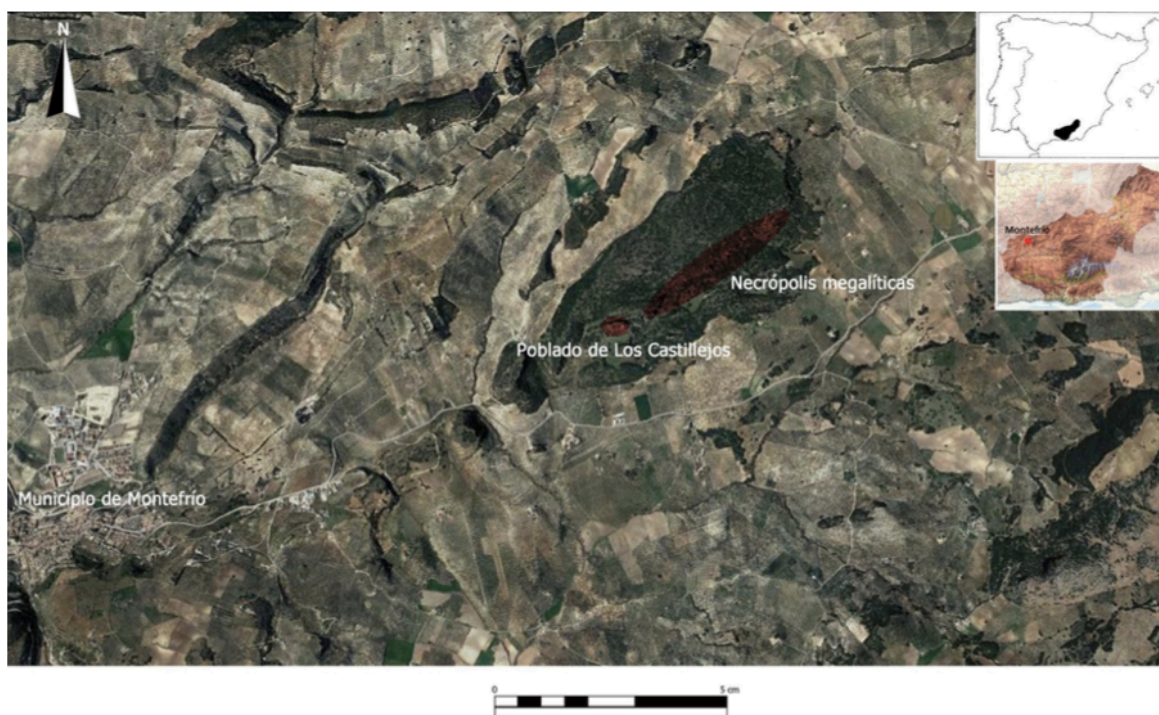


(Constantinescu *et al.*, 2007). En Schela Cladovei, también en Rumania, destaca el uso de pigmentos negros ricos en manganeso (Spataro *et al.*, 2019).

También fuera de España, en Serbia, se identificaron dos tipos de pigmentos rojos: cinabrio y ocre rojo. La decoración de amarillo a rojo depositada en las caras externas de la cerámica está hecha de ocre, una mezcla de hematites, cuarzo y filosilicatos (Mioč *et al.*, 2004). Finalmente, en Bulgaria se identifica la calcita como responsable del pigmento blanco (Angelina Pirovska, 2021).

### 3.2. Montefrío

Montefrío es un pueblo andaluz situado en la provincia de Granada, España, concretamente en la comarca de Loja. La localidad está ubicada al noroeste de la provincia de Granada haciendo frontera con la provincia de Córdoba en los municipios de Priego y Almedinilla, además de con la provincia de Jaén mediante el término municipal de Alcalá la Real. La comarca se sitúa a 834 metros sobre el nivel del mar (Observatorio Territorial de Estudios y Análisis de Granada, 2020).



**Figura 3.3.** Localización del yacimiento de Los Castillejos (Montefrío, Granada)

Fuente: (Vico Triguero *et al.*, 2018).

Está dotada de una gran importancia arqueológica ya que consta de varios yacimientos arqueológicos de interés entre los que destacan los Castillejos y las Peñas de los Gitanos (Cámara Serrano, 2016).

Las Peñas de los Gitanos fue un lugar de asentamiento del hombre primitivo. Así fue por las numerosas cuevas que se abren entre sus tajos, la existencia de lugares de fácil defensa debido a estar situado a regular altura y alrededor de precipicios. Además, fue una zona de abundante agua, otro de los motivos que pudo propiciar el asentamiento en esta zona. Cabe destacar que es una zona de especies de animales muy variados y de amplios campos de tierra fértil.

Los Castillejos, se localiza concretamente a unos 4 kilómetros de Montefrío y se incluye en el conjunto arqueológico de Las Peñas de los Gitanos. Se efectuaron campañas de excavación entre los años 1991 y 1994 estando su ocupación neolítica situada entre el 5300 y el 3300 a.C. A lo largo del periodo, se ha demostrado que las decoraciones cerámicas han estado en continua evolución. Al principio de la ocupación en esta zona, las técnicas decorativas utilizadas eran las impresas cardiales y a peine, técnicas puntuales en el tiempo que no llegaron a desarrollarse. Estas técnicas irán perdiéndose durante el Neolítico Medio (5000-4900 a.C) hasta desaparecer en el Neolítico Reciente (4200-3300 a.C). La mayor representación de las técnicas decorativas plásticas se observa en el Neolítico Medio, al igual que la decoración con boquique. Las cerámicas pintadas están presentes durante todo el periodo del Neolítico siendo las incisiones y la almagra las dos técnicas decorativas más representadas (Gámiz Caro, 2018). Los estudios revelaron que la decoración almagra es la más utilizada. En los fragmentos con este tipo de decoración están presentes cantidades de óxidos de hierro siendo el cromóforo más usado. Además, se encontraron restos de cinabrio en algunos de ellos (Gámiz Caro, 2018).

#### 4. OBJETIVO DEL ESTUDIO

El objetivo de este estudio es identificar los cromóforos inorgánicos utilizados en la elaboración de los pigmentos empleados en las decoraciones de un conjunto de cerámicas neolíticas procedentes de la zona de Los Castillejos ubicada en la provincia de Granada, mediante la técnica de microespectroscopía Raman. Los resultados de este estudio ayudarán a responder preguntas relacionadas con la procedencia geográfica, las técnicas de producción utilizadas, la antigüedad de los objetos además de ayudar en la preservación y restauración de los mismos.

#### 5. MATERIALES Y MÉTODOS

##### 5.1. Equipo de los STI

El equipo de los STI de la Universidad de Jaén utilizado para el estudio fue el Microscopio Raman Renishaw Qontor formado por un microscopio óptico acoplado a un espectrómetro Raman de alto rendimiento.



**Figura 5.1.** Microscopio Raman confocal de los STI.

Fuente: DI11-Microscopio Raman confocal\_2. Universidad de Jaén.

El equipo está formado por un detector CCD con un rango espectral entre 400 - 1050 nm. Tiene capacidad para recopilar espectros de gama completa y alta resolución con una velocidad de más de 1800 espectros por segundo. El equipo está dotado de distintas fuentes de láser: láser de Diodo de 785 nm, láser de gas He-Ne de 633 nm y el láser DPSS de 532 nm. Además, la potencia puede ser

seleccionada a través del software del ordenador con la capacidad de elegir entre 16 niveles distintos de energía.

El microscopio acoplado es un microscopio confocal Leica DM2700 que consta de iluminación de luz LED reflejada, cabezal binocular adaptado con oculares de microscopio y 5 tipos de objetivos: X5 Leica con una distancia de trabajo de 17,60 mm, X20 Leica con una distancia de trabajo de 1,10 mm, X50 Leica con una distancia de trabajo de 8,2 mm, X100 Leica con una distancia de trabajo de 0,27 mm y el objetivo Macro de 30 mm.

El equipo consta de una mesa motorizada en X, Y y Z Renishaw HSES con trackball para el microscopio. Presenta la técnica de “LiveTrack” permitiendo realizar las operaciones de autoenfoco en tiempo real.

## 5.2. Muestras

Las muestras han sido cedidas por el proyecto de investigación de Arqueobiología del Neolítico del Sur de la Península Ibérica – NeArqBioSI (A-HUM-460-UGR18). Proyectos de I+D+i en el marco del Programa Operativo FEDER Andalucía 2014-2020. Convocatoria 2018.

Un total de 7 muestras han sido recolectadas para el estudio. En la figura 5.2 podemos ver estas muestras junto con su escala correspondiente.

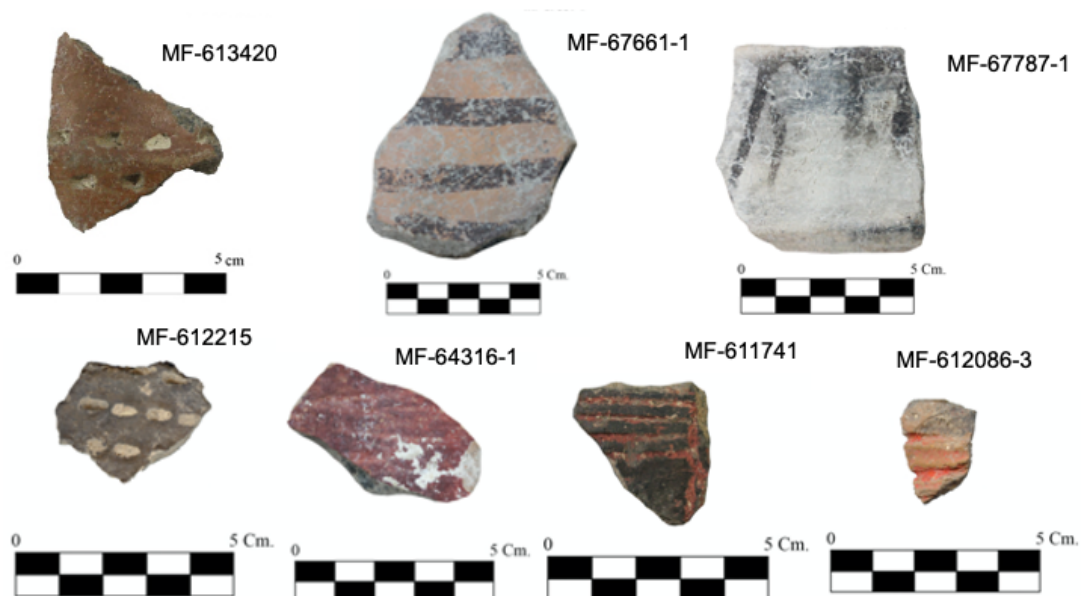
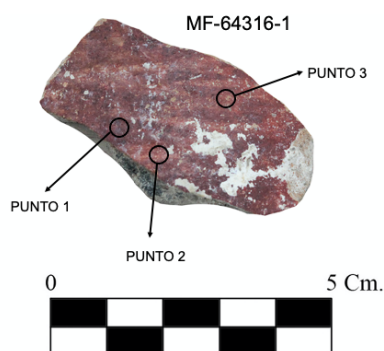


Figura 5.2. Muestras incluidas en el estudio.

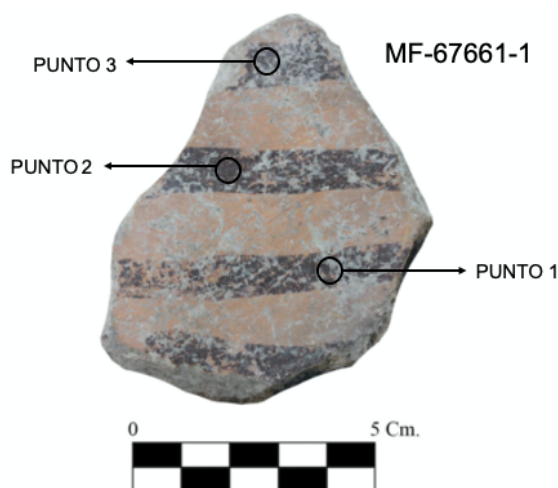
A continuación, describimos la morfología de cada muestra.

La cerámica etiquetada como MF-64316-1 presenta una técnica decorativa a la almagra, es decir, un baño de color que le conferiría a la superficie un aspecto de color rojizo y que se extendería de forma homogénea por toda ella. La superficie posiblemente fuera oscura, ya que la cocción es reductora (carente de oxígeno), como se muestra en el perfil cerámico, lo que le confiere un color oscuro a la pieza.



**Figura 5.3.** Visualización de los puntos de estudio de la muestra MF-64316-1.

La superficie de la cerámica MF-67661-1 presenta bandas horizontales utilizando un cromóforo de color negro. Estas bandas negras contrastan con la superficie de clara tonalidad y crea un patrón visual distintivo. Las bandas se disponen paralelas extendiéndose horizontalmente en la superficie de la cerámica.



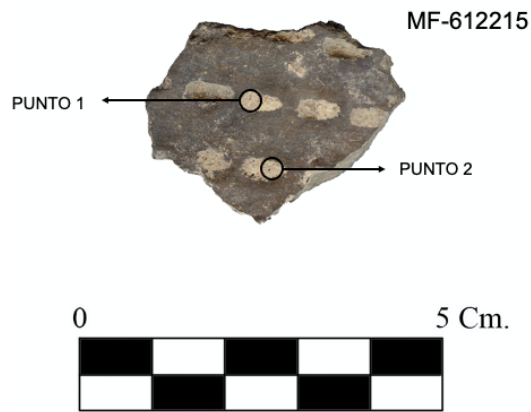
**Figura 5.4.** Visualización de los puntos de estudio de la muestra MF-67661-1.

La muestra MF-613420 presenta una decoración almagra. Estas decoraciones presentan un relleno blanco que aparentemente forman parte de la decoración. En el caso de la Península Ibérica, este tipo de decoraciones se han documentado en cronologías parecidas a las expuestas en este trabajo (Odriozola, 2018).



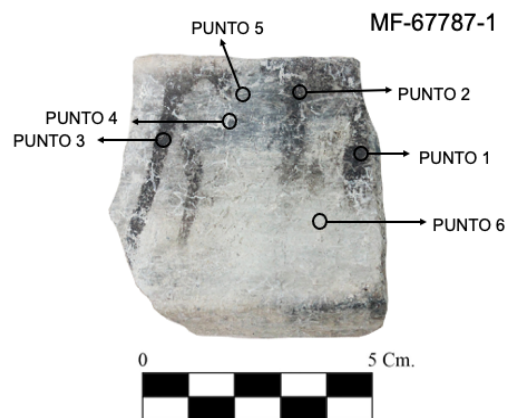
**Figura 5.5.** Visualización de los puntos de estudio de la muestra MF-613420.

La superficie de la muestra MF-612215 al igual que la muestra anterior presenta impresiones a punzón y rellenos o concreciones de color blanco en una superficie de tonalidad oscura.



**Figura 5.6.** Visualización de los puntos de estudio de la muestra MF-612215.

La superficie de la muestra MF-67787-1 presenta unas bandas negras verticales y paralelas que parten del borde y se expanden hasta los extremos en una superficie de clara tonalidad.



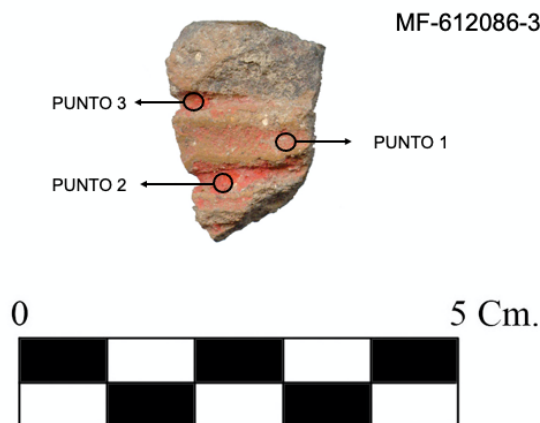
**Figura 5.7.** Visualización de los puntos de estudio de la muestra MF-67787-1.

La muestra MF-611741 presenta incisiones paralelas rellenas de pigmento de tonalidad rojizo en una superficie oscura.



**Figura 5.8.** Visualización de los puntos de estudio de la muestra MF-611741.

La muestra MF-612086-3 presenta una tonalidad rojiza más clara que las anteriores. Presenta una decoración acanalada y rellena de pigmento rojo.



**Figura 5.9.** Visualización de los puntos de estudio de la muestra MF-612086-3.

### 5.3. Descripción del procedimiento experimental

Las muestras fueron colocadas individualmente en la platina del microscopio ajustando su posición y enfoque hasta obtener la mejor imagen posible. Para cada una de ellas se realizaron ajustes específicos de las condiciones experimentales tales como la longitud de onda, potencia del láser, el tiempo de adquisición y las acumulaciones a causa de su naturaleza.

Según la superficie se seleccionaron distintos puntos de interés en cada muestra (ver figuras 5.3 a 5.9) obteniendo así varios espectros Raman en cada uno para asegurar la representatividad y reproducibilidad de los espectros obtenidos. Una vez obtenidos los correspondientes espectros, estos son analizados realizando las interpretaciones y correlaciones de las bandas con los espectros de referencia.

## 6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Cada muestra presenta una tonalidad del cromóforo distinta que varía desde el rojo, el blanco y el negro.

### 6.1. Decoraciones rojas

El estudio del color rojo de la muestra MF-64316-1 (ver figura 5.3) se realizó mediante el láser de longitud de onda de 785 nm utilizando una potencia del 1% y realizando cinco acumulaciones en un tiempo de 10 segundos.

En la figura 6.1, las bandas del espectro obtenidas en  $225\text{ cm}^{-1}$ ,  $243\text{ cm}^{-1}$ ,  $291\text{ cm}^{-1}$ ,  $295\text{ cm}^{-1}$ ,  $409\text{ cm}^{-1}$ ,  $499\text{ cm}^{-1}$  y  $611\text{ cm}^{-1}$ , reflejan la presencia de hematites.

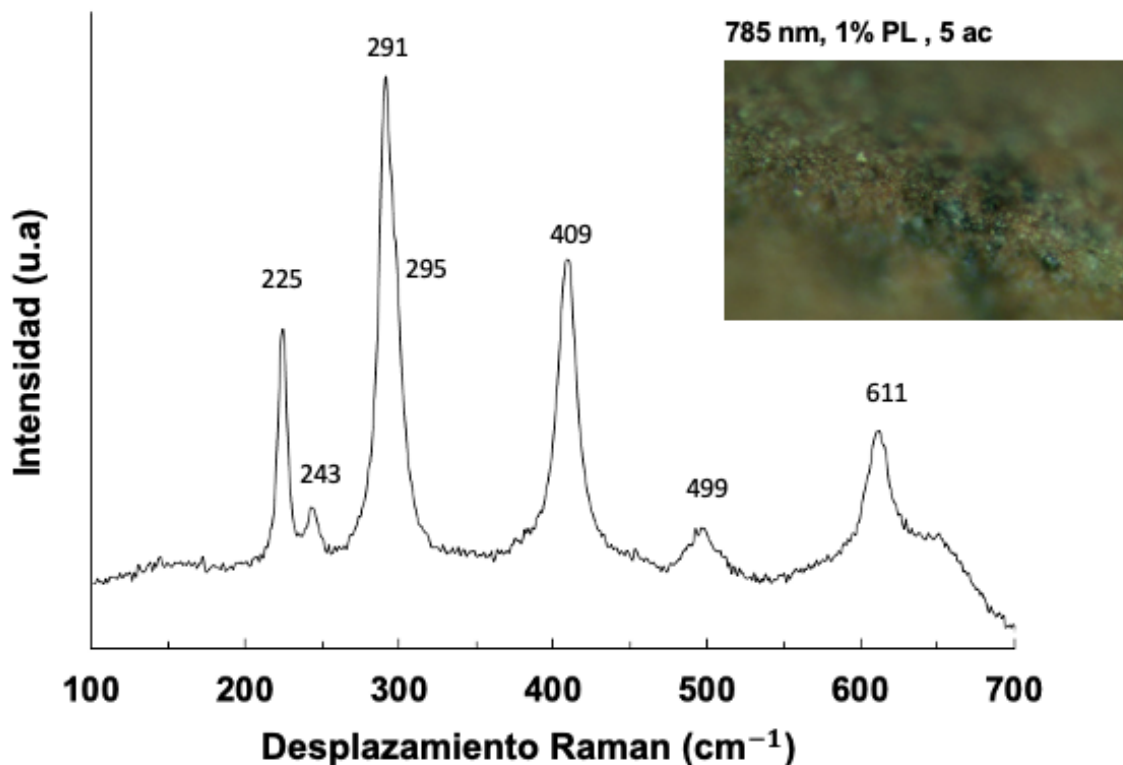
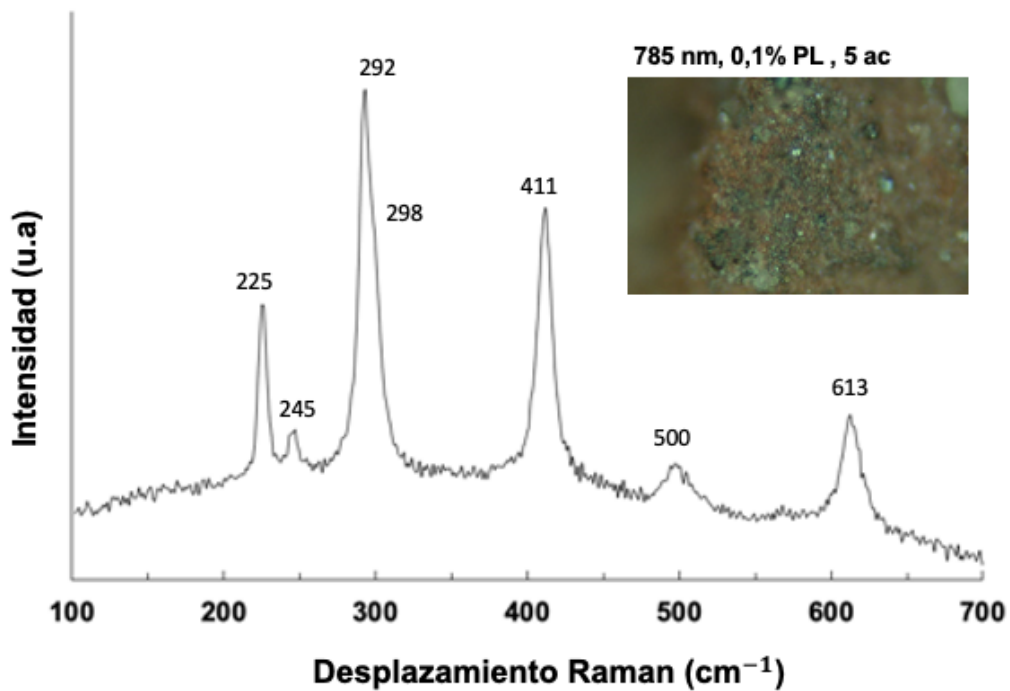


Figura 6.1. Espectro de la muestra MF-64316-1.

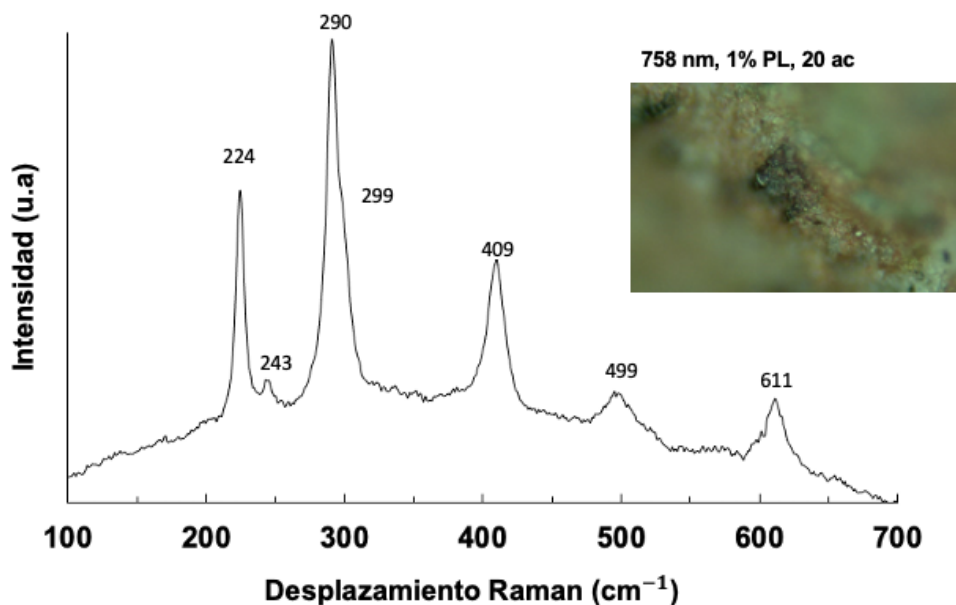
La potencia del láser para el estudio de la muestra MF-611741 (ver figura 5.8) fue disminuida frente a la anterior en 0,1% manteniendo las demás condiciones experimentales idénticas. De nuevo, las bandas del espectro de la figura 6.2 nos indica que el cromóforo que da color rojizo a la decoración es la hematites.





**Figura 6.2.** Espectro de la muestra MF-611741

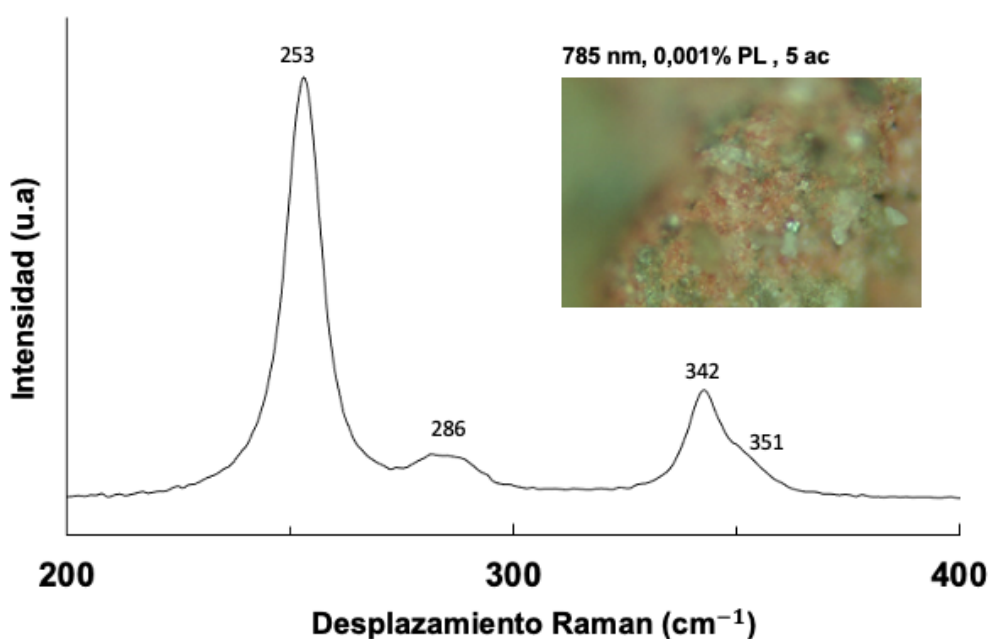
Finalmente, la muestra denominada MF-613420 (ver figura 5.5), que también presenta decoración de color rojo, se obtuvo un espectro indicativo de la presencia de hematites, como muestra la figura 6.3. La longitud de onda del láser utilizado fue, de nuevo, 785 nm, con una potencia de 1% y se realizaron 20 acumulaciones en este caso.



**Figura 6.3.** Espectro de la muestra MF-613420.

Cabe mencionar que la decoración almagra es la más representativa durante el Neolítico andaluz. El uso de óxidos de hierro en este tipo de muestras había sido constatado por autores anteriores (Gámiz Caro, 2018). Se trata de materiales abundantes en el entorno del yacimiento cuyo empleo no necesita de un control especialmente exhaustivo de las condiciones de cocción de la cerámica mientras esta se produzca con aporte de oxígeno exterior (si se aplica antes de la cocción de la misma).

Para concluir, en contraste con las tres cerámicas anteriores, la decoración roja de la muestra MF-612086-3 (ver figura 5.9) presenta un espectro con un perfil muy diferente. La longitud del láser utilizada ha sido de 785 nm y se han realizado 5 acumulaciones difiriendo en la potencia utilizada en 0,001%. Las bandas obtenidas en  $253\text{ cm}^{-1}$ ,  $286\text{ cm}^{-1}$ ,  $342\text{ cm}^{-1}$  y  $351\text{ cm}^{-1}$ , como podemos comprobar en la figura 6.4, son características del cinabrio.



**Figura 6.4.** Espectro de la muestra MF-612086-3

El cinabrio es un elemento poco abundante en la zona y, por lo tanto, cabe asumirse de que de elevado valor. La utilización de cinabrio como pigmento ha sido descubierta anteriormente en otros estudios cerca de la zona como es en la cueva de Zuheros de Córdoba o incluso en la misma zona de los Castillejos (Ceballos et al., 1999; Gámiz, 2018). Cabe mencionarse que la constatación del uso de este pigmento habla del nivel de conocimiento que en esa época se tenía

de las propiedades del cinabrio como elemento decorativo pues su aplicación ha de realizarse posteriormente a la cocción de la cerámica ya que el cinabrio se descompone a temperaturas superiores a 400°C (que presumiblemente podrían alcanzarse en hornos de esa época).

## 6.2. Decoraciones (¿?) blancas

Respecto a la muestra MF-613420 (ver figura 5.5.), además de presentar una coloración rojiza en toda su superficie (ver apartado anterior), consta de unas incisiones en su superficie rellenas de un material de color blanco. Se ha utilizado el láser con una longitud de onda de 758 nm con 10% de potencia y se realizaron 20 acumulaciones. El espectro representativo mostrado en la figura 6.5 con bandas obtenidas en 153  $cm^{-1}$ , 280  $cm^{-1}$ , 711  $cm^{-1}$  y 1086  $cm^{-1}$ , siendo la más intensa la banda en 1086  $cm^{-1}$ . Este perfil espectral es característico de la presencia de calcita.

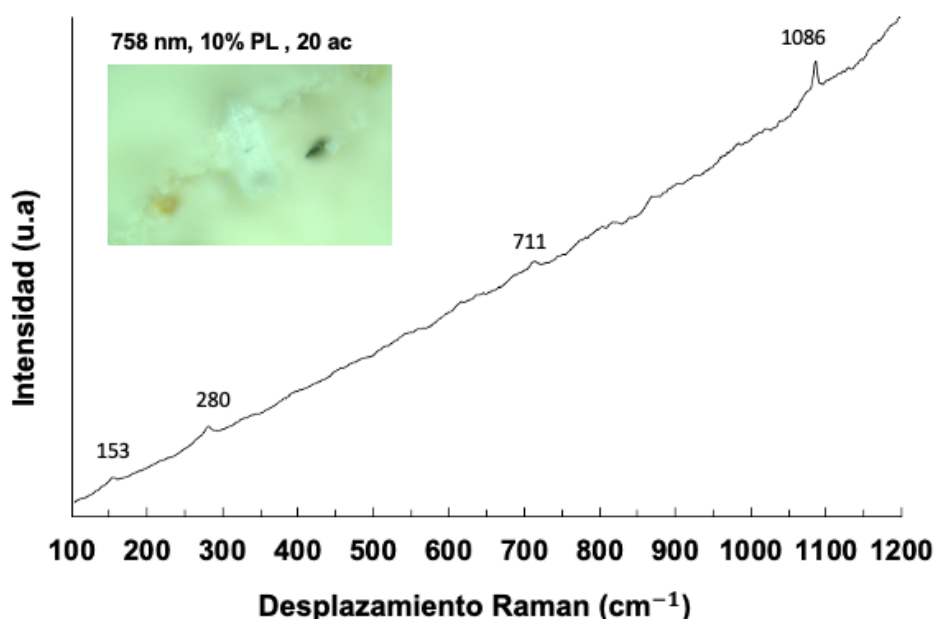
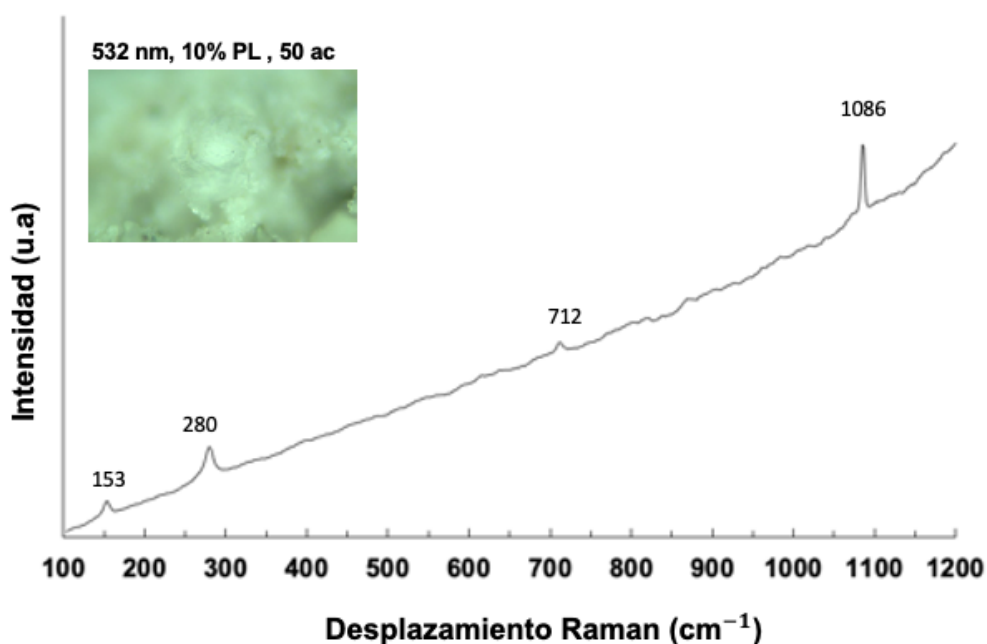


Figura 6.5. Espectro de la muestra MF-613420.

Asimismo, el estudio de la muestra MF-612215 (ver figura 5.6) también revela la presencia de calcita en las incisiones superficiales. En este caso, se obtuvieron bandas más intensas como refleja la figura 6.6. en comparación con el espectro de la figura 6.5. Las condiciones experimentales empleadas fueron: láser de longitud de onda 532 nm, una potencia del 10% y se realizaron 50 acumulaciones.

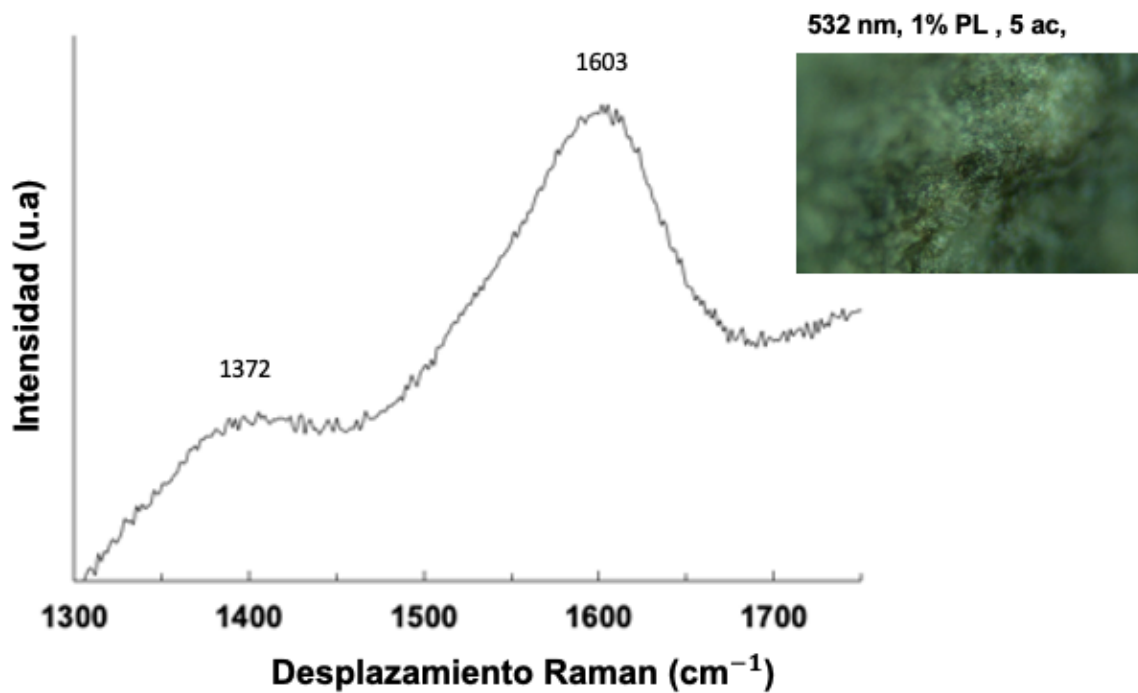


**Figura 6.6.** Espectro de la muestra MF- 612215.

Es cierto que en cerámicas de este tipo las incisiones aparecen en ocasiones rellenas de material blanco o rojo asociados con la decoración almagra según estudios anteriores de la zona (Gámiz, 2018). En nuestro caso, la presencia de calcita en los rellenos de pasta blanca queda constatada, descartándose el uso de otros materiales como yeso o hueso pulverizado. No obstante, aún quedaría por determinar (mediante estudios de mayor complejidad) si este material pudo ser empleado como relleno decorativo, como se ha constatado en otros estudios de la Península Ibérica (Odriozola, 2012) o sí su presencia podría asociarse a posibles rellenos producidos en procesos post-deposicionales (es decir, si las incisiones estaban vacías en un principio y se han cubierto de materiales presentes en la zona con el paso del tiempo).

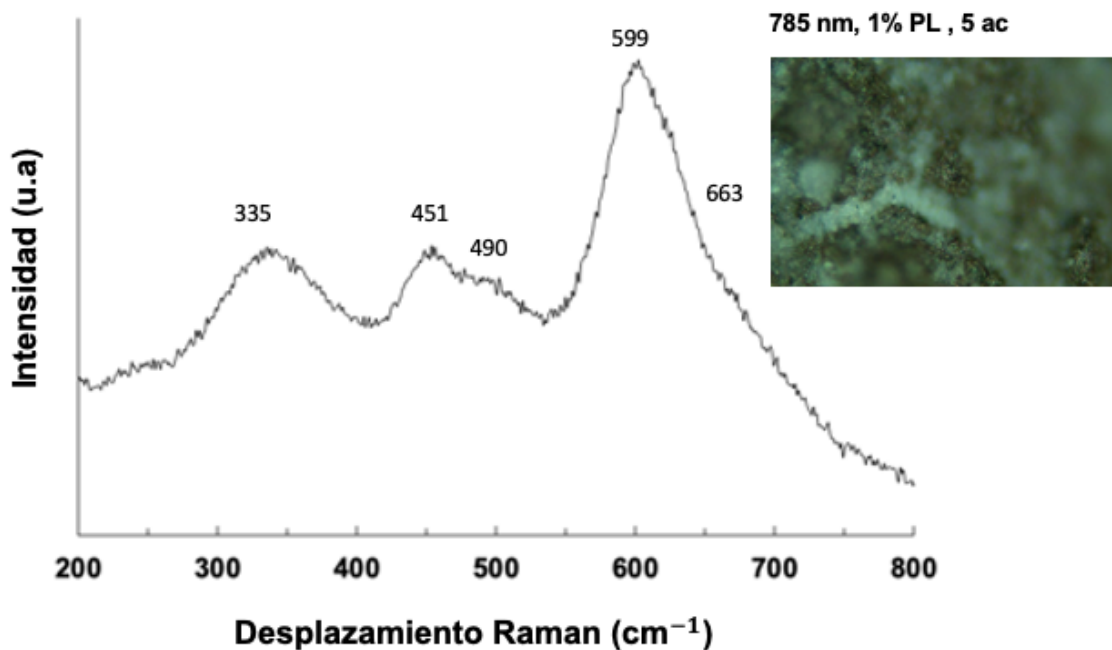
### **6.3. Decoraciones negras**

Dos de las siete muestras presentaban decoraciones de color negro. En la primera de ellas, la muestra etiquetada como MF-67787-1 (ver figura 5.7), se obtuvo un espectro con dos bandas: la primera en  $1372\text{ cm}^{-1}$  y la segunda, más intensa, a  $1603\text{ cm}^{-1}$ , indicando por lo tanto presencia de carbón amorfo. Las condiciones experimentales fueron: láser de longitud de onda de 532 nm con una potencia del 1% y se realizaron 5 acumulaciones en total.



**Figura 6.7.** Espectro de la muestra MF- 67787-1.

Por último, la muestra etiquetada como MF-67661-1 (ver figura 5.4) presenta una decoración en forma de bandas horizontales de color negro en su superficie. La figura 6.8. muestra las bandas del espectro en  $335 \text{ cm}^{-1}$ ,  $451 \text{ cm}^{-1}$ ,  $490 \text{ cm}^{-1}$ ,  $599 \text{ cm}^{-1}$  y en  $663 \text{ cm}^{-1}$ . Este perfil complejo puede atribuirse a la presencia de óxidos de manganeso.



**Figura 6.8.** Espectro de la muestra MF- 67661-1.

En el caso de la muestra MF-67787-1, la presencia de carbón amorfo como elemento decorativo es especialmente particular ya que no se han constatado hasta la fecha motivos decorativos realizados con este elemento en la Península Ibérica. En este sentido cabe señalarse que, aunque la región de color negro aparece bien delimitada en lo que parecen ser un conjunto de rayas (ver figura 5.7), sería necesario la realización de estudios más exhaustivos para descartar que la presencia de materia de origen orgánico no pudiera deberse al uso que el recipiente en cuestión hubiera tenido más que a una decoración intencional.

Respecto a la muestra MF-67661-1 cabe mencionarse que los óxidos de manganeso (en presencia de óxidos de hierro) se identifican en diferentes trabajos como los principales materiales empleados para la elaboración de este tipo de decoraciones negras (Gámiz Caro, 2018). No obstante, la naturaleza exacta de los óxidos determinados en nuestro análisis no es una cuestión sencilla y, de hecho, en la actualidad se encuentra bajo discusión (Vermeersh et al., 2022).

Parece haber cierto consenso en que el material empleado originalmente fuera pirolusita ( $\alpha\text{-MnO}_2$ ) mineral de color negro y de incidencia habitual. No obstante, la pirolusita se ve afectada por las condiciones de cocción de la cerámica y a temperaturas de alrededor de 450 °C la pirolusita se transforma en bixbyita ( $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ ), que sería la especie que podría detectarse con nuestros análisis. La hausmannita es otro óxido de Mn que también puede aparecer si las condiciones de cocción son las adecuadas, llegándose incluso a proponer que ambas especies pueden coexistir (Vermeersh et al., 2022). En cualquier caso, estas especies presentan una cristalinidad baja lo que hace que sus espectros Raman estén formadas por bandas muy anchas e irregulares, lo que dificulta su caracterización espectroscópica. En definitiva, aunque la forma del espectro y la posición de las bandas puede atribuirse a la presencia de óxidos de manganeso, la naturaleza exacta de los mismos no puede aclararse sin llevar a cabo estudios más profundos que impliquen el uso de otras técnicas. A este respecto, se puede confirmar la presencia de Mn en las decoraciones por los análisis llevados a cabo sobre esta pieza con la técnica de análisis elemental de microfluorescencia de rayos X, lo que reforzaría la hipótesis aquí planteada.

## **7. CONCLUSIONES**

Se han analizado las decoraciones de un conjunto de siete fragmentos cerámicos procedentes del yacimiento de Los Castillejos de Montefrío, en Granada, empleando la microespectrometría Raman como técnica experimental. Los resultados del estudio revelan la presencia de hematites, calcita, cinabrio, óxidos de manganeso y de carbón. Los cromóforos inorgánicos causantes de las tonalidades rojizas son la hematites y, solo en el caso de una muestra, el cinabrio. En las regiones rellenas de materiales de color blanco el análisis indica la presencia de calcita. Finalmente, para las tonalidades negras los cromóforos presentes son el carbón y los óxidos de manganeso. Cabe resaltar que no se puede establecer con certeza la intencionalidad de la presencia de carbón y calcita, es decir, no se puede determinar con certeza si su presencia se debe simplemente al uso o a procesos post- deposicionales.

## 8. BIBLIOGRAFÍA

- Angeli, L., Arias, C., Cristoforetti, G., Fabbri, C., Legnaioli, S., Palleschi, V., ... & Tognoni, E. (2006). Spectroscopic techniques applied to the study of Italian painted neolithic potteries. *Laser chemistry*, 2006.
- Angeli, L., Brunetti, A., Legnaioli, S., Fabbri, C., Campanella, B., Lorenzetti, G., ... & Radi, G. (2019). Analysis of the middle Neolithic trichrome pottery: characterization of the decoration using X-Ray fluorescence and Raman spectroscopy. *Journal of Archaeological Science: Reports*, 24, 192-197.
- Armetta, F., Giuffrida, D., Martinelli, M. C., Nardo, V. M., Saladino, M. L., & Ponterio, R. C. (2023). Non-invasive investigation on pigments of the Aeolian Islands Neolithic pottery. *Materials Letters*, 133854.
- Buschman, H. P., Marple, E. T., Wach, M. L., Bennett, B., Bakker Schut, T. C., Bruining, H. A., ... & Puppels, G. J. (2000). In vivo determination of the molecular composition of artery wall by intravascular Raman spectroscopy. *Analytical Chemistry*, 72(16), 3771-3775.
- Buzgar, N., Apopei, A. I., & Buzatu, A. (2013). Characterization and source of Cucuteni black pigment (Romania): vibrational spectrometry and XRD study. *Journal of archaeological science*, 40(4), 2128-2135.
- Candeias, A., & Madariaga, J. M. (2019). Applications of Raman spectroscopy in art and archaeology. *Journal of Raman Spectroscopy*, 50(2), 137-142.
- Cámara Serrano, J. A., Afonso Marrero, J. A., & Molina González, F. (2016). La ocupación de las Peñas de los Gitanos (Montefrío, Granada) desde el Neolítico al mundo romano. Asentamiento y ritual funerario.
- Capel, J., Huertas, F., Pozzuoli, A., & Linares, J. (2006). Red ochre decorations in Spanish Neolithic ceramics: a mineralogical and technological study. *Journal of Archaeological Science*, 33(8), 1157-1166.
- Ceballos, B. G., Neira, J. B., de Contreras, L. M., & Fernández, M. J. M. (1999). Materias primas colorantes en Murciélagos de Zuheros (Córdoba): caracterización y procedencia. *SAGVNTVM Extra*, 2, 111-116.
- Constantinescu, B., Bugoi, R., Pantos, E., & Popovici, D. (2007). Phase and chemical composition analysis of pigments used in Cucuteni Neolithic painted ceramics. *Documenta Praehistorica*, 34, 281-288.
- Coupry, C. (2000). Application of Raman microspectrometry to arts objects. *Analisis*, 28(1), 39-45.
- Cui, S., Zhang, S., & Yue, S. (2018). Raman spectroscopy and imaging for cancer diagnosis. *Journal of Healthcare Engineering*, 2018.



- Díaz del Río, P., Consuegra, S., Domínguez, R., Martín Bañón, A., Vírseda, L., Agua Martínez, F., ... & García Heras, M. (2011). Identificación de una tradición tecnológica cerámica con desgrasante óseo en el Neolítico peninsular. Estudio arqueométrico de materiales cerámicos de Madrid (5300-3400 cal AC).
- DI11-Microscopio Raman confocal\_2. Universidad de Jaén. Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación (SCAI) <https://www.ujaen.es/servicios/scai/recursos/di11-microscopio-raman-confocal2>
- Gámiz Caro, J. (2018). La cerámica neolítica de Los Castillejos (Montefrío, Granada). Estudio tipológico, decorativo y tecnológico.
- García Borja, P., Domingo, I., & Roldán García, C. (2006). Nuevos datos sobre el uso de materia colorante durante el Neolítico Antiguo de las comarcas centrales valencianas. *SAGVNTVM. Papeles del Laboratorio de Arqueología de Valencia, 2006, vol. 38, p. 49-60.*
- Giustetto, R., Berruto, G., Diana, E., & Costa, E. (2013). Decorated prehistoric pottery from Castello di Annone (Piedmont, Italy): archaeometric study and pilot comparison with coeval analogous finds. *Journal of archaeological science, 40*(12), 4249-4263.
- Gutiérrez-Fallas, D., Montero-Zeledón, E., Murillo-Quirós, N., & Rojas-Rojas, L. (2016). Uso de la espectroscopia Raman en el análisis de fragmentos de pintura automotriz como evidencia forense. *Revista Tecnología en Marcha, 29*, 57-66.
- Łaciak, D., Borowski, M. P., Łydzba-Kopczyńska, B., Baron, J., & Furmanek, M. (2019). Archaeometric characterisation and origin of black coatings on prehistoric pottery. *Geochemistry, 79*(3), 453-466.
- López-López, M., Delgado, J. J., & García-Ruiz, C. (2013). Analysis of macroscopic gunshot residues by Raman spectroscopy to assess the weapon memory effect. *Forensic science international, 231*(1-3), 1-5.
- Mioč, U. B., Colombar, P., Sagon, G., Stojanović, M., & Rosić, A. (2004). Ochre decor and cinnabar residues in Neolithic pottery from Vinča, Serbia. *Journal of Raman Spectroscopy, 35*(10), 843-846.
- Observatorio Territorial de Estudios y Análisis de Granada (2020). <https://oteagranada.com/admin/archivos/100-1613480228.pdf>
- Odriozola, C., 2018. Informe: relleno de pasta blanca de la cerámica de casas novas. In: 1119 Gonçalves, V., Sousa, A.C. (Eds.), Casas Novas, numa curva do Sorraia (no 6º milénio 1120 a.n.e. e a seguir). Centro de Arqueologia da Universidade de Lisboa. Lisboa, pp.263-1121 265.
- Odriozola, C.P., Hurtado, V. M., Guerra, E., Cruz-Auñón, R., Delibes, G., 2012. Los rellenos de pasta blanca en cerámicas campaniformes y su utilización en la definición de límites sociales. In: Isabel Dias, M., Cardoso, J.L. (Eds.), Actas do

IX Congresso Ibérico de Arqueometría. Lisboa. Câmara municipal de Oreiras. Lisboa, pp. 143-154.

- Odriozola, C. P., & Pérez, V. M. H. (2007). The manufacturing process of 3rd millennium BC bone based incrustrated pottery decoration from the Middle Guadiana river basin (Badajoz, Spain). *Journal of Archaeological Science*, 34(11), 1794-1803.
- Paudel, A., Rajjada, D., & Rantanen, J. (2015). Raman spectroscopy in pharmaceutical product design. *Advanced drug delivery reviews*, 89, 3-20.
- Pirovska, A. (2021). White Pigments Used for Inlay and Painting on Pottery Dated Back to the Neolithic and Chalcolithic Period (Archaeometric Study). *Bulgarian e-Journal of Archaeology Supplements| Българско е-Списание за Археология Supplementa*, 8, 19-32.
- Quinn, P. S. (2013). Ceramic petrography: the interpretation of archaeological pottery & related artefacts in thin section. *Ceramic Petrography*, 1-260.
- Smith, G. D., & Clark, R. J. (2004). Raman microscopy in archaeological science. *Journal of archaeological science*, 31(8), 1137-1160.
- Smith, G. D., & Clark, R. J. (2001). Raman microscopy in art history and conservation science. *Studies in Conservation*, 46(sup1), 92-106.
- Spataro, M., Cubas, M., Craig, O. E., Chapman, J. C., Boroneanț, A., & Bonsall, C. (2019). Production and function of Neolithic black-painted pottery from Schela Cladovei (Iron Gates, Romania). *Archaeological and Anthropological Sciences*, 11, 6287-6304.
- Turrell, G., & Corset, J. (Eds.). (1996). *Raman microscopy: developments and applications*. Academic Press.
- Urquidi, O. (2019). ESPECTROSCOPIA RAMAN DE COSTO REDUCIDO PARA LA IDENTIFICACIÓN DE LÍQUIDOS TRANSPARENTES. *Investigación & Desarrollo*, 19(1), 95-103.
- Vandenabeele, P. (2013). *Practical Raman spectroscopy: an introduction*. John Wiley & Sons.
- Vermeersch, E., Pincé, P., Jehlička, J., Culka, A., Rousaki, A., & Vandenabeele, P. (2022). Micro-Raman spectroscopy on pigments of painted pre-Islamic ceramics from the Kur River Basin (Fars Province, Iran): The case of manganese oxides identification. *Journal of Raman Spectroscopy*, 53(8), 1402-1414.
- Vico Triguero, L., Molina González, F., Cámara Serrano, J. A., & Gámiz Caro, J. (2018). Estudio tecno-tipológico de las cerámicas del Cobre Reciente de los Castillejos (Montefrío, Granada). *SPAL*, 27 (2), 29-53.