



UNIVERSIDAD DE JAÉN
Facultad de Ciencias Experimentales

Trabajo Fin de Grado

CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA DE PIGMENTOS EN RESTOS ARQUEOLÓGICOS

Alumno: Miriam Peralta Sánchez

Julio, 2019



UNIVERSIDAD DE JAÉN
Facultad de Ciencias Experimentales



Grado en Química

Trabajo Fin de Grado

CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA DE PIGMENTOS EN RESTOS ARQUEOLÓGICOS

ALUMNO: MIRIAM PERALTA SÁNCHEZ

Jaén, Julio, 2019

ÍNDICE

RESUMEN/ABSTRACT	1
1. INTRODUCCIÓN	2
1.1 Espectrometría Raman	2
1.1.1 Fundamento teórico.....	2
1.1.2 Microscopia Raman (MRS). Fundamento e instrumentación.....	4
1.1.3 Aplicación de la MRS al arte y a la arqueología.....	8
1.2 Los íberos	9
1.2.1 Descripción histórica.....	9
1.2.2 Estudios de muestras iberas por MRS.....	10
1.2.3 Contexto Arqueológico.....	13
2. OBJETIVOS	14
3. MATERIAL Y MÉTODOS	15
3.1 Muestras	15
3.2 Descripción del equipo empleado	17
3.3 Proceso experimental	18
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	19
4.1 Color rojo	19
4.2 Color negro	22
4.2.1 Falso negro.....	22
4.2.2 Óxidos de manganeso.....	24
4.2.3 Caso erróneo: desgrasantes de las pastas cerámicas.....	28
4.3 Color blanco	30
5. CONCLUSIONES	32
6. BIBLIOGRAFÍA	36

RESUMEN

Se ha empleado la microscopía Raman (MRS) para determinar la composición química de los pigmentos empleados en la decoración de restos cerámicos de la época ibera. Se han analizado 13 muestras procedentes de prospecciones superficiales en 6 yacimientos localizados en Marmolejo (Jaén). Los resultados obtenidos permiten confirmar el uso de hematites como base para la elaboración de las decoraciones rojas y de óxidos de manganeso para los pigmentos negros. El color de las pastas blancas puede atribuirse a la composición misma de la cerámica y los aditivos añadidos para mejorar sus propiedades más que a la adición intencional de algún pigmento. Los resultados obtenidos sugieren que la decoración de las muestras fue llevada a cabo antes del proceso de cocción en condiciones oxidantes, estrategia que encaja con la naturaleza de los materiales identificados y con una datación de los mismos que abarca entre los siglos VI y III a.C.

Palabras clave: cerámica, pigmentos, cultura íbera, microscopia Raman, Marmolejo.

ABSTRACT

Raman microscopy (MRS) was used to determine the chemical composition of the pigments in decorated pottery remains dated back the Iberian period. Specifically, 13 samples obtained from surface surveys in 6 different archaeological sites located in Marmolejo (Jaén) have been analyzed. The results obtained confirm the use of hematite for the elaboration of red pigments and manganese oxides for black pigments. The color of the white pastes can be attributed to the composition of the ceramic itself and the additives added to improve its properties rather than to the intentional addition of some pigment. The results obtained suggest that the decoration of the samples was carried out before the firing process in oxidizing conditions, a strategy that fits with the nature of the identified materials and with a dating that covers between the VI and III centuries BC.

Keywords: pottery, pigments, Iberian culture, Raman microscopy, Marmolejo.

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Espectrometría Raman.

1.1.1 Fundamento teórico

La espectrometría Raman es una técnica espectroscópica que permite obtener en pocos segundos información química y estructural de diversas sustancias.

El análisis por espectrometría Raman se basa en la medición de la luz dispersada por un material sobre el cual se hace incidir un haz de luz monocromática, efecto predicho teóricamente por Brillouin (1922) y por Smekal (1923). (*Turrell G. et al. 1996*).

La luz dispersada presenta cambios en la longitud de onda respecto a la incidente dependiendo de la estructura química de la muestra. La diferencia de energía entre los fotones incidentes y los fotones dispersados se analiza para generar el espectro vibracional Raman, el cual es único para cada tipo de compuesto y, por tanto, permite identificar fases puras y mezclas de minerales mediante la observación y asignación de las vibraciones moleculares.

Desde el punto de vista experimental, la primera observación de dispersión inelástica de la luz fue llevada a cabo por Raman y Krishnan (1928), hecho que hizo a C.V. Raman ganar el premio Nobel de Física en 1930 (*Turrell, G. et al. 1996*).

El efecto Raman puede ser justificado desde dos puntos de vista.

Desde el punto de vista de la óptica clásica:

Una molécula que se encuentra bajo la acción de la luz, estará sometida a un campo eléctrico: $E = E^{\circ} \cos 2\pi\nu_0 t$, que varía en función del tiempo (t) y de su frecuencia (ν_0). Este campo producirá un momento dipolar en la molécula que oscilará con la misma frecuencia que la luz incidente, remitiendo radiación luminosa con esa frecuencia. Pero, mientras que la radiación incidente se propaga en una dirección determinada, la radiación reemitida se esparce en todas las direcciones del espacio, produciéndose un fenómeno de dispersión de luz ("scattering") sin cambio de frecuencia. Este fenómeno se denomina Difusión Rayleigh y constituye el proceso elemental con el que se explican los fenómenos de refracción y el efecto Tyndall de partículas en suspensión.

Si la molécula, además de ser irradiada, está siendo afectada por un movimiento de rotación o de vibración, este movimiento puede causar un cambio periódico de su

polarizabilidad. Cuando esto ocurre, el dipolo inducido de la molécula por la radiación, además de la frecuencia inicial, ν_0 , fluctuará también con una frecuencia igual a la del movimiento molecular, haciendo así que la luz difundida además de la frecuencia ν_0 , contenga otras frecuencias, $\nu_0 \pm \nu_m$, siendo ν_m la frecuencia del movimiento periódico de vibración o rotación.

Esto es lo que se conoce como fundamento clásico del efecto Raman. En el caso más sencillo posible, es decir, el de una molécula diatómica homonuclear (caso que queda ilustrado en la Figura 1), en el espectro Raman se observarán dos líneas simétricas respecto a la línea Rayleigh: una a mayor frecuencia ($\nu_0 + \nu_m$) llamada Anti-Stokes y otra a menor frecuencia ($\nu_0 - \nu_m$) denominada Stokes.

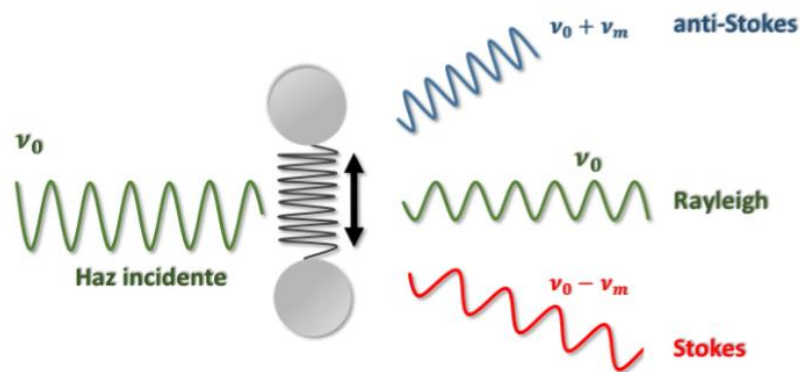


Figura 1. Fenómeno de dispersión Raman y Rayleigh en el caso de una molécula diatómica homonuclear. (Arquiberlab, 2016).

Desde el punto de vista de la teoría corpuscular de la luz (propuesta por Smekal en 1923), el efecto Raman implica la colisión entre fotones y la molécula (semejante al efecto Compton), donde dicha colisión fotón-molécula puede ser elástica o inelástica.

- Colisión elástica: los fotones se dispersan sin que cambie su energía ($h\nu_0$) y, por tanto, con la misma frecuencia de los fotones iniciales (ν_0). Este sería el efecto Rayleigh.
- Colisión inelástica: durante el choque, las moléculas:
 - Pueden tomar parte de la energía del fotón, pasando a un estado de energía más alto, con lo que la frecuencia de la luz dispersada será menor que la de la luz incidente (Raman Stokes).
 - Si las moléculas se encuentran en un estado excitado antes de la colisión, pueden ceder su energía de excitación a los fotones, siendo la frecuencia de

la luz dispersada mayor que la frecuencia de luz incidente (Raman anti-Stokes).

Los tres casos descritos, quedan expuestos gráficamente en la figura 2:

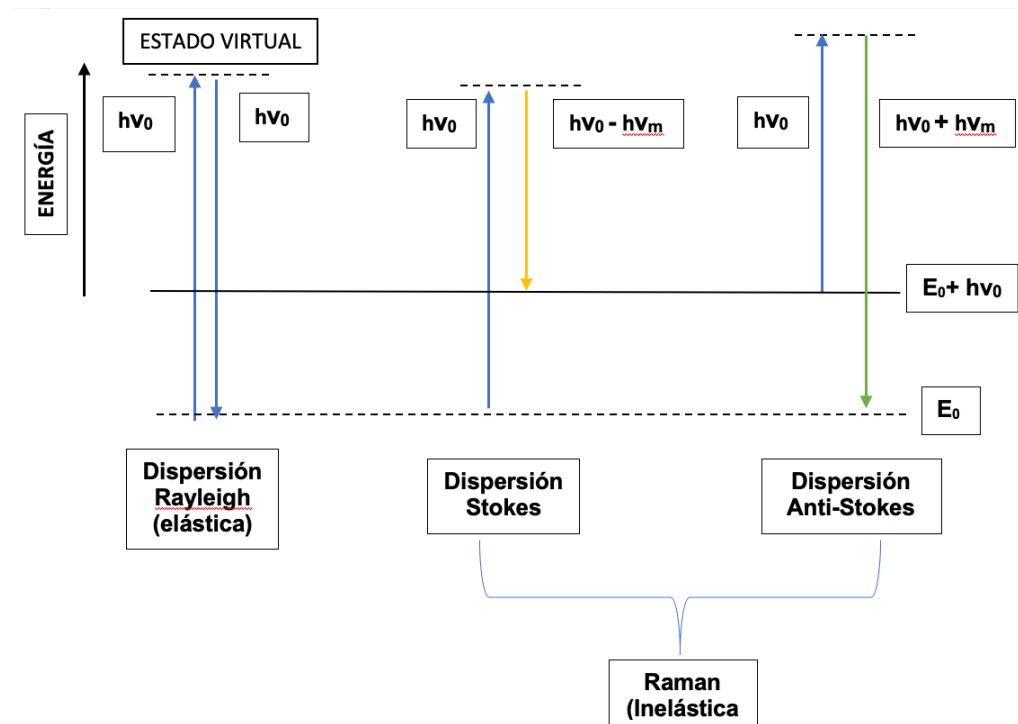


Figura 2. Esquema de niveles de energía para mostrar el efecto Raman

1.1.2 Microscopía Raman (MRS). Fundamento e instrumentación.

Los primeros avances en el uso de la espectrometría Raman fueron muy lentos debido a que inicialmente no había instrumentación adaptada a ello debido al elevado coste de los instrumentos, así como a la baja intensidad de señal que se lograba obtener (solo uno de cada diez millones de fotones que inciden sobre una muestra experimentan el efecto Raman). Fue a partir de los años 70, cuando hubo un gran avance debido al descubrimiento del láser ya que con ello se conseguía una fuente de excitación con un numero enorme de ventajas como eran poder incidir sobre la muestra en un punto muy concreto de la misma, así como variar la potencia del láser en función de la necesidad. (Parras, D.J. 2008)

No fue hasta finales de los años 60, principios de los 70, cuando nacería la técnica microscopia Raman a manos de Delhaye y Migeon, cuando acoplaron sistemas de microscopia óptica en espectrómetros Raman. (Tuñón, J.A. 2009).

Este acoplamiento se ve facilitado por varias circunstancias. En primer lugar, el efecto dependerá del número de fotones incidentes por lo que, para una misma potencia de láser, la intensidad de la señal Raman obtenida no dependerá del tamaño del spot del láser ni del área analizada. Por otro lado, ambas técnicas (microscopía óptica y espectrometría Raman) son compatibles con una geometría de 180° entre el observador y la muestra.

Este hecho permitió enfocar con el haz del láser en zonas muy concretas y pequeñas ofreciendo una gran selectividad en la medida y poder así diferenciar áreas heterogéneas de pequeño tamaño.

Si comentamos la instrumentación de un microscopio Raman debemos destacar que la fuente de radiación es el láser. Los láseres más utilizados están recogidos en la siguiente tabla:

TIPO DE LÁSER	LONGITUD DE ONDA, nm
Ion Argón	488,0 o bien 514,5
Ion Kriptón	530,9 o bien 647,1
Helio-Neón	632,8
De diodo	785 o bien 830

Tabla 1: Tipos de láser empleados en espectrometría Raman.

Las dos primeras son las que proporcionan señales de mayor intensidad (la intensidad del efecto Raman es proporcional a la cuarta potencia de la frecuencia incidente) aunque actualmente las más usadas son las dos últimas ya que presentan dos ventajas muy importantes sobre las demás que son: la primera, que puede funcionar a potencias muy altas sin producir foto descomposición de la muestra y la segunda, que usando estos tipos de láser la fluorescencia es mínima o casi inexistente debido a que no son suficientemente energéticas para poblar un número grande de estados electrónicos excitados capaces de producir fluorescencia. Como se comentará más adelante, la fluorescencia es el mayor interferente en espectroscopía Raman. Siempre es aconsejable que un equipo Raman cuente con la posibilidad de intercambiar distintas fuentes cuando sea necesario.

La radiación que llegará a la muestra a través del objetivo del microscopio se recogerá, una vez haya sido dispersada por la muestra, a través del mismo objetivo.

De ahí pasará a un filtro óptico que eliminará la radiación Rayleigh y será conducida a un monocromador (red de difracción o filtro holográfico) que separará la radiación dispersada en función de sus distintas longitudes de onda, para hacerla incidir en el transductor de la

señal, que transformará la señal de llegada de fotones de distinta energía en impulsos eléctricos, que serán transformados en el espectro Raman mediante un software. Los transductores más empleados en microscopía Raman son las cámaras CCD (acrónimo en inglés de *charge coupled device*, dispositivos de carga acoplada).

Un esquema típico de un microscopio Raman es el que aparece en la imagen siguiente:

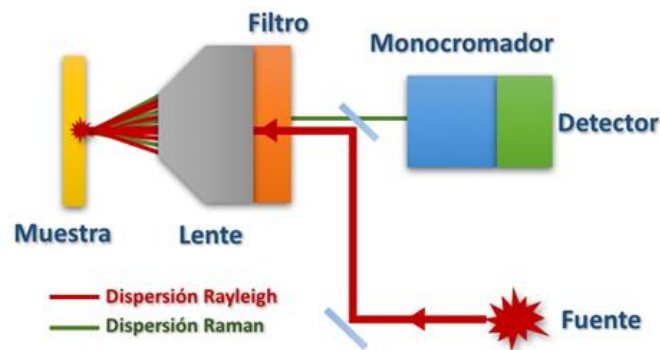


Figura 3: Esquema simple de un microscopio Raman. (Arquiberlab, 2016)

Como fortalezas de la espectrometría Raman, en general y la microscopía Raman, en particular, podemos destacar:

- La técnica presenta una elevada especificidad, ya que las bandas Raman son el resultado directo de las vibraciones moleculares, que dependen de la estructura molecular. Por tanto, permitirá distinguir entre sustancias con igual composición elemental o incluso entre confórmeros o polimorfos cristalinos de una misma especie.
- Permite llevar a cabo análisis no destructivos, pudiendo hacer múltiples repeticiones de la muestra sin ser dañada.
- Requiere de pequeñas cantidades de muestra, ya que el láser puede enfocarse a un área de muy pequeñas dimensiones. Además, la elevada resolución espacial que se consigue con el acoplamiento del microscopio, permite el estudio de heterogeneidades en el seno de muestras complejas.
- Permite obtener la máxima información de las muestras incluso cuando esta se encuentra sellada dentro de un recipiente transparente o celda ya que la mayoría de análisis utilizan luz visible o cerca de ésta, y en ese rango la señal Raman del material es débil.

- Permite analizar muestras en agua, debido a la débil dispersión Raman producida por el agua.
- Portabilidad.

En la actualidad hay aparatos de MRS portátiles, los cuales mantienen la mayoría de las ventajas de los microscopios de sobremesa y además incluyen ventajas como por ejemplo en el caso de que la muestra no pueda llevarse al laboratorio por ser imposible su desplazamiento, poder analizar la muestra in situ con total fiabilidad de los resultados obtenidos.

A pesar de sus ventajas, la técnica no está exenta de limitaciones. Sin duda, el mayor interferente es la fluorescencia (fenómeno por el cual, al inducir un fotón sobre una molécula, éste es absorbido y la molécula pasa a un estado electrónico excitado donde permanece algunos nanosegundos, para saltar a otro estado excitado, pero de menor energía, liberando un fotón de frecuencia más baja que el incidente). La aparición del *background* (fondo de fluorescencia) puede llegar a impedir que las señales Raman se vean ya que la señal emitida por la fluorescencia es mucho más intensa que la señal emitida por efecto Raman.

Hay algunas estrategias para eliminarlas o reducirlas lo máximo posible. Estas estrategias son:

- Cambio de la fuente de radiación empleada: la fluorescencia aparecerá o no dependiendo de la línea excitatriz empleada, mientras que el efecto Raman es independiente de la misma.
- A veces dicha fluorescencia no es de la muestra de interés sino de impurezas que presenta la misma o de sustancias externas presentes. Para ello una limpieza previa de la muestra puede eliminar la presencia de la fluorescencia o simplemente cambiando la zona de medida.
- Otra manera de eliminar la presencia de fluorescencia es exponer a la muestra a la radiación láser antes de ser analizada siempre teniendo cuidado tanto con la potencia de láser empleada, así como con la duración, para favorecer la desactivación térmica de la misma.
- Además de estas estrategias, existen algoritmos matemáticos que permiten corregir la línea base de un determinado espectro, eliminando así el fondo de fluorescencia.

1.1.3 Aplicaciones de MRS en arqueometría.

Desde finales de los 90, la microscopia Raman (MRS) ha sido utilizada cada vez más en el análisis de objetos artísticos y antigüedades (Vandenabeele, P. 2007). El carácter no destructivo de la técnica y la posibilidad de trasladar los equipos a yacimientos y museos justifican este interés. Actualmente son numerosos e importantes los estudios realizados mediante MRS para el análisis de restos arqueológicos.

Como ejemplo podemos exponer distintas muestras analizadas por esta técnica:

- Arte rupestre y pinturas en tumbas: podremos obtener información de la composición de las decoraciones, pudiendo estudiar los lugares *in situ* sin producir daños sobre las muestras. Entre los numerosos ejemplos en la bibliografía científica, cabe destacarse el estudio y caracterización los materiales presentes en una serie de restos pictóricos en monumentos megalíticos de la Bretaña (Francia). (Hernanz, A. et. al. 2015) o los análisis in situ llevados a cabo en los sitios arqueológicos de Neuquén, Río Negro y Chubut (Patagonia, Argentina) (Cordero, J.A.et. al. 2010).
- Vidrio y loza: el vidrio suele ser una matriz complicada para la espectrometría Raman, con lo que este tipo de estudios se suelen acompañar de otros con técnicas complementarias como fluorescencia de rayos X (XRF). No obstante, hay ejemplos de su empleo con éxito como (Tournié, A. et. al. 2012) estudio en el que fueron clasificadas en función de la matriz del vidrio y se identificaron los pigmentos empleados en la elaboración de más de 200 muestras procedentes de dos sitios arqueológicos de Sudáfrica
- Materiales líticos: útil para poder situar desde el punto de vista arqueológico una gran variedad de minerales y rocas. Un ejemplo de ello fue el estudio de una metodología multi-analítica de análisis de residuos líticos aplicada a herramientas paleolíticas de Hummal, Siria, en el cual se estudió los restos de residuos preservados en la superficie de diversas herramientas de piedra, pudiéndose identificar dichos residuos. (Gilliane, F. et. al. 2013).

- Metales: los metales y las aleaciones no presentan actividad Raman, pero si lo hacen los óxidos que aparecen en las superficies de dichos metales cuyo análisis permite identificar los materiales originales. (Hanesch, M. 2009)
- Pigmentos, esmaltes y cerámicas: pudiendo conocer la composición de los pigmentos, así como la elaboración de dichos pigmentos y las materias originales para su obtención. En este ámbito, cabe destacarse, por ejemplo, que se han podido estudiar las pinturas presentes en el Museo del Prado de Diego Velázquez de las cuales se pudo obtener la composición química y estructural de los pigmentos empleados para la obtención de distintos colores. (Gutiérrez-Neira, P.C. et. al. 2013). En el caso de las cerámicas, se puede identificar la forma de fabricarlas y la composición de las pastas e incluso los pigmentos empleados en su decoración (Rosado, L. et. al. 2017).
- Textiles y fibras: conociéndose así las resinas o pigmentos usados en la elaboración de las mismas y el tipo de colorante empleado. (Jolata, W.G. et. al. 2013).

1.2 Los Íberos.

1.2.1 Descripción histórica.

La cultura íbera se desarrolla desde el siglo VII a.C. hasta el siglo I a.C., aunque su extinción definitiva se desconoce debido a que seguramente perduran en zonas lejanas a las ciudades durante algún tiempo más.

La cultura íbera ocupó el sur, levante y nordeste de la Península íbera y parte del sudeste de la actual Francia. Incluía por tanto el área turdetana donde se había desarrollado a finales de la Edad del Bronce (siglos del III a.C al I a.C) la cultura Tartésica, una de las más ricas y brillantes del Mediterráneo occidental. La “iberización” fue más rápida y profunda en el Sur.

Las ciudades varían bastante de unas áreas a otras, sobre todo en su tamaño. Los mayores “*oppida*” se localizan en la zona sur de la Península. Algunas de las ciudades más extensas son Cástulo (Linares, Jaén) y Basti (Baza, Granada).

Desde el punto de vista artístico, la cerámica es el elemento más abundante que nos ha llegado de la cultura íbera. Además, a su durabilidad, se une unas características físicas, formales y decorativas que nos aportan una información muy importante para situar tanto temporal como culturalmente un yacimiento.

En la Península Ibérica, gracias a los fenicios, el paso desde la cerámica modelada a mano al uso del torno rápido se produjo a finales del siglo VIII a.C. Ambos tipos de producción fueron utilizados por los íberos durante toda su existencia, limitándose la cerámica a mano casi de forma exclusiva para la creación de vajilla de cocina. Los fenicios también introdujeron el horno de doble cámara, que mejoró mucho la técnica de fabricación.

Las representaciones artísticas íberas alcanzaron una calidad muy destacable, caracterizándose por la influencia que obtuvieron de las culturas griegas y fenicias. La escultura es posiblemente la forma de expresión artística más importante de los íberos. La pintura prácticamente sólo se conserva en las cerámicas.

En la Figura 4 podemos observar la situación geográfica de los Iberos en la península, así como los yacimientos más importantes:



Figura 4. Situación geográfica de los íberos en la península. (Bermúdez, J.A. 2013)

1.2.2 Estudios de muestras iberas por MRS.

Si nos centramos en la arqueología íbera, cabe destacar el papel de los investigadores del IUIAI (Instituto Universitario de Investigación en Arqueología Ibérica de la Universidad de Jaén), los cuales han empleado la MRS junto a otras técnicas complementarias como son XRD o μ -EDXRF para estudiar la composición de los distintos materiales de los que se componían las muestras halladas en los distintos yacimientos iberos localizados en provincias como Jaén o Granada. (Parras, D. et. al. 2006; Parras, D. et. al. 2010; Sánchez, A. et. al. 2012; Sánchez, A. et. al. 2014; Sánchez, A. et. al. 2016; Tuñón, J.A. et. al. 2016; Parras, D.J. et. al. 2014; Sánchez, A. et. al. 2014; Sánchez, A. et. al. 2012). Las muestras estudiadas abarcan una cronología que va desde el siglo VII a.C. (llamada época orientalizante) hasta el siglo II a.C., momento a partir del cual se inicia la romanización de la Península Ibérica y con ello el ocaso de la cultura ibera.

Las investigaciones realizadas han estado centradas en la identificación de los materiales empleados en la fabricación de recubrimientos de estructuras, y la identificación de los pigmentos empleados en la decoración de dichos materiales de construcción, cerámicas y otros artefactos.

Así, con los distintos estudios se ha podido saber cuáles han sido los materiales más usados en los recubrimientos interiores y exteriores de viviendas y estructuras de almacenaje (silos o aljibes) como son el yeso y la cal, respectivamente. (Parras, D. et. al. 2006). Asimismo, se ha podido constatar el uso intencional de distintos materiales para elaborar pigmentos de un mismo color dependiendo del contexto arqueológico (ritual, doméstico, bélico...) (Sánchez, A. et. al. 2012; Sánchez, A. et. al. 2014).

También se ha podido comprobar la evolución de las técnicas empleadas para la elaboración y decoración de las cerámicas. Un ejemplo de ello lo ofrece el color negro, el cual se conseguía en el siglo VII a.C. aplicando carbón vegetal sobre la cerámica una vez cocida esta, mientras que a partir del siglo VI a.C. se generalizó el uso preferente de minerales de manganeso, cuya aplicación se producía antes del proceso de cocción llevado a cabo en condiciones oxidantes. La evolución continúa al haberse podido constatar el empleo de cocción reductora sobre minerales férricos a partir del siglo IV a.C. (Parras, D. et. al. 2006; Parras, D. et. al. 2010; Sánchez, A. et. al. 2012; Sánchez, A. et. al. 2016).

Parte de los datos obtenidos por los investigadores del IUIAI son recogidos en la base de datos on-line ARQUIBERLAB (*Arquiberlab, 2016*), la cual combina los registros espectrales, con reproducciones tridimensionales de los sitios arqueológicos y los materiales recuperados de ellos.

A continuación, en la Tabla 2 se hace un compendio de materiales empleados en la elaboración de los pigmentos más empleados en la decoración de diversos materiales relacionados con la cultura ibera, así como las bandas Raman identificativas de los mismos (información espectroscópica extraída de la base de datos on-line RRUFF (*Lafuente B. 2015*) :

Color	Mineral	Bandas Raman características (cm ⁻¹)	Referencias
Rojo	Hematites (Fe ₂ O ₃)	224, 290, 410, 495, 610, 1315	<i>Bellón, J.P. et.al. 2015.</i> <i>Tuñón J.A. 2016.</i>
	Goethita (α-FeO(OH))	243, 298, 397, 478, 547	<i>Ruiz A. et. al. 2015.</i> <i>Rodríguez, M^a O. 2014.</i>
	Cinabrio (HgS)	253, 284, 343	<i>Andriano, M. et.al. 2008.</i> <i>Sánchez, A. et al. 2012.</i>
Negro	Carbón amorfo (C)	~1380, ~1600	<i>Parras, D. et al. 2010.</i> <i>Ruiz A. et al 2015.</i>
	Magnetita (Fe ₃ O ₄)	197, 286, 662, 840	<i>Bellón, J.P. et.al. 2016.</i> <i>Bellón, J.P. et.al. 2015.</i>
	Óxidos de manganeso		
	Jacobsita (MnFe ₂ O ₄)	224, 290, 405, 498, 610, 645	<i>Rodríguez, M^a O. 2014.</i> <i>Sánchez, A. et al. 2014.</i>
	Hausmannita (Mn ²⁺ Mn ³⁺ O ₄)	325, 375, 570, 655	<i>Tuñón J.A. 2016</i> <i>Parras, D. et al. 2010.</i>
	Bixbyta (Mn ₂ O ₃)	330, 490, 700	<i>Andriano, M. et.al. 2008.</i> <i>Tuñón J.A. 2016</i>
Amarillo	Goethita (α-FeO(OH).H ₂ O)	243, 298, 397, 478, 547	<i>Ruiz A. et al 2015.</i> <i>Parras, D. et al. 2010.</i>
Blanco	Yeso (CaSO ₄ 2H ₂ O)	15, 494, 621, 671, 1008, 1135	<i>Sánchez, A. et al. 2014.</i> <i>Rodríguez, M^a O. 2014</i>
	Calcita (CaCO ₃)	157, 283, 714, 1088	<i>Ruiz, A. 2018.</i> <i>Rodríguez, M^a O. 2014.</i>

Tabla 2: Materiales comunes empleados en la elaboración de pigmentos empleados en la cultura ibera.

En la Figura 5 se muestra la evolución en la elección de las materias primas para la elaboración de los distintos pigmentos en una gran variedad de materiales arqueológicos recuperados de la comarca del Alto Guadalquivir y Andalucía Oriental desde la época orientalizante (siglos VIII – VII a.C.) hasta la ibérica (siglos VI a II a.C.).

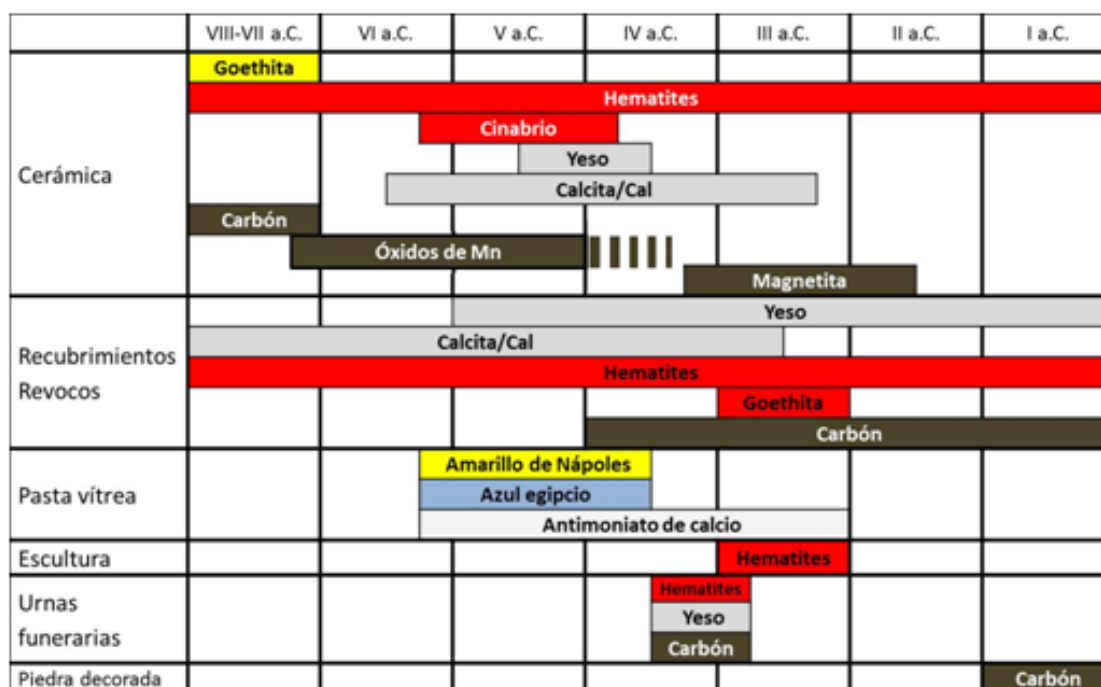


Figura 5: Evolución materias primas desde el siglo VIII al I a.C. (Arquiberlab, 2016)

1.2.3 Contexto Arqueológico.

El conjunto de muestras a estudiar en el presente Trabajo de Fin de Grado, procede de un conjunto de intervenciones arqueológicas (prospecciones superficiales) llevadas a cabo en la localidad de Marmolejo (Jaén) a finales de la década de los años 80. (Serrano, J.L. et al 1988).

En lo que respecta al sitio arqueológico, la actividad en el mismo es desigual, aunque abarca los siglos VI a II a.C. (abarcando toda la cronología ibera) si bien los autores del estudio arqueológico sugieren que la ocupación sería más intensa durante el siglo III a.C. (Serrano, J.L. et al 1988)

En la Figura 6 se muestra una representación de la zona donde se llevó a cabo el muestreo (extraída de Serrano et al., 1988). Rodeados en amarillo, se pueden observar los puntos de dónde se recuperaron los materiales que serán objeto de estudio.

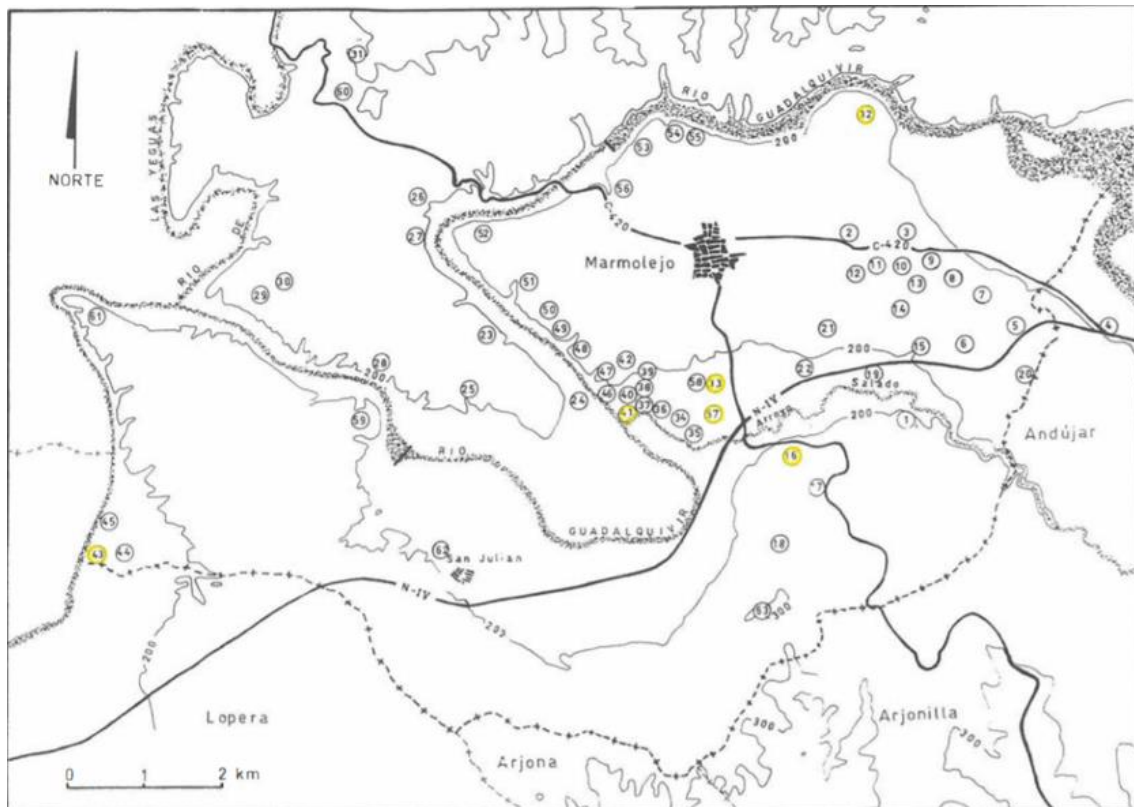


Figura 6: Localización de las distintas prospecciones.

2. OBJETIVOS.

El objetivo principal del trabajo es determinar, mediante microscopía Raman, la composición química de los pigmentos utilizados para la decoración de las distintas 13 muestras cerámicas halladas, mediante prospección superficial, en hasta 6 yacimientos distintos situados en el término municipal de Marmolejo (Jaén).

Considerando los resultados obtenidos, de forma tentativa y a falta de mayor información de carácter humanístico:

- Tratar de hacer una propuesta acerca de la tecnología de fabricación y de aplicación de pigmentos sobre las muestras.
- Proponer una datación para las muestras analizadas.

3. MUESTRAS Y MÉTODO.

3.1. Muestras

En la siguiente Figura 7, se muestra una imagen aérea de la zona donde quedan marcadas las zonas de interés para nuestro estudio.



Figura 7: Imagen aérea de la situación geográfica de los distintos yacimientos.

En nuestro estudio se ha realizado un total de 13 muestras seleccionadas de las ubicaciones situadas en los puntos nº16 (Cerro San Cristóbal), nº32 (Las Torrecillas), nº33 (La Campiña), nº 41 (Codo del Rio II), nº43 (Desembocadura arroyo Andújar) y nº 57 (la Campiña Baja), las cuales se recogen en la Tabla 3:

Punto	Localización Paraje	Identificador	Imagen
16	Cerro San Cristóbal	sc001	
32	Las Torrecillas	lt001	

33	La Campiña	lc001			
		lc002			
		lc003			
41	Codo del río II	cr001			
		cr002			
43	Desembocadura del arroyo Andújar	da001			
		da002			
		da003			
		da004			

57	Campaña Baja	cb001	
		cb002	

Tabla 3: Conjunto de muestras analizadas en este estudio.

Como se puede observar, los colores que predominan en las muestras son el rojo y el negro, presentes en bandas arqueadas y paralelas cuya tipología era característica de los íberos. También se puede apreciar el color blanco en algunas de las muestras y partes más anaranjadas o más blancas dependiendo de la composición de la pasta cerámica.

Gran parte de las muestras se encuentran en un aceptable estado de conservación, considerando el tiempo que han estado enterradas y expuestas a fenómenos naturales. Algunas de ellas han sido sometidas a una limpieza tras la extracción, para eliminar la tierra o restos calcáreos que pudieran tener sobre la superficie de las muestras y que pudieran interferir en su estudio.

3.2 Descripción del equipo empleado.

El estudio se ha realizado haciendo uso de un Microscopio Raman confocal inVia de Renishaw perteneciente al CICT (Centro de instrumentación científico técnico) de la Universidad de Jaén. Dicho equipo está compuesto principalmente por:

- Dos fuentes de excitación: láser de diodo de 785 nm, refrigerado por aire cuya potencia de salida desde 300 MW y un láser de ion Ar de 514.5 nm de Láser-Physics, refrigerado por aire y cuya potencia de salida es de 20MW. La potencia del láser puede ser variada con una serie de filtros ópticos neutros.
- Filtros dieléctricos de tipo “edge” con transmisión a partir de 100cm⁻¹.

- Dos redes de difracción de alta resolución: 1200L/mm para el láser de 785 nm y 1800L/mm para el láser de 514.5 nm.
- Dos juegos de lentes intercambiables.
- Detector de cámara CCD ampliada para NIR y UV refrigerada por sistema Peltier (-70°C)

Microscopio confocal LEIKA DM LM.



Figura 8: Equipo empleado en el presente estudio.

3.3 Proceso experimental.

Para llevar a cabo las adquisiciones espectrales, en primer lugar, hay que situar la muestra bajo el objetivo del microscopio y fijarla bien en el porta-muestras para facilitar el enfoque y evitar que las vibraciones de la sala afecten a la adquisición de los espectros.

Una vez elegida la región de medida, se enfoca correctamente con ayuda de los binoculares o la cámara que tiene acoplada el equipo que permite ver en la pantalla del ordenador la región de medida. La elevada resolución espacial que presenta el equipo, hace que se pueda elegir una zona concreta y luego ir variándola microscópicamente hasta encontrar un buen punto de medida.

Una vez bien enfocada, el procedimiento para todas las muestras ha sido el mismo, variando en cada caso, la potencia del láser y el número de acumulaciones, buscando siempre la mejor relación posible señal/ruido en el espectro. En el caso de las muestras objeto de estudio, se ha empleado el láser de 785 nm, el objetivo ocular de 50 aumentos y un tiempo de exposición de 10 segundos, variando el número de espectros acumulados y la potencia del láser según la necesidad del punto de interés a analizar.

Dentro de cada una de las muestras se han llevado a cabo sucesivas medidas en distintas regiones, con el fin de obtener resultados representativos.

Por último, la identificación de especies encontradas por Raman se lleva a cabo por comparación de los espectros Raman obtenidos experimentalmente y los que hay de especies conocidas en la base de datos ya sea en la literatura científica o bien en bases de datos virtuales como puede ser la base de datos RRUFF (*Lafuente B. 2015*).

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

4.1 Color rojo.

El color rojo está presente en la mayoría de muestras analizadas: lt001, lc001, lc003, cr001, cr002, da001, da003, da004, cb001 y cb002 (ver Tabla 3). En todas ellas, el espectro obtenido ha sido similar, pudiendo llegar a decir que el color rojo presente en las muestras analizadas proviene de un mismo mineral que se ha empleado como base en la elaboración de los distintos pigmentos. No obstante, aquellas muestras en la que el pigmento se encontraba más concentrado (aquellas donde la coloración es más intensa o se encuentra menos deteriorada) los espectros obtenidos, muestran una mejor relación señal / ruido que en otros casos en los que las muestras se encontraban más deterioradas.

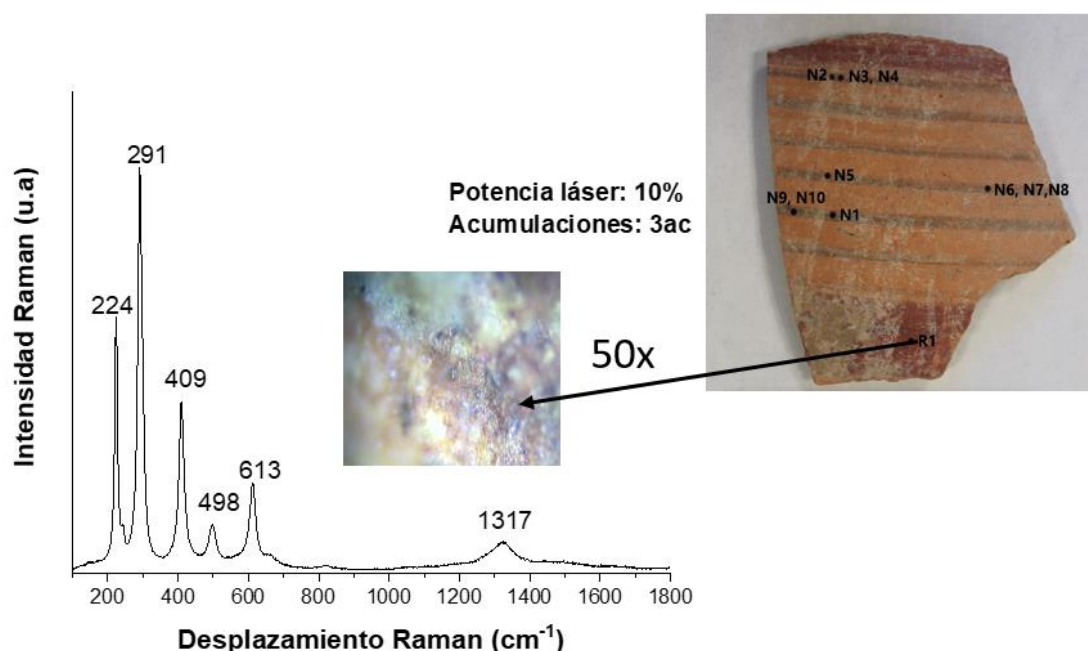


Figura 9: Espectro Raman en la muestra lc003 (R1), junto con la cerámica señalando el punto de estudio y la imagen microscópica del mismo.

Los puntos R1 de la muestra lc003 y R1 de la muestra da003 (ver Tabla 3) son ejemplos en los cuales el pigmento se encuentra muy concentrado, lo que ha permitido obtener espectros de gran calidad, en los que la línea base es plana y están prácticamente carentes de *background* de fluorescencia, como se muestra en las figuras 9 y 10.

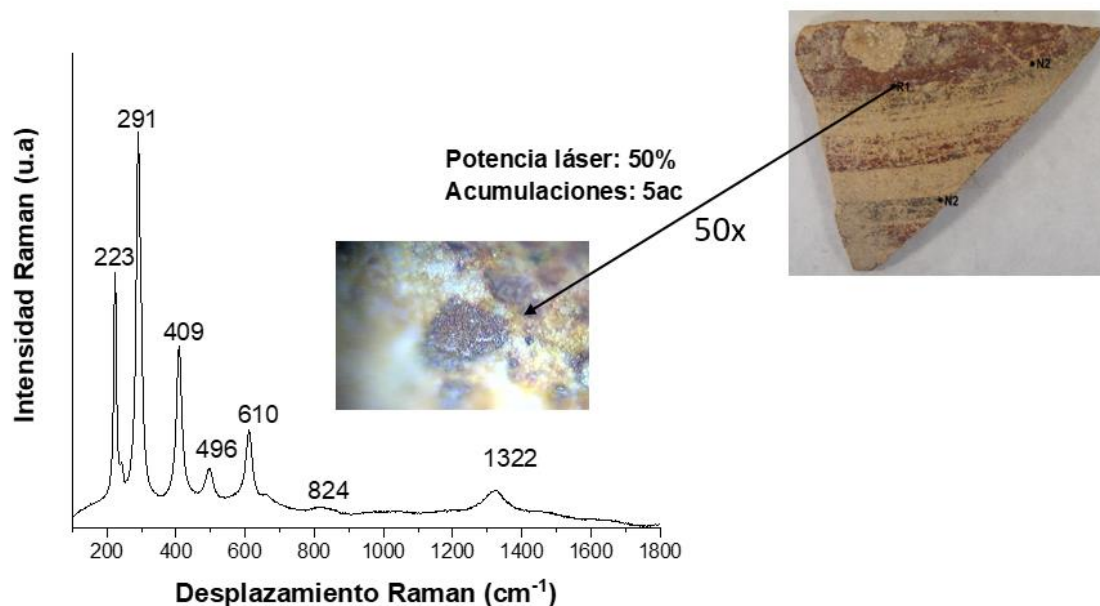


Figura 10: Espectro Raman en la muestra da003 (R1) junto con la cerámica señalando el punto de estudio y la imagen microscópica del mismo.

Por otra parte, en el punto denominado R2 de la muestra cr001 (ver Tabla 3), el color rojo es bastante menos intenso y estando las bandas coloreadas mucho más deterioradas. Esto condiciona la calidad de los espectros obtenidos, como se muestra en la Figura 11, donde se observa un marcado *background*, que, en cualquier caso, permite distinguir sin problemas las bandas características del mineral componente principal del pigmento.

Como se observa, las bandas más intensas en los espectros Raman de las muestras aparecen en torno a los siguientes números de onda (aproximadamente): 224, 290, 410, 495, 610 y 1315 cm⁻¹, las cuales son bandas características de la hematites (Fe₂O₃) (Lafuente, B. 2015).

La utilización de hematites como base para la elaboración de pigmentos rojos aplicados sobre muestras cerámicas y/o materiales de construcción en contextos arqueológicos de época ibera está ampliamente documentada en la bibliografía (Bellón, J. P. et. al. 2015 Tuñón, J.A. 2016). Su presencia en contextos domésticos es muy común junto con la de otros óxidos de hierro (goethita) para dar el color rojo (Ruiz A. et al (2015) Rodríguez, M^a O. (2014)). Cabe mencionar que el uso de otros minerales empleados desde la antigüedad para elaborar pigmentos de color rojo, tales como el cinabrio (HgS), ha sido descrito también en materiales cerámicos de procedencia ibera (y en la decoración de

muros y paredes), aunque únicamente en contextos funerarios y rituales, como es el caso de la necrópolis de Tútugi en Galera (Granada). (Sánchez, A. (2014)).

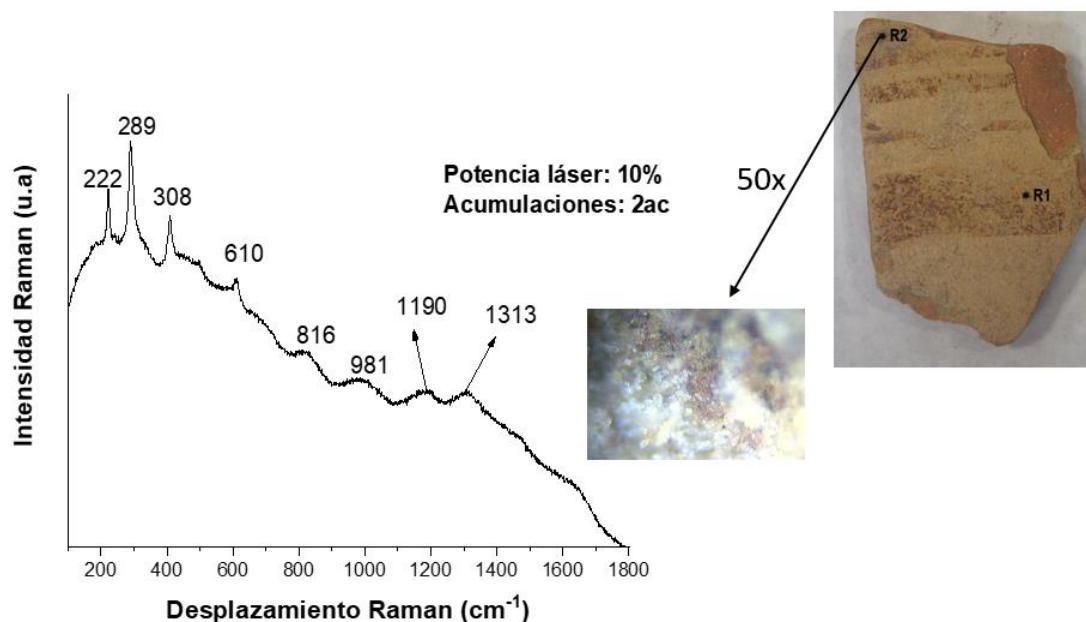


Figura 11: Espectro Raman en la muestra cr001 (R2), junto con la cerámica señalando el punto de estudio y la imagen microscópica del mismo.

4.2 Color negro.

El color negro se encuentra presente en las muestras 1, 2 y 3 de La Campiña (lc001, lc002 y lc003), en la muestra del Cerro de San Cristóbal (sc001), en las muestras 2, 3 y 4 de la Desembocadura del Río (da002, da003 y da003) y en la muestra de Las Torrecillas (lt001) (todas ellas recogidas en la Tabla 3).

En el caso del color negro, determinar la composición de los pigmentos, ha sido más complicado ya que todos los fragmentos no presentaban el mismo perfil espectral. De este modo, han podido observarse hasta tres situaciones distintas que se detallarán a continuación.

4.2.1 “Falsos negros”

Las bandas horizontales observadas en la parte superior del fragmento lc002 (ver Tabla 3) presentan una coloración marrón-negrizca, que contrasta con el color más pálido de las bandas circulares concéntricas que se pueden observar en el margen derecho de la misma. Los espectros Raman que podrían considerarse representativos del resto de los

obtenidos en las bandas de la parte superior de la muestra, mostrados en las figuras 12,13 y 14 revelan un perfil espectral similar:

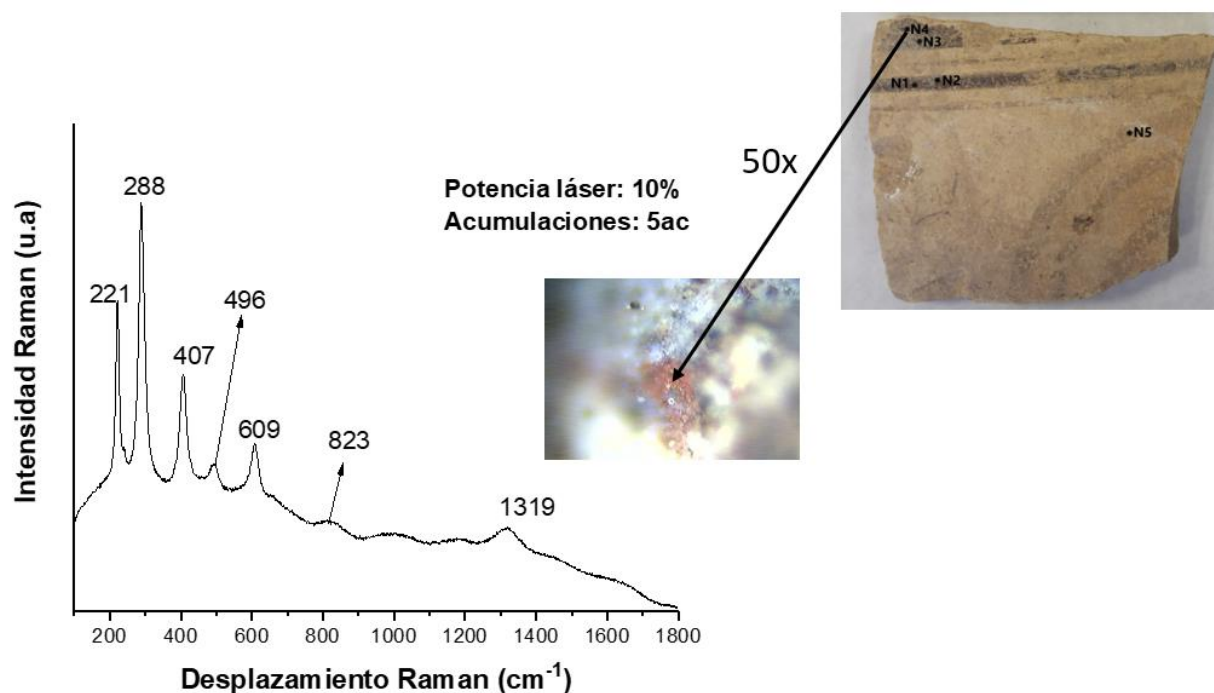


Figura 12: Espectro Raman en la muestra Ic002 (N4), junto con la cerámica señalando el punto de estudio y la imagen microscópica del mismo.

Como puede observarse, estos perfiles pueden asignarse de forma inequívoca a la presencia de hematita como mineral componente del pigmento, circunstancia que se ve reforzada por la ausencia total de bandas Raman que puedan atribuirse a otros materiales que típicamente se han empleado en la cultura ibera para conseguir la tonalidad negra: principalmente el carbón vegetal, los óxidos de manganeso y, de forma puntual y en casos muy concretos, la magnetita en cerámicas cocidas en atmósferas reductoras de inspiración griega (en un periodo ibérico más tardío (Tuñón, J.A et. al. 2016)).

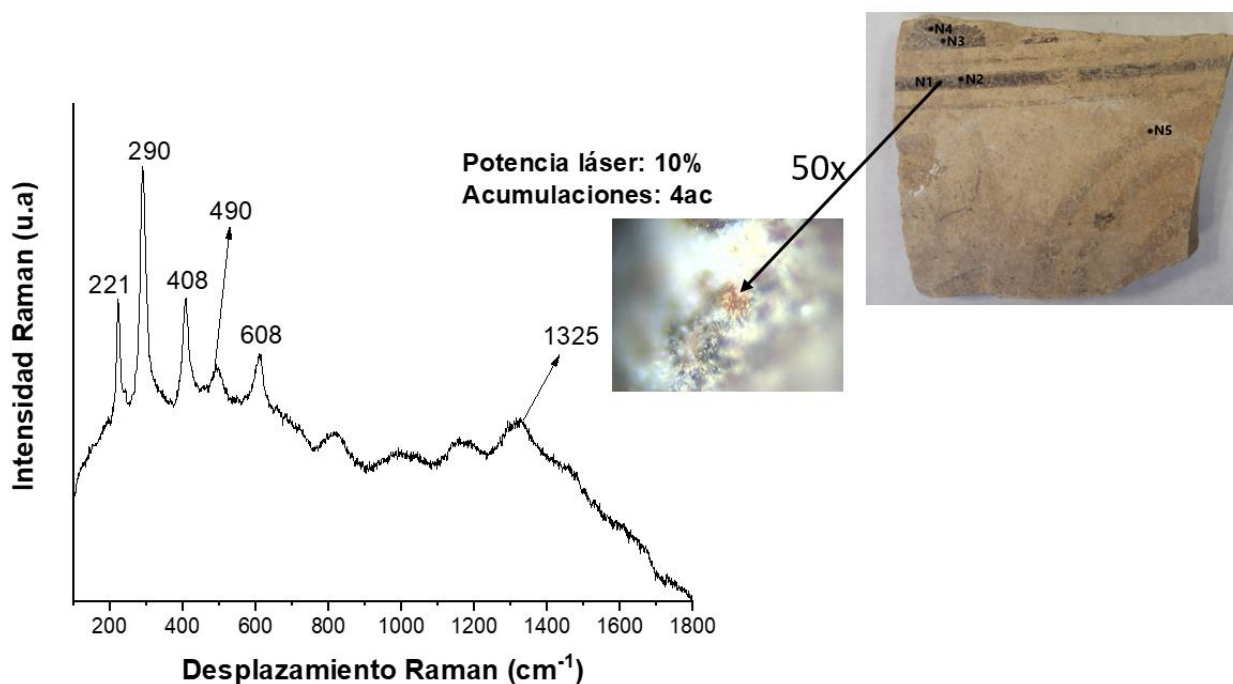


Figura 13: Espectro Raman en la muestra Ic002, punto N1, junto con la cerámica señalando el punto de estudio y la imagen microscópica del mismo.

Lo que cabe concluir al respecto del aspecto de las bandas coloreadas en esta muestra es que el aparente color negro se debe a la tonalidad parda conseguida al aplicarse una gruesa capa de pigmento rico en hematites. Esta estrategia habría sido observada y descrita anteriormente (Tuñón, J.A et. al. 2016)

En lo que respecta a las bandas más pálidas en forma de circunferencias concéntricas presentes en la muestra Ic002, el deterioro que presentaba la decoración de las mismas ha impedido la obtención de espectros Raman que permitieran su identificación. No obstante, análisis subsiguientes de la muestra mediante una técnica complementaria (microEDXRF), han revelado la presencia de elevados niveles de manganeso en dichas bandas, lo que sugiere que originariamente fueran de color negro. Dichos análisis (de los que no se dan más detalles por estar fuera de los objetivos planteados en el TFG), confirmaron la ausencia de dicho elemento en las bandas oscuras de la parte superior del fragmento, y la presencia de altos niveles de Fe, confirmando la conclusión obtenida mediante espectrometría Raman.

4.2.2 Óxidos de manganeso:

Uno de los materiales más empleados para la elaboración de pigmentos de color negro en la cultura ibera son los óxidos de manganeso (Tuñón, J.A. et. al. 2016). No obstante, la

variedad estructural de los mismos y las transformaciones químicas que estos sufren durante el proceso de cocción de la cerámica hacen que la interpretación de los espectros Raman de las decoraciones de color negro basadas en óxidos de manganeso sea una tarea complicada, ya que, normalmente, las bandas observadas pueden atribuirse a la mezcla de varias especies. Las muestras analizadas en el presente estudio pueden representar un buen ejemplo de esta variedad, lo que queda de manifiesto en los siguientes ejemplos.

El punto N1 de la muestra Ic003 (ver Tabla 3) es un ejemplo en el cual el color negro se encuentra bien conservado, lo que ha permitido obtener un espectro de calidad aceptable.

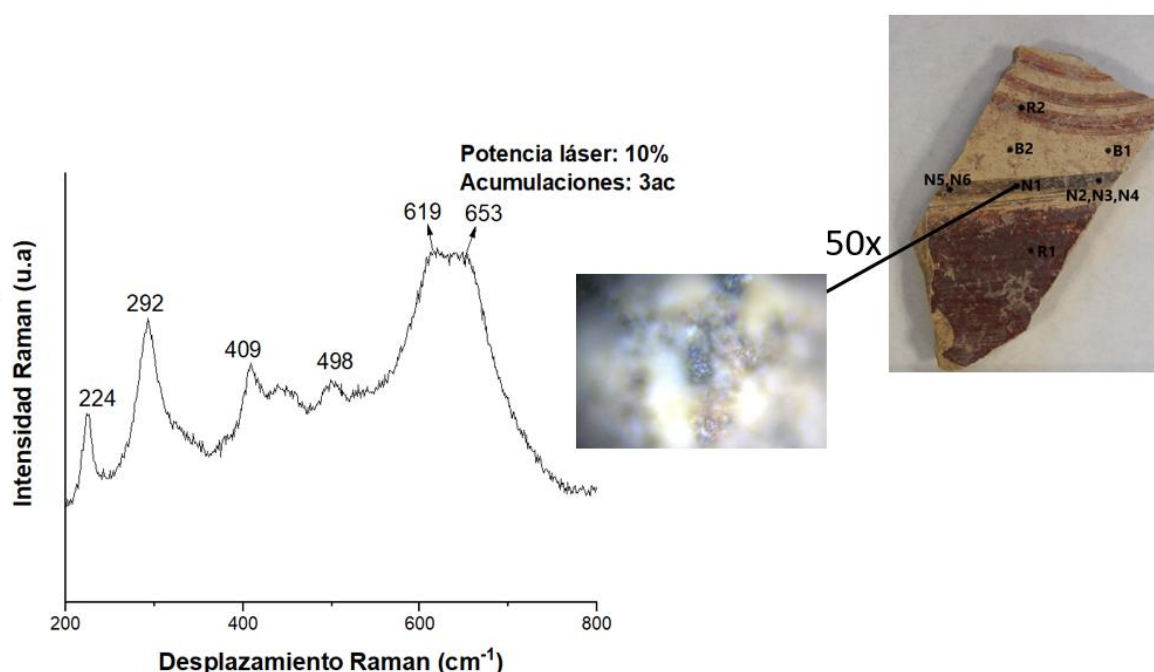


Figura 14: Espectro Raman en la muestra Ic003 (N1), junto con la cerámica señalando el punto de estudio y la imagen microscópica del mismo.

Las bandas observadas en el espectro a 224, 292, 409, 498, 619 y 649 cm⁻¹ responden al perfil espectral de la jacobsita (MnFe₂O₄) (**Lafuente, B.** 2015).

La jacobsita es una espinela de hierro y manganeso cuya presencia puede justificarse como consecuencia de la transformación a partir de los 900°C del óxido de manganeso (MnO₂) en presencia de Fe³⁺ (*Tuñón. J.A. et. al.* 2016). Por otra parte, cuando la cocción en condiciones oxidantes no alcanza la temperatura de 900°C, en el pigmento negro se pueden identificar otros minerales de manganeso, como bixbyta (Mn₂O₃) y hausmannita

(Mn_3O_4), en proporciones distintas dependiendo de la temperatura alcanzada en el horno, también procedentes de la transformación térmica del material original, MnO_2 (Tuñón J.A. 2016). Ejemplo de decoraciones negras cuya composición puede justificarse en base a la presencia de estas especies podemos encontrarlos en las muestras lc002, lc003, sc001, da002, da00e3, da004 y lt001.

En las Figuras 15,16, 17 y 18 se muestran los resultados de los análisis de los puntos N5 en la muestra lc003, N1 de la muestra lt001, N1 sc001 y N2 da003 (ver Tabla 3).

Como puede apreciarse los perfiles mostrados en las figuras, 15,16, 17 y 18 son ligeramente distintos, y la posición de los máximos oscila, lo cual es indicativo de la variabilidad estructural de las especies en el pigmento. No obstante, el denominador común de lo que se ha descrito en la bibliografía como mezclas de hausmannita y bixbyta lo marcan la presencia de las bandas a $\sim 320 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 470 \text{ cm}^{-1}$ y la doble banda a aproximadamente 620 y 690 cm^{-1} , que se observan en todos los espectros.

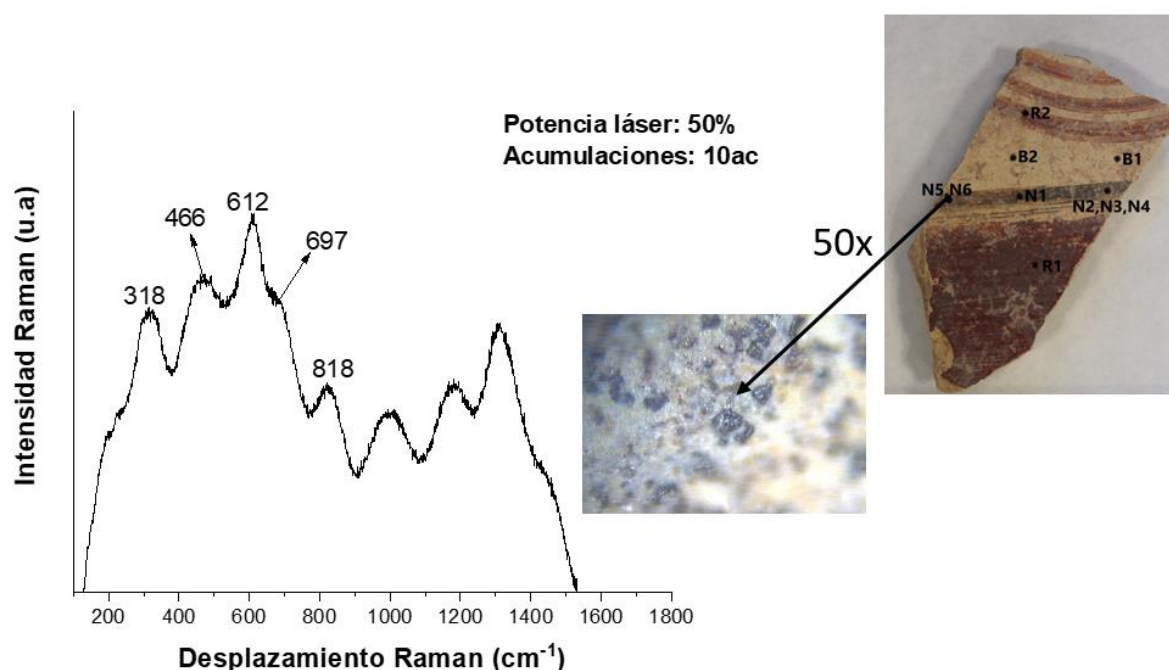


Figura 15: Espectro Raman en la muestra lc003, punto N5, junto con la cerámica señalando el punto de estudio y la imagen microscópica del mismo.

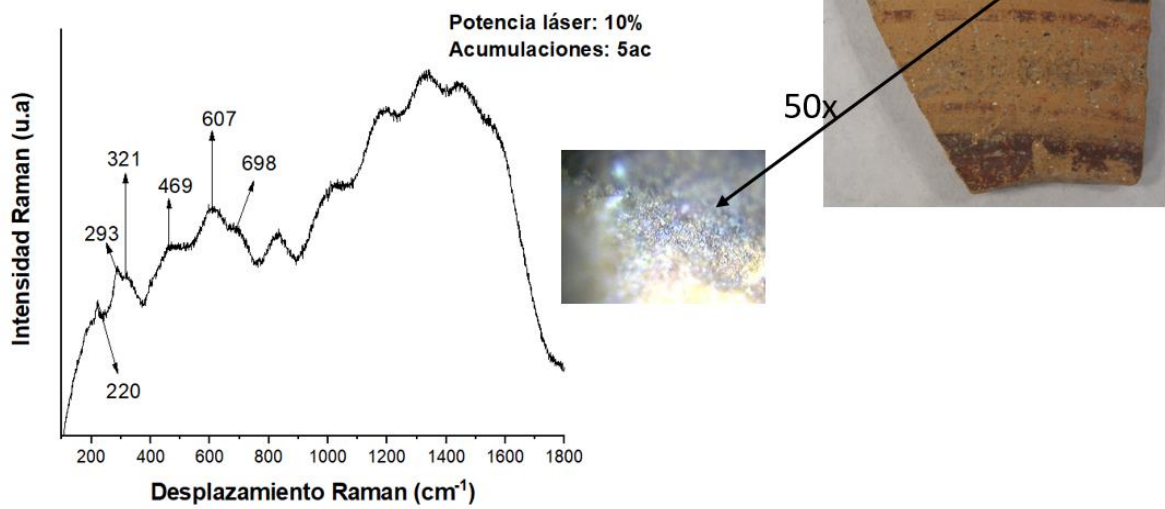


Figura 16: Espectro Raman en la muestra It001, punto N1, junto con la cerámica señalando el punto de estudio y la imagen microscópica del mismo

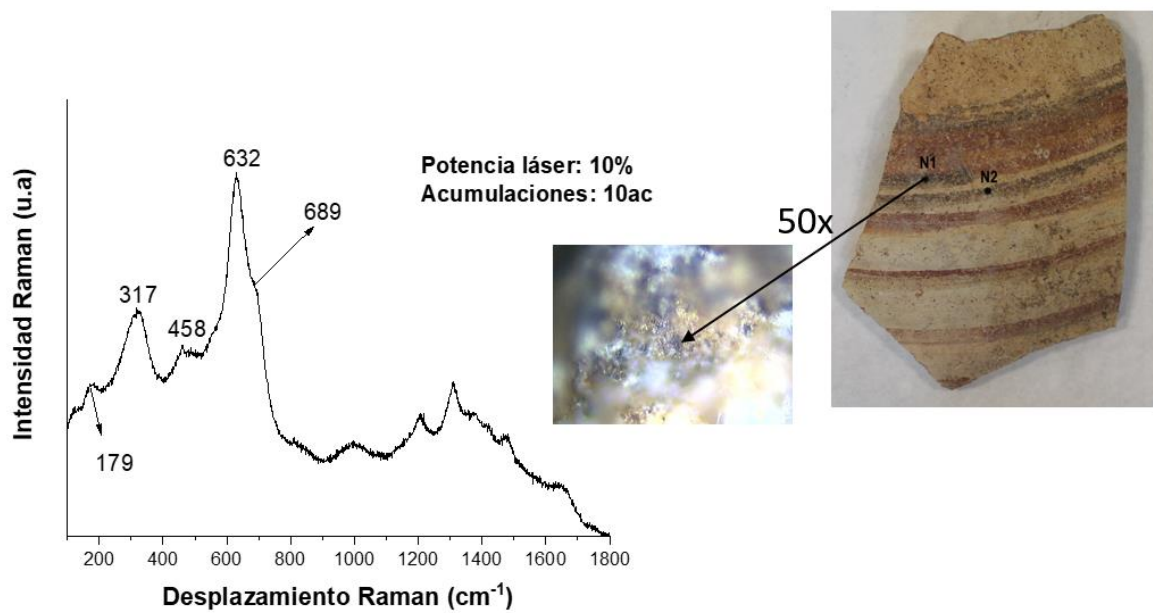


Figura 17: Espectro Raman en la muestra sc001, punto N1, junto con la cerámica señalando el punto de estudio y la imagen microscópica del mismo.

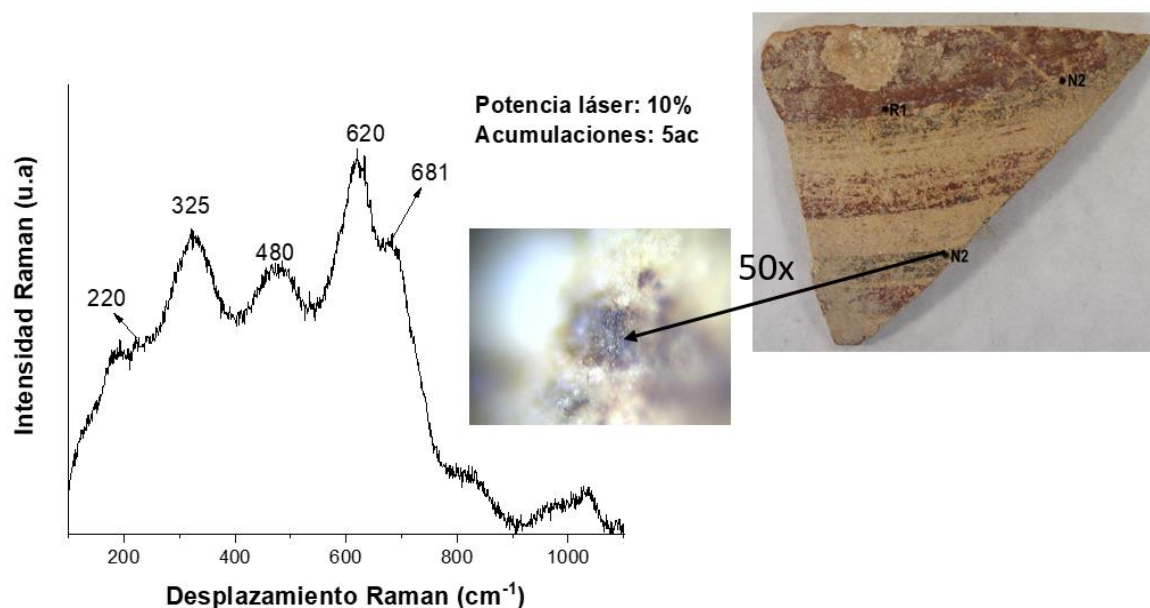


Figura 18: Espectro Raman en la muestra da003, punto N2, junto con la cerámica señalando el punto de estudio y la imagen microscópica del mismo.

La presencia de pigmentos negros basados en manganeso en contextos arqueológicos de época ibérica (principalmente de carácter doméstico) ha sido ya documentada en la bibliografía (Rodríguez, M^a O. 2014 Sánchez, A. et al. 2014.). El uso de este tipo de materiales se generaliza a partir del s. VI a.C. Hasta entonces, durante la llamada época orientalizante (ibérico antiguo) son muchos los ejemplos de cerámicas decoradas en negro en las que se hacía uso de carbón vegetal como pigmento. (Parras, D. et.al. 2010)

El uso de negro de manganeso implica una evolución tecnológica de los iberos en la forma de elaborar las cerámicas, puesto que su aplicación se realiza antes de la cocción de la pasta en condiciones oxidantes. Si las mismas condiciones y temperaturas se aplicaran sobre negros de carbón, se produciría la formación de cenizas de color grisáceo que harían cambiar el color deseado.

La hipótesis principal que se baraja respecto a la manufactura de este tipo de cerámicas es que se aplicara pirolusita (mineral más común de color negro basado en el óxido de manganeso) y que lo que se detecta en el análisis mediante Raman sean sus productos de transformación por efecto del mismo proceso de cocción, que dependerán, como ya se ha comentado, de la temperatura alcanzada en el mismo (muchas veces variable y tal vez incontrolable del todo con los materiales disponibles en la época). (Tuñón J.A. 2016) Además, esta estrategia de fabricación es compatible con la presencia del color rojo de la

hematites, que no se vería afectado por las condiciones oxidantes del medio ni las temperaturas alcanzables en el mismo. Entre las muestras analizadas se observan ejemplos de cerámicas de los dos colores, como puede ser la muestra da004 (ver Tabla 3).

4.2.3 Caso erróneo: desgrasantes de las pastas cerámicas

En este apartado se quiere poner de manifiesto la identificación de especies cuya presencia en la pasta cerámica es intencional, pero no está relacionada con la decoración de la misma y cuya detección pudiera llevar a conclusiones erróneas. El caso se produjo al estudiar el color negro presente en las bandas de la muestra lc001 (ver Tabla 3).

Cabe mencionar que las bandas presentaban un aspecto bastante deteriorado y que, al tratar de enfocar con ayuda del microscopio sobre determinadas zonas se observaban heterogeneidades de color negro que erróneamente se consideró que se debían al pigmento empleado en la decoración.

En las Figuras 19 y 20 se ilustran los ejemplos de las medidas en los puntos denominados N3 y N5 de la muestra lc001.

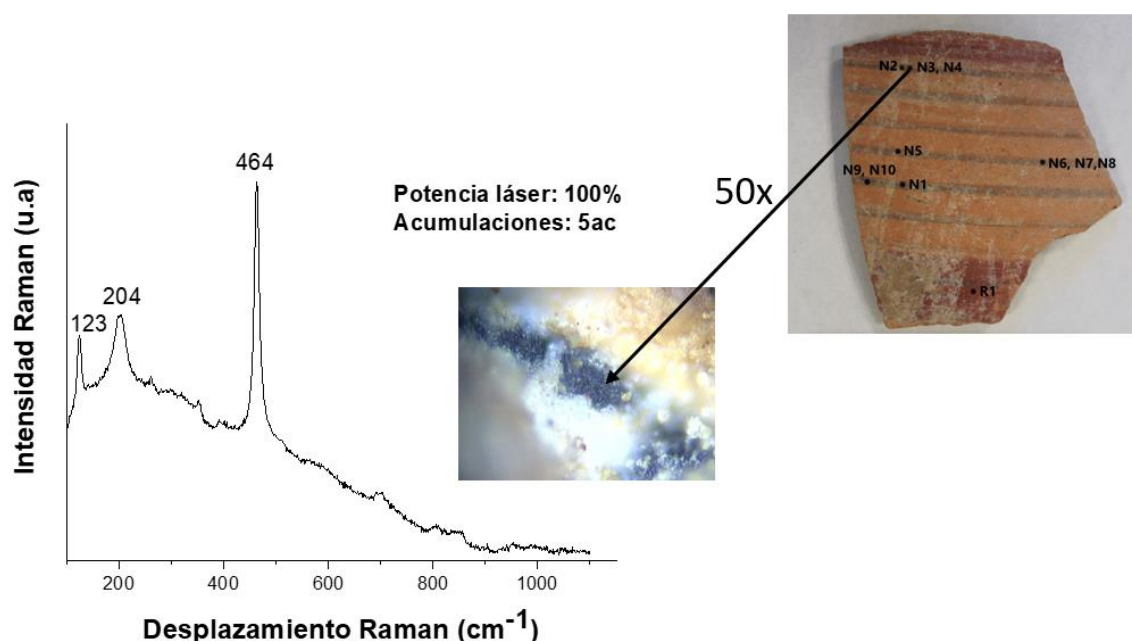


Figura 19: Espectro Raman en la muestra lc001, punto N3, junto con la cerámica señalando el punto de estudio y la imagen microscópica del mismo.

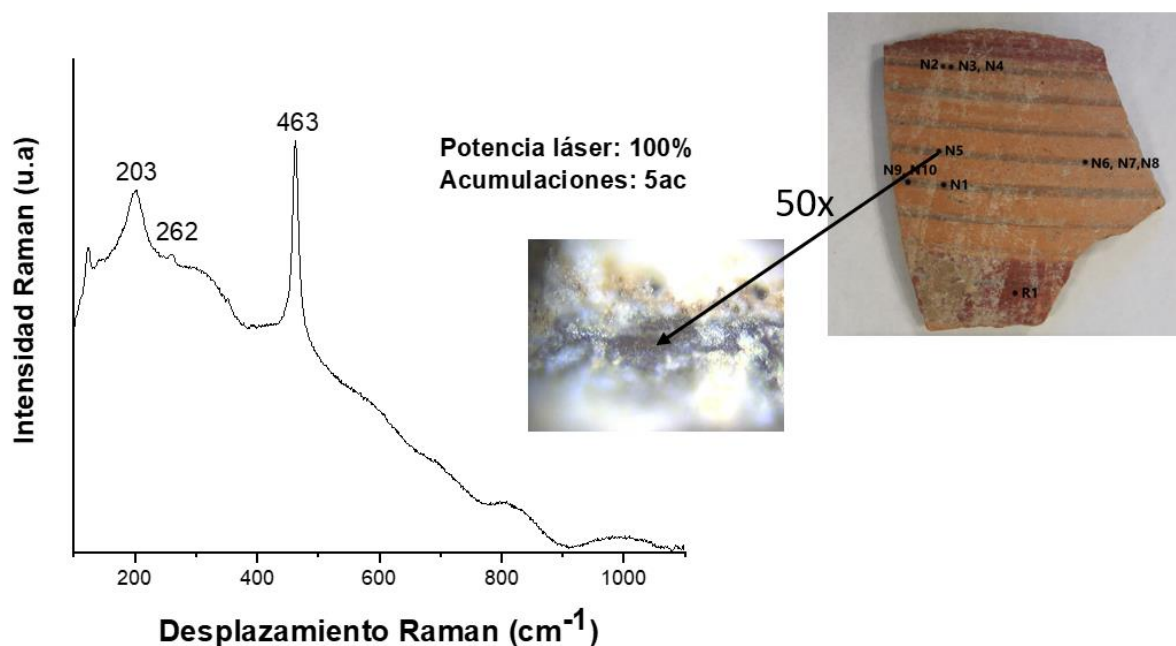


Figura 20: Espectro Raman en la muestra lc001, punto N5, junto con la cerámica señalando el punto de estudio y la imagen microscópica del mismo.

Los perfiles obtenidos responden al espectro Raman del cuarzo (SiO_2) (Lafuente, B. 2015) que es una especie comúnmente empleada como desgrasante en la elaboración de cerámicas. Un desgrasante es una especie que ha de añadirse a la pasta cerámica para restarle plasticidad y, por tanto, conseguir darle forma de manera más sencilla. Los materiales usados para este fin pueden ser orgánicos y minerales como las micas o el cuarzo, que da al acabado de la pasta un aspecto brillante. En cualquier caso, no se tiene conocimiento del empleo de cuarzo como material decorativo.

Finalmente, la identificación de la composición del pigmento empleado en la decoración (negro de manganeso) consiguió llevarse a cabo cambiando la región de medida a zonas donde la capa de pigmento era más tupida, quedando de manifiesto la necesidad de llevar a cabo medidas repetitivas en diferentes regiones de una misma muestra antes de llegar a conclusiones respecto de su composición.

4.3 Color blanco:

El color blanco aparece en las muestras lc003 y cb002 (ver Tabla 3). Al respecto de este color cabe mencionar que, en otras ocasiones ha podido detectarse la presencia de calcita sobre pastas cerámicas de color blanquecino, revelando el posible uso de cal en su decoración. (Rodríguez, M^a.O. 2014) Estos resultados previos motivaron la búsqueda del posible pigmento aplicado sobre la pasta.

En las Figuras 21 y 22 se ilustran los ejemplos de las medidas en los puntos denominados B1 de la muestra lc003 y B2 de la muestra cb002 (ver Tabla 3).

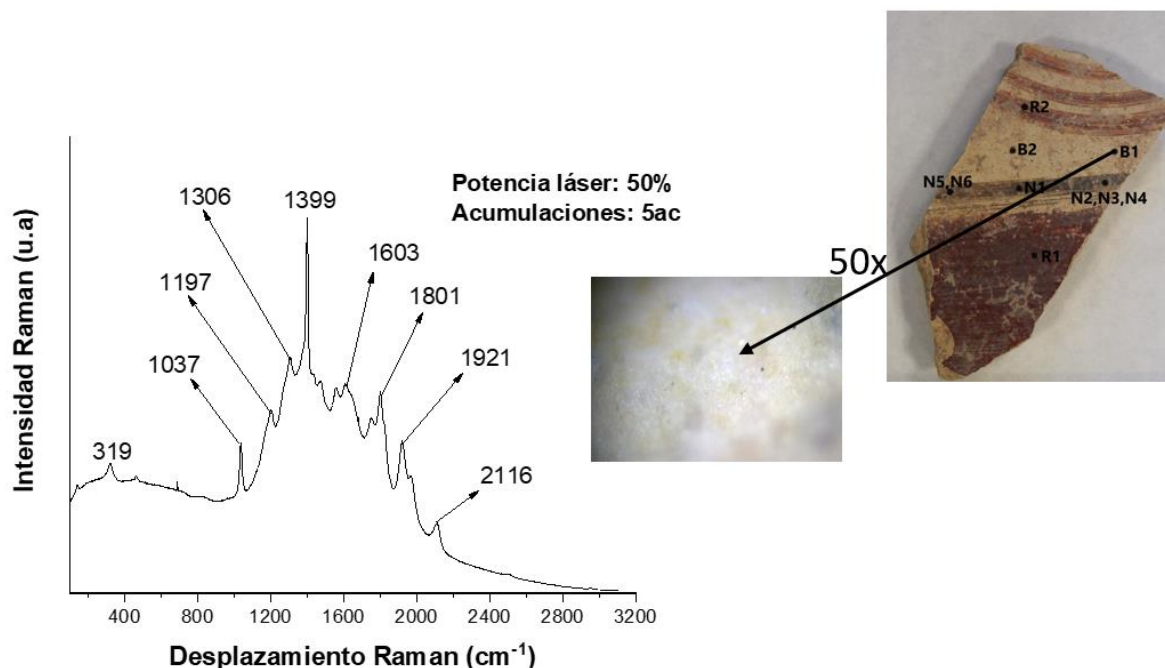


Figura 21: Espectro Raman en la muestra lc003, punto B1, junto con la cerámica señalando el punto de estudio y la imagen microscópica del mismo.

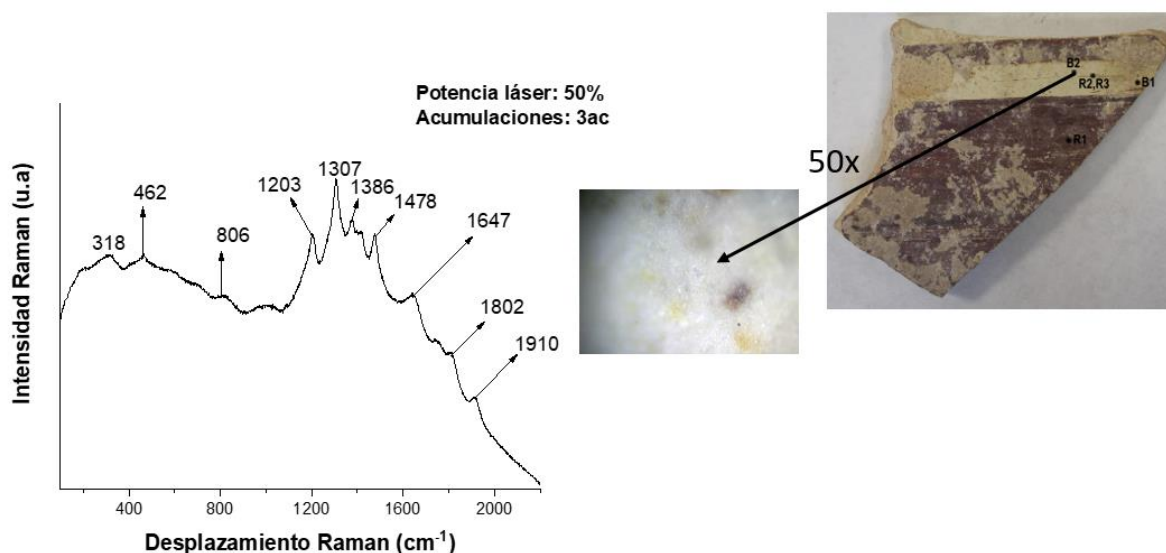


Figura 22: Espectro Raman en la muestra cb002, punto B2, junto con la cerámica señalando el punto de estudio y la imagen microscópica del mismo.

Como se puede observar en ambos casos el espectro es bastante complejo, presentando las bandas típicas de aluminosilicatos y feldespatos y un fuerte *background* que suele atribuirse a transiciones electrónicas de elementos pesados presentes en la arcilla,

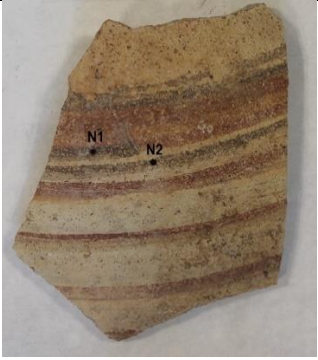
observables cuando este tipo de materiales son irradiados con radiación NIR (como es el caso de nuestro láser de 785 nm). (*Carter, E.A. et al. 2017*)

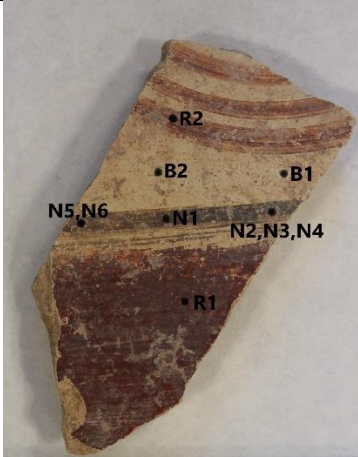
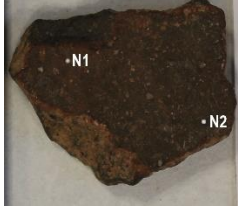
Así pues, puede considerarse que el color blanco es producto de la propia matriz cerámica y de los aditivos añadidos a la misma como micas y feldespatos usualmente empleados como desgrasantes y que otorgan a la pasta determinadas propiedades en términos de color y textura.

5. CONCLUSIONES

Se han realizado alrededor de 100 registros espectrales Raman en 13 muestras arqueológicas de cerámica decorada de origen ibérico recogidas mediante prospección en superficie en hasta 7 yacimientos distintos situados en el término municipal de Marmolejo (Jaén).

En la Tabla 4 se hace un compendio de los resultados obtenidos para todas las muestras analizadas en términos de los materiales principales empleados en la elaboración de los pigmentos usados en la decoración de las mismas.

Identificador	Imagen	Composición
sc001		Color blanco: pasta cerámica Color rojo: hematites (Fe_2O_3). Color negro: Bixbyta (Mn_2O_3) + Hausmannita (Mn_3O_4)
lt001		Color rojo: hematites (Fe_2O_3). Color negro: Bixbyta (Mn_2O_3) + Hausmannita (Mn_3O_4)
lc001		Color rojo: hematites (Fe_2O_3) Color negro: Bixbyta (Mn_2O_3) + Hausmannita (Mn_3O_4).
lc002		Color negro: se trata de un falso negro, cuya composición sería hematites (Fe_2O_3).

lc003		Color blanco: pasta cerámica (no se ha identificado pigmento) Color rojo: hematites (Fe_2O_3) Color negro: bixbyta (Mn_2O_3) + hausmannita (Mn_3O_4) / jacobsita (MnFe_2O_4)
cr001		Color rojo: hematites (Fe_2O_3)
cr002		Color rojo: hematites (Fe_2O_3)
da001		Color rojo: hematites (Fe_2O_3)
da002		Color negro: no identificado pigmento.

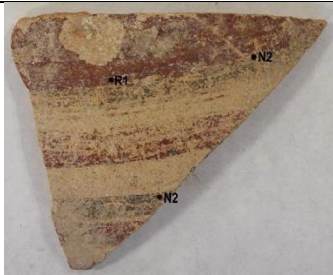
da003		Color rojo: hematites (Fe_2O_3) Color negro: bixbyta (Mn_2O_3) + hausmannita (Mn_3O_4)
da004		Color marrón: hematites (Fe_2O_3) + $[(\text{Mn}_2\text{O}_3) + \text{hausmannita} (\text{Mn}_3\text{O}_4)]$ Color rojo: hematites (Fe_2O_3) Color negro: bixbyta (Mn_2O_3) + hausmannita (Mn_3O_4)
cb001		Color rojo: hematites (Fe_2O_3)
cb002		Color blanco: pasta cerámica Color rojo: hematites (Fe_2O_3)

Tabla 4: Conjuntos de muestras analizadas, con el desarrollo y asignación de cada punto de estudio a su pigmento correspondiente.

Como se ha discutido antes y queda recogido en la Tabla 4, el pigmento rojo en todas las muestras ha sido elaborado usando hematites como materia prima.

Con respecto al negro, se ha podido constatar el uso de óxidos de manganeso como base en la elaboración del pigmento, al haberse detectado sus productos de transformación tras la cocción de la muestra en atmósfera oxidante: jacobsita, bixbyta y hausmanita. Además,

se ha constatado el uso de hematites muy concentrada para la elaboración de falsos negros (bandas de color pardo muy oscuro).

Se ha constatado la ausencia de pigmento en la coloración blanca de las pastas cerámicas, que puede atribuirse a la presencia de ciertos aditivos en las mismas responsables de la textura y coloración.

En lo que se refiere a la datación de las muestras, el repertorio de materiales encontrado, así como las tipologías de las cerámicas y las tecnologías empleadas en su elaboración que pueden suponerse a partir de los resultados de este estudio, encajan con el periodo llamado ibérico pleno y más en concreto al periodo comprendido entre los siglos VII y IV a.C., fase en la cual se conoce la ocupación del área.

6. BIBLIOGRAFÍA.

- **ANDRINO, M., SÁNCHEZ, P. J., CUMPIÁN, A. Y LÓPEZ, S.:** *“Una necrópolis de incineración de las etapas iniciales de la Edad del Hierro en la comarca de Antequera. Resultados de la intervención arqueológica de urgencia en la parcela ur-6, Fuente de Piedra, Málaga”*.2008
- ARQUIBERLAB:** *www.arquiberlab.com, Instituto Universitario Andaluz de Arqueología Ibérica, Universidad de Jaén, 2016.*
- **BELLÓN, J. P.; RUIZ, A. MOLINOS, M; RUEDA, C. Y GÓMEZ F. (EDS.):** *La Segunda Guerra Púnica en la Península Ibérica. Baecula: arqueología de una batalla. Textos CAAI 7. Universidad de Jaen. Jaén.*2015.
- **BELLÓN, J.P.; RUEDA, C.; LECHUGA, M.A. Y MOLINOS, M.;** *Archaeological methodology applied to the analysis of battlefields and military camps of the Second Punic War.* 2016
- **BELL, I.M.; CLARK, D.J.H.; GIBBS, P.J:** *Raman Spectroscopy library of natural anda site, Spain. Journal of Raman Spectroscopy, 43.* 1997
- **BERMÚDEZ, J.A.:** *Mapa de las áreas de influencia de Celtas e Íberos en la Península Ibérica.* 2013. <https://etnografismo.wordpress.com>
- **CARTER, E.A.; WOOD, M.L.; WAAL, D. Y EDWARDS, G.M.:** *Porcelain shards from Portuguese wrecks: Raman spectroscopic analysis of marine archaeological ceramics.* 2017.
- **COSANO D., ESQUIVEL D., M. COSTA C., JIMÉNEZ-SANCHIDRIAN C., RUIZ JOSE R.:** *Identification of pigments in the Annunciation sculptural group (Córdoba, Spain) by micro-Raman spectroscopy.* 2019.
- **CORDERO; J.A., ARRIGONI, G., BOSCHIN; M.T., CRIVELLI; E.A., FERNÁNDEZ; M.A., MASSAFERRO, G.I:** *“Arqueología del sudoeste de la provincia de río negro. Nuevas investigaciones en las cuevas de Comallo”*.2010.
- **COSANO D, DARA MATEOS L., JIMÉNEZ-SANCHIDRIÁN C., RUIZ J.R:** *Identification by Raman microspectroscopy of pigments in seated statues found in the Torreparedones Roman archaeological site (Baena, Spain).* 2016

- **GUTIÉRREZ NEIRA P.C., AGULLÓ-RUEDA. F., CLIMENT-FONT. A., GARRIDO.C.:** *Raman spectroscopy analysis of pigments on Diego Velázquez paintings.* 2013.
- **HANESCH, M:** *Raman spectroscopy of iron oxides and (oxy) hydroxides at low laser power and possible applications in environmental magnetic studies.* *Geophysical Journal International.* Volume, 177. 2009.
- **GILLIANE, F.; MONNIER,; THOMAS, C. HAUCK.; JOSHUA, M. FEINBERG.; BING LUO.; JEAN-MARIE LE TENSORER.; HEBA AL SAKHEL.:** *A multi-analytical methodology of lithic residue analysis applied to Paleolithic tools from Hummal, Syria.* 2013.
- **HERNANZ, A.; IRIARTE, M.; BUENO-RAMIREZ, P.; DE BALBIN-BEHMANN, R.; GAVIRA-VALLEJO, J.M; CALDERÓN-SATURIO, D.; LAPORTE, L.; BORROSO-BERMEJO, R.; GOUZIN, P.; MAROTO-VALIENTE, A.; SALANOVA, L.; BENATEU-DOUILLARD, G.; MENS, E.:** *Raman microscopy of prehistoric painting in French megalithic monuments.* *Journal of Raman Spectroscopy*, 47(5). 2015.
- **JOLATA, W.G.; MACHNOWSKI, W:** *Application of Raman Spectroscopy for differentiation among cotton and viscose fibers dyed with several dye classes.* *Spectroscopy Letters*, 47:7. 2013.
- **LAFUENTE B, DOWNS R T, YANG H, STONE N** The power of databases: the RRUFF project. In: *Highlights in Mineralogical Crystallography*, T Armbruster and R M Danisi, eds. Berlin, Germany, W. De Gruyter, pp 1-30 (www.rruff.info) 2015
- **OROBIO, N. :** *iberHistoria: Historia Antigua de España* (<https://iberhistoria.es>) 2013
- PARRAS, D; MONTEJO, M.; RAMOS, N.; SÁNCHEZ A.:** *Analysis of pigments and coverings by X-ray diffraction (XRD) and micro Raman Spectroscopy (MRS) in the cemetery of Tutugi (Galera, Granada, Spain) and the settlement convento 2(Montemayor, Córdoba, Spain).* 2006
- **PARRAS, D.J.:** *Análisis en contextos arqueológicos de Andalucía mediante Microscopía Raman y Cromatografía de Gases-Espectrometría de Masas.* Jaén. Departamento de Patrimonio Histórico. Universidad de Jaén. 2008.

- **PARRAS, D.; VANDENABEELE, P.; SÁNCHEZ, A.; MONTEJO, M.; MOENS, L. Y RAMOS, N.:** *"Micro-Raman spectroscopy of decorated pottery from the Iberian archaeological site of Puente Tablas (Jaén, Spain, VII-IV century b.C)"*. 2010
- **PARRAS, D.J.; SÁNCHEZ, A.; TUÑÓN, J.; MONTEJO, M.; RAMOS, N.; CAÑABATE, M.L:** *Análisis físico-químicos en el santuario de El Pajarillo 8Huelma, (Jaén) y en el oppidum de Puente Tablas (Jaén). Jaén Tierra Ibera. A. Ruiz y M. Molinos. 2014.*
- **ROSADO, L.; VAN PEVENAGE, J.; VANDENABEELE, P.; CANDEIAS, A.; LOPES, M.; TAVARES, D.; ALFENIM, R.; SCHIAVON, N.; MIRAO, J.:** *Multi-analytical study of ceramic pigments application in the study of Iron Age decorated pottery from SW Iberia. 2016.*
- **RODRÍGUEZ ARIZA, M^a O.:** *La necrópolis ibérica de Tútugi (2000-2012). CAAltextos. Universidad de Jaén, Jaén. 2014*
- **SÁNCHEZ, A.; TUÑÓN, J.; MONTEJO, M.; PARRAS, D.J:** *Micro Raman spectroscopy (MRS) and energy dispersive x-ray microfluorescence (μ EDXRF) analysis of pigments in the Iberian cemetery of Tutugi (from of fourth to the third century BC, Galera, Granada, Spain). 2012.*
- **SÁNCHEZ, A.; TUÑÓN, J.A.; MONTEJO, M.; PARRAS, D.J:** *Micro-Raman spectroscopy on Iberian archaeological materials. Journal of Raman Spectroscopy.47. 2016.*
- **SÁNCHEZ, A.; PARRAS, D.J.; TUÑÓN, J.A.; MONTEJO, M.; RAMOS, N:** *Análisis de recubrimientos y pigmentos en la necrópolis ibérica de Tútugi (Galera, Granada). La necrópolis ibérica de Tútugi (2000-2012). 2014.*
- **SERRANO PEÑA J.L., COBA GONZÁLEZ B.E., RISQUEZ CUENCA, C., MONTILLA PÉREZ, S.:** *Prospección arqueológica superficial en el término municipal de Marmolejo (Jaén). 1988.*
- **RUIZ, A. Y MOLINOS, M.:** *Jaén, tierra iberica. 40 años de investigación y transferencia. Universidad de Jaén. 2015.*

- RUIZ, A.; MOLINOS, M.; PEREZ, M^aF.; MONTES, E. Y ORTUÑO, E.: *“El túmulo C de la Necrópolis de la Noria (Fuente de Piedra). La tumba de las dos mujeres”*. Catálogo de la exposición de La Dama, el Príncipe, el Héroe y la Diosa.” 2014.
- SÁNCHEZ, A.; PARRAS, D.J.; TUÑÓN, J.; RISQUEZ,C.; RODRIGUEZ, M.O.; MONTEJO, M.; RAMOS, N.; GARCÍA REYES, J.F.; MÁRQUEZ, F: *Physical-chemical analysis for the research and the vaorisation of the oppidum of Puente Tablas (Jaén, Spain)*. Science, Technology and Cultural Heritage, M.A. Rogerio-Candelera. 2014.
- SÁNCHEZ, A.; TUÑÓN, J.; MONTEJO, M.; PARRAS, D.J: *Análisis de pigmentos a partir de microscopía Raman sobre materiales arqueológicos de la cultura de los íberos en la Alta Andalucía*. Boletín del Grupo Andaluz de la Sociedad Española de Química Analítica. 2012.
- SÁNCHEZ, A.; PARRAS, D.; TUÑÓN, J.A. Y RAMOS, N.: *“Análisis de recubrimientos y pigmentos en la necrópolis ibérica de Tútugi (Galera, Granada)”* 2014.
- TOURNIÉ, A.; PRINSLOO, L.C; COLOMBAN, P.: *Raman classification of glass beads excavated on Mapungubwe hill, and k2, two archaeological sites in South Africa*. 2011.
- TUÑÓN, J.A.: *Análisis de pigmentos en cerámicas íberas mediante microespectroscopía Raman*. Universidad de Jaén. 2009.
- TUÑÓN, J.A. SÁNCHEZ, A.; PARRAS, D.J.; VANDENABEELE, P.; MONTEJO, M.; *Micro-Raman Spectroscopy on Iberian Archaeological materials*. 2016.