

CARACTERIZAÇÃO DE PEÇAS ARQUEOLÓGICAS DE FERRO DO PERÍODO COLONIAL ESPANHOL DESCOBERTAS NA AMÉRICA CENTRAL

CHARACTERIZATION OF ARCHEOLOGICAL PIECES OF IRON FROM THE COLONIAL SPANISH PERIOD DISCOVERED IN CENTRAL AMERICA

Alcides Muñoz¹, Carlos Ariel Samudio Pérez², José Domingos Ardisson³, Armando Yoshihaki Takeuchi⁴.

¹Universidade de Panamá, Rep. Panamá. E-mail: alcides.munozl@up.ac.pa

²Universidade de Passo Fundo, RS, Brasil. E-mail: samudio@upf.br

³Centro Nacional do Desenvolvimento da Energia Nuclear, MG, Brasil. E-mail: jdr@cdtn.br

⁴Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, Brasil. E-mail: takeuchi@cbpf.br

RESUMO

Neste trabalho são apresentados os resultados das análises, usando técnicas experimentais, de amostras de duas peças metálicas encontradas durante escavações arqueológicas na década de 1990, no sítio denominado “Panamá la Vieja”, na República do Panamá, América Central. Os resultados das análises metalográficas mostram que a microestrutura das peças é formada por uma mistura de fases, ferrita e cementita (perlita), não homogênea ao longo da superfície das peças. Os estudos por EDS, difração de raios-X e de espectroscopia Mössbauer de Fe⁵⁷, confirmam a afirmação de que as peças são formadas pela estrutura perlítica. A técnica de EDS também permitiu identificar a presença de outros elementos, além do Fe e C, e que provavelmente se encontram no interior das amostras por causa do processo de corrosão/oxidação pelo qual passaram as peças durante o período de tempo em que estiveram enterradas em solos que apresentam esses elementos químicos. Os resultados obtidos pelas técnicas de difração de raios-X e espectroscopia Mossbauer de Fe⁵⁷ permitiram confirmar a presença, tanto de ferrita, quanto de óxidos de ferro.

Palavras-chave: Panamá la Vieja, metais arqueológicos, arqueometalurgia, EDS, Espectroscopia Mössbauer.

ABSTRACT

This work shows the results of the analysis, using experimental techniques, of samples of two metallic pieces found during archaeological excavations in the 1990s, at the site called “Panamá la Vieja”, in the Republic of Panama, Central America. The results of the metallographic analysis convey that the microstructure of the parts is formed by a mixture of phases, ferrite, and cementite (perlite), which is not homogeneous along the surface of the parts. Studies by EDS, X-ray diffraction, and Mössbauer spectroscopy of Fe⁵⁷ confirm the claim that the pieces are formed by the pearlitic structure. The EDS technique also made it possible to identify the presence of other elements, in addition to Fe and C, which are likely to be found inside the samples because of the corrosion/oxidation process that the pieces underwent during the period in which they were buried in soils that have these chemical elements. The results obtained by X-ray diffraction and Mossbauer spectroscopy allowed us to confirm the presence of both ferrite and iron oxides.

Keywords: Panamá la Vieja, archaeological metals, archeometallurgy, EDS, Mössbauer spectroscopy.

1. INTRODUÇÃO

A caracterização de materiais usados para a fabricação de artefatos confeccionados por sociedades passadas permite conhecer um pouco sobre as atividades cotidianas e modos de vida dessa sociedade. As informações geradas por estudos metalúrgicos permitem identificar aspectos ligados à matéria-prima usada para a confecção assim como detalhes das técnicas de produção dos artefatos. Aspectos estes, diretamente relacionados à cultura, costumes e nível tecnológico da sociedade. Neste

sentido, o presente estudo visa caracterizar, usando diversas técnicas experimentais, amostras retiradas de dois artefatos metálicos encontrados durante escavações no sítio arqueológico de “Panamá La Vieja” (PLV), na República de Panamá, América Central. PLV é o nome com o qual se conhece aos vestígios arquitetônicos da primeira cidade espanhola estabelecida em 1519 nas margens americanas do oceano pacífico, no lugar hoje denominado de cidade do Panamá. Favorecida pela sua privilegiada localização geográfica, rapidamente viu-se convertida em um importante centro urbano portuário de transporte e comércio, nessa época. Por ela passou grande parte do ouro e da prata levada da América para Espanha e também, teve importante papel na organização de expedições realizadas no início do século XVI. Foi dessa cidade que saíram as expedições que culminaram na conquista do império Inca em 1532 pelos espanhóis, por exemplo.

A evidente prosperidade desta cidade atraiu o interesse dos piratas ao ponto de que em 1671 foi atacada, incendiada e quase destruída em sua totalidade e, em 1673 ela foi abandonada e nunca mais foi reconstruída. O local ainda mantém as suas ruas originais e o padrão de espaços abertos, e é hoje um parque público, onde as ruínas de uma catedral, igrejas, instalações de água, prefeitura e casas particulares continuam ainda preservadas (UNESCO, 2022). Depois de quase três séculos de abandono, o governo da República de Panamá começou, na década de 1970, a estabelecer leis que ditam medidas sobre custódia, conservação e administração do conjunto monumental histórico, e no ano de 2003 PLV obteve a declaração de Sítio Arqueológico da Humanidade por parte da UNESCO.

Desde 1995 esforços vem sendo realizados para documentar, preservar e divulgar a história deste conjunto monumental histórico. A tarefa é complexa e tem envolvido restauradores, arqueólogos, historiadores, conservadores, museólogos, entre outros [ROVIRA, 2001 e 2002]. A partir de então, se deu início a uma série de trabalhos de escavações com o objetivo de interpretar fenômenos histórico-sociais através da análise de materiais ali encontrados. Como resultados destas pesquisas foram encontrados materiais e restos de estruturas coloniais, assim como uma grande série de artefatos utilizados pelos colonizadores. Dentre estes está um conjunto numeroso de peças metálicas à base de cobre e de ferro que, embora devidamente catalogadas e agrupadas seguindo alguns critérios específicos, pouco se conhece sobre as suas propriedades internas (composição química, estrutura, etc.). Estas informações são relevantes, pois, podem fornecer orientações mais precisas sobre o tipo de tratamento necessário para a conservação das peças, bem como oferecem a oportunidade de avaliar a possível existência de padrões nas técnicas de fabricação das peças.

Ante o exposto, o intuito deste trabalho foi caracterizar a composição e as propriedades estruturais de amostras de duas peças metálicas retiradas durante escavações arqueológicas no sítio de “Panamá La Vieja” utilizando técnicas analíticas da ciência dos materiais. É esperado que estes resultados contribuam num melhor conhecimento das propriedades e características os artefatos pesquisados.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais estudados foram retirados de duas peças arqueológicas do período colonial espanhol (século XVII). A primeira peça (peça A) se assemelha a um facão (Figura 1.a), foi encontrada durante escavações realizadas em 1996 no sítio de PLV, enquanto que a segunda (peça B), descoberta em 1998, possui o formato de uma ferradura (Figura 1.b). A análise visual das peças mostra que as superfícies das mesmas apresentam um alto grau de degradação, provavelmente, provocada pela corrosão ou oxidação.

As amostras analisadas em este estudo formaram parte de dois pequenos fragmentos cortados das peças (um de cada), próximos às suas extremidades nos pontos indicados por uma seta nas Figuras 1.a e 1.b. O corte foi cuidadosamente feito com o auxílio de uma pequena serra refrigerada a água para não gerar tensões internas na estrutura. Uma relativamente grossa camada de material degradado foi removida da superfície dos fragmentos utilizando uma lima de diamante. Seguidamente cada fragmento

foi dividido em duas partes (duas amostras por peça). Uma das partes foi utilizada para estudos metalográficos, enquanto que a outra foi usada para a caracterização por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e também para obter pó para efetuar medidas por difração de raios-X e espectroscopia Mössbauer.

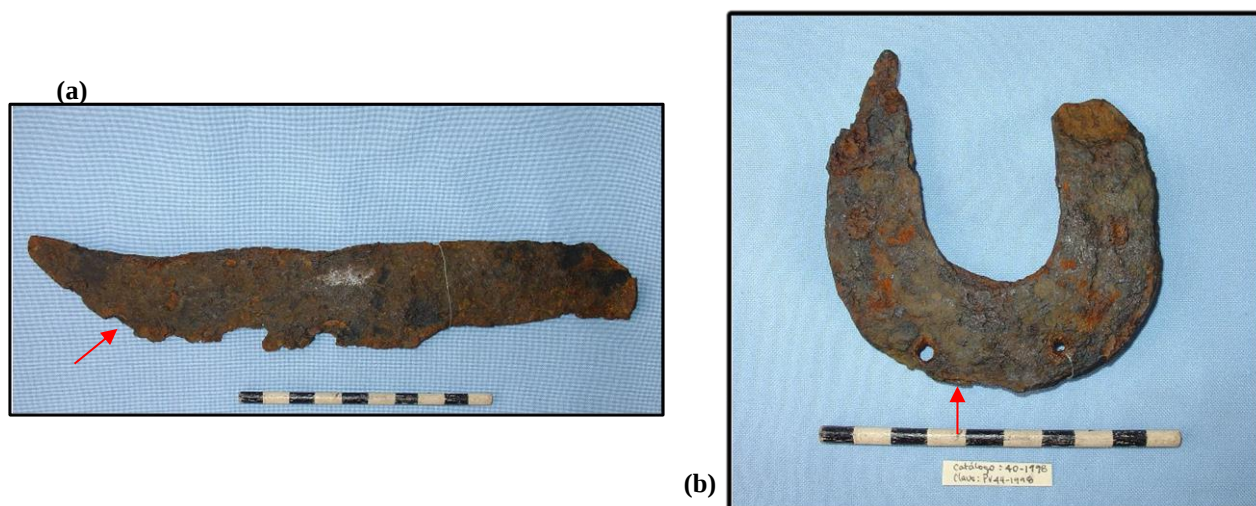


Figura 1 – Fotografia das peças arqueológicas estudadas: (a) fação (peça A), (b) ferradura (peça B). A seta em cada fotografia indica o lugar de onde foi retirado o material para este estudo.

A microestrutura das amostras foi caracterizada utilizando um microscópio óptico Neophot 21. Para isso cada amostra foi embutida em resina sintética, devidamente lixada, polida a espelho e posteriormente atacada quimicamente com uma solução de Nital ao 2%.

A análise de composição química foi efetuada utilizando a técnica de EDS, usando um microscópio eletrônico de varredura (MEV) Jeol JSM-840 A, o qual possui acoplado uma sonda EDS.

A caracterização estrutural foi efetuada por difração de raios-X com um difratômetro Philips PW1830/25, utilizando a radiação Cu- α .

As medidas de espectroscopia Mössbauer de ^{57}Fe foram realizados usando a geometria de transmissão, no modo de aceleração constante, com um espectrômetro convencional de 1024 canais e uma fonte de Co^{57} difundida numa matriz de Rh. A calibração do equipamento foi realizada usando uma folha de ferro metálico ($\alpha\text{-Fe}$). Os valores dos desvios isoméricos (δ) dos espectros foram dados em relação ao centro do espectro de calibração. As medidas foram feitas à temperatura do ambiente e a 77 K.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O exame metalográfico das amostras revela que em ambas as peças arqueológicas a microestrutura predominante consiste de uma matriz ferrítica ($\alpha\text{-Fe}$). Em alguns lugares observam-se precipitados, possivelmente, de carbonetos (cementita) nos contornos dos grãos (Figura 2 e 3), aparências estas características da perlita. Como pode ser observado nas micrografias os grãos de ferrita apresentam-se praticamente equiaxiados e os seus tamanhos, assim como a razão entre as concentrações dos precipitados e da ferrita variam de um ponto para outro da amostra. Este comportamento sugere que um maior tamanho de grão da ferrita está associado a uma diminuição da quantidade de precipitados nos contornos dos mesmos. A quantidade de precipitados parece atuar como um fator restritivo do tamanho de grão da ferrita. Este tipo de microestrutura pode ser um indicativo de que a peça passou por um

processo de conformação no qual foi aquecida por longos períodos de tempo ou ainda submetida a resfriamento rápido. Nas micrografias também podem ser observadas algumas rachaduras lineares que podem ter surgido, no interior do material, durante o processo de conformação da peça.

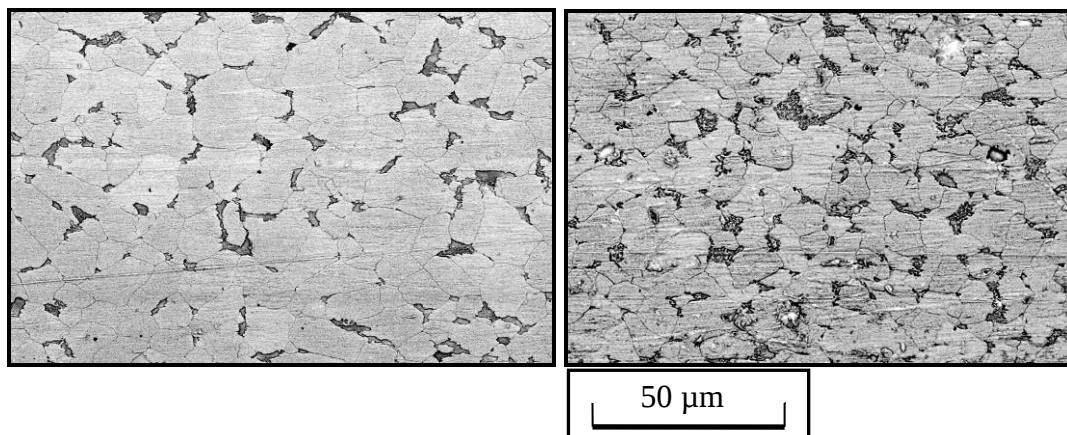


Figura 2. Micrografias características de dois pontos da superfície da amostra da peça A (facão). Ataque químico com Nital ao 2% e aumento de 500x.

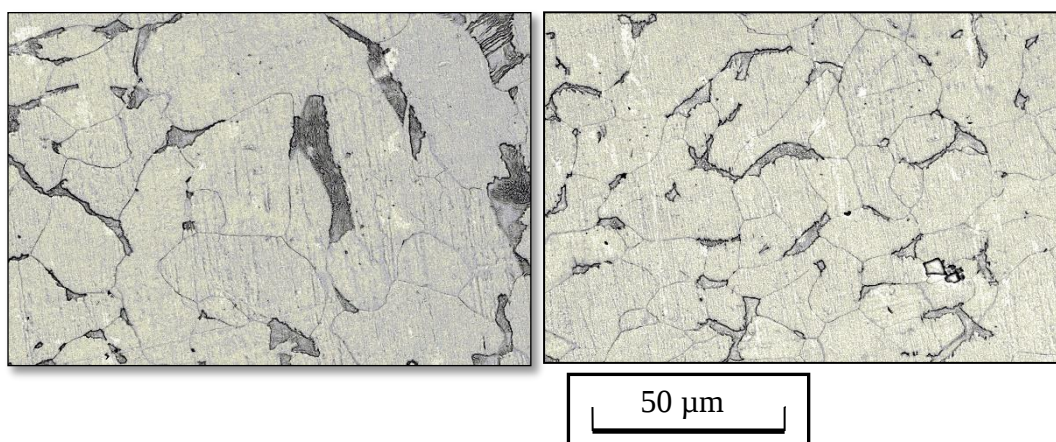


Figura 3. Micrografias características de dois pontos da superfície da amostra da peça B (ferradura). Ataque químico com Nital ao 2% e aumento de 500x.

Com o objetivo de obter informações qualitativas e quantitativas sobre os elementos químicos que compõem as peças arqueológicas estudadas, foram realizadas análises utilizando a técnica de EDS. A observação preliminar das superfícies das amostras usando o MEV, revela que grande parte da matriz metálica apresenta uma aparência uniforme, mas, existem irregularidades que aparentam ser inclusões com formas e dimensões que variam de um ponto para outro das superfícies, Figuras 4 e Figura 5.

As medidas de EDS realizadas em diferentes pontos das superfícies das amostras, nas regiões com aparência uniforme, revelam que a composição das peças estudadas é basicamente de Fe e C (Figuras 6.a e 7.a), constituintes estes da microestrutura da perlita, combinação da fase ferrita e da cementita. Os resultados indicam que a composição média, em peso, nos pontos analisados varia entorno de $93 \pm 1\%$ de Fe e $7 \pm 1\%$ de C e de 84% de Fe e de 16% de C, para as peças A e B, respectivamente. As medidas de EDS não detectaram nenhum outro elemento na composição das regiões das superfícies com aparência uniforme.

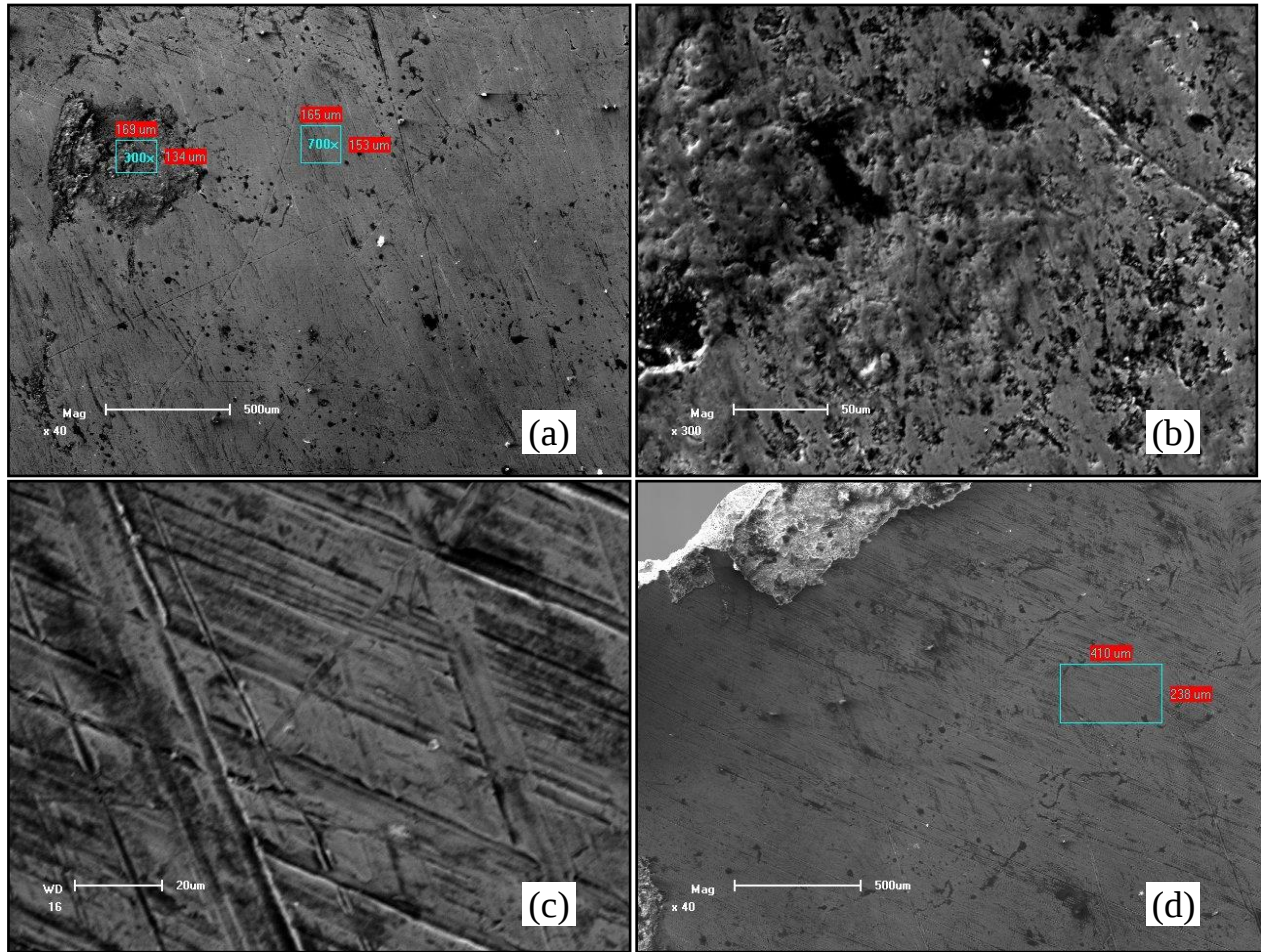


Figura 4. Imagem obtida no MEV da superfície da amostra da peça A: (a) com aumento de 40x; (b) seção com aparência irregular (marcada 300x em (a)); (c) seção com aparência uniforme (marcada com 700x em (a)); (d) imagem da superfície da amostra perto da borda.

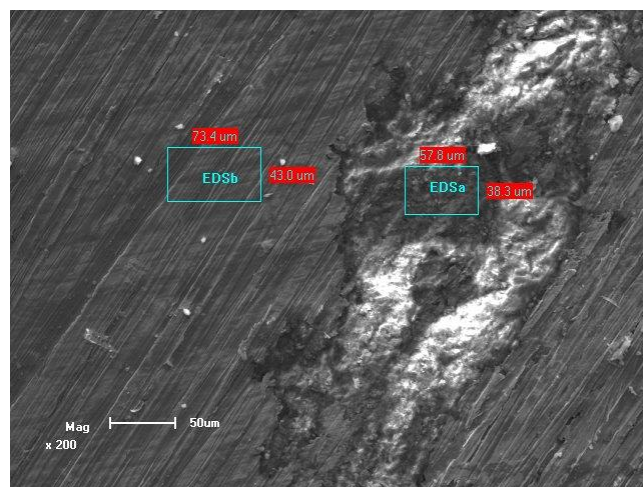


Figura 5. Imagem obtida no MEV da superfície da amostra da peça B. Na figura observam-se destacados os lugares onde foram efetuadas as análises de EDS.

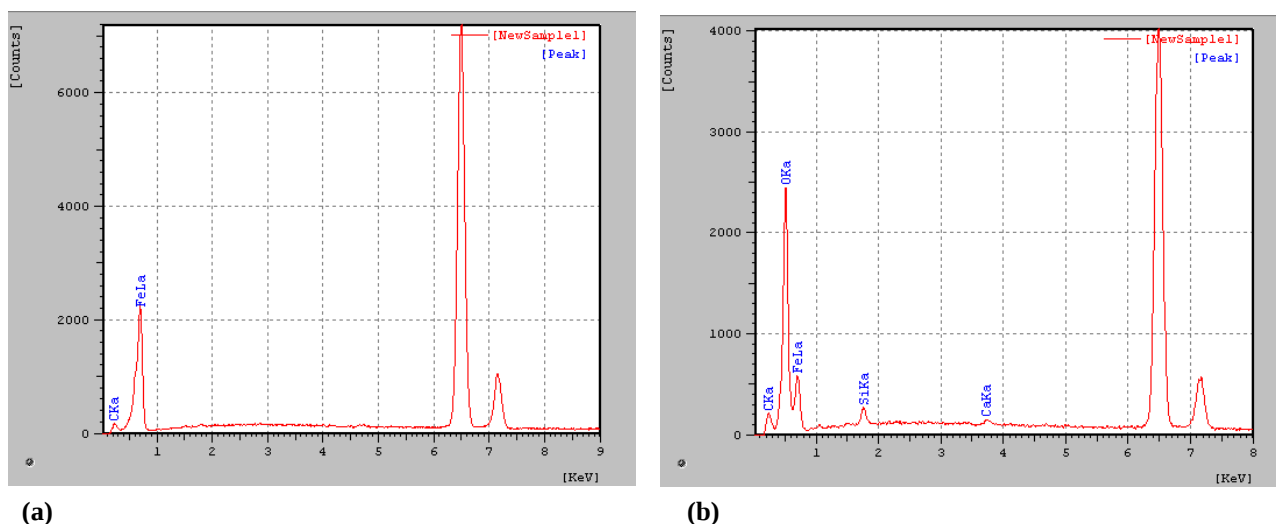


Figura 6. Espectro de EDS característico da superfície da amostra da peça A na região com aparência: a) regular (seção marcada com 700x na Figura 3); e, b) irregular (seção marcada com 300x na Figura 3).

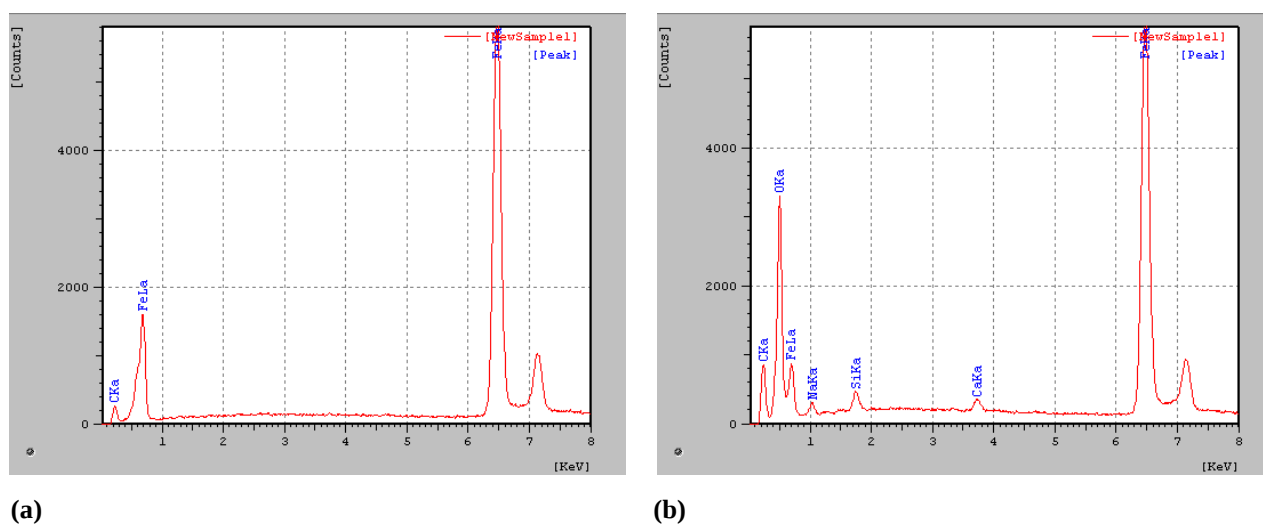


Figura 7. Espectro de EDS característico da superfície da amostra da peça B na região com aparência: a) regular (seção marcada com EDSb na Figura 5); e, b) irregular (seção marcada com EDSA na Figura 5).

Na sequência foram realizadas medidas de EDS, nas regiões de aparência irregular nas superfícies das amostras. Os resultados indicam um número maior de elementos que podem constituir os compostos aí encontrados. Na região identificada por “300x” na amostra da peça A, Figura 4.a, por exemplo, observa-se a presença de O, C, Fe, Si e Ca, Figura 6.b. Em outras inclusões (medidas de EDS não mostradas), observa-se, além dos elementos já citados, a presença de Na, e possivelmente Cl, em muito baixas proporções. A composição química dos compostos que preenchem as inclusões na amostra da peça B é similar à encontrada na amostra da peça A, ou seja, é baseada em O, C, Fe, Si e Ca e em alguns lugares Na (Figura 7.b). As concentrações destes elementos variam de ponto para ponto, em torno dos valores a seguir: de 29 a 33 % de O; de 9 a 16 % de C; de 50 a 55 % de Fe; de 1 a 2 % de Si; de 0,5 a 1 % de Ca e de 0 a 2% de Na.

A presença de elementos exógenos como O, Ca, e Na, nas inclusões, parece sugerir que o interior das amostras estudadas (matriz metálica) foi atingido, em partes, pelo processo de corrosão/oxidação

que aconteceu no período em que essas peças estiveram enterradas. Em princípio, a corrosão pode penetrar na matriz metálica de varias formas, entre elas, poderia se citar a penetração ao longo de contornos de grãos, inclusões de escória ou rachaduras provocadas durante o processo de conformação, por exemplo. Estas penetrações podem agir como caminhos para que espécies minerais dissolvidas na fase líquida do solo entrem no interior da matriz metálica (NEFF et al., 2005). Visto que a corrosão (e/ou oxidação) pode ter provocado alterações na forma e composição de algumas partes (regiões com aparência irregular) da matriz metálica da peça torna-se difícil avaliar se as inclusões observadas na superfície da amostra apareceram pela precipitação de escoria, por defeitos provocados durante a conformação da peça ou durante período em que ela esteve enterrada.

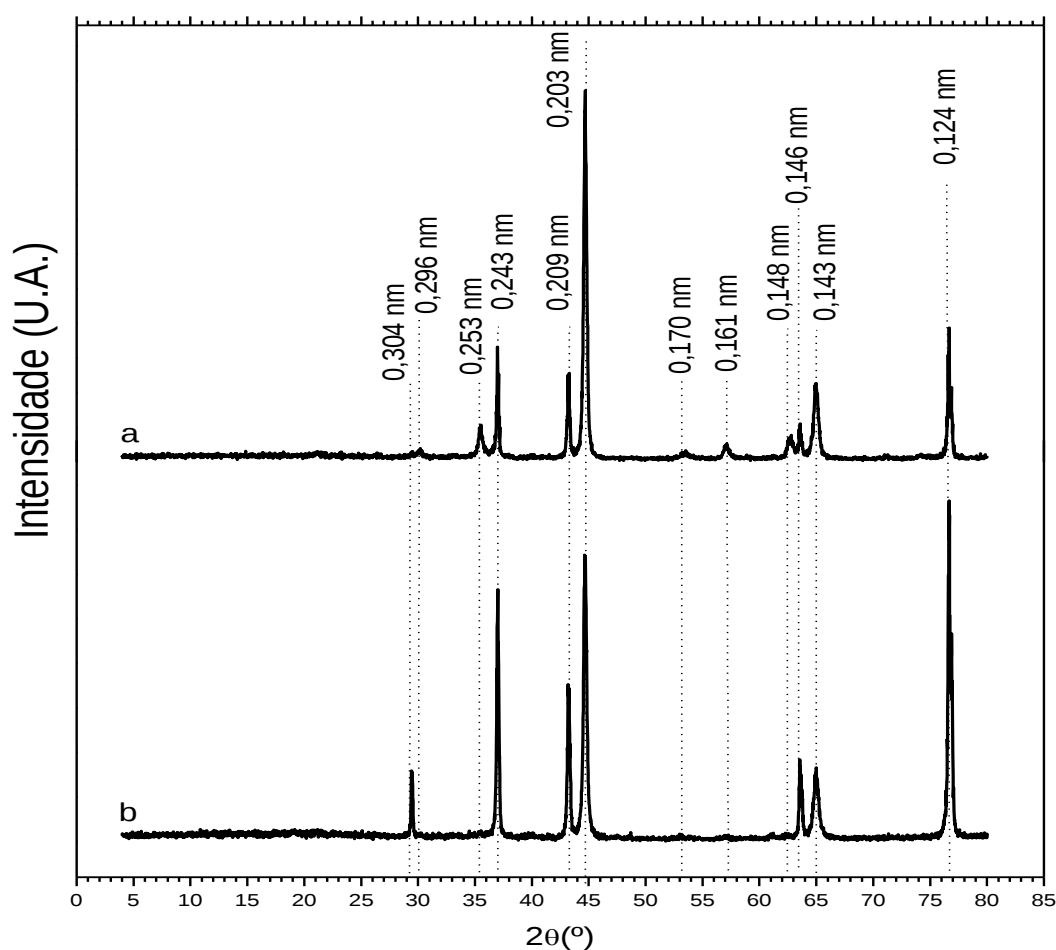


Figura 8. Difratomogramas de raios-X das amostras das peças arqueológicas (a) A e (b) B.

Com o intuito de obter maiores informações referentes às microestruturas presentes nas peças arqueológicas em estudo as amostras foram submetidas a análises de difração de raios-X. Como se observa na Figura 8, os difratogramas obtidos são formados por linhas bem definidas e de grande intensidade, representativas de estruturas bem cristalizadas, superpostas com outras de menor intensidade e alargadas. As linhas localizadas em $d = 0,203$ nm e $0,143$ nm, podem ser atribuídas a uma estrutura cúbica de corpo centrado (bcc) característica da ferrita (α -Fe). O parâmetro de rede determinado, $a = 0,286$ nm, coincide muito bem com o relatado na literatura para esta estrutura (WAGNER, et al. 2003). Em $d = 0,304$ nm observa-se um pico, bem definido na amostra da peça B e fraco na amostra da peça A, que sugere a presença de calcita (CaCO_3). Os picos menos intensos e alargados observados no difratograma da amostra da peça A, em $d = 0,296$ nm; $0,253$ nm; $0,170$ nm; $0,161$ e $0,148$ nm indicam a existência de óxido de Fe, magnetita (Fe_3O_4) e/ou maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). O

conjunto de linhas formado pelos picos em $d = 0,243$ nm, $0,209$ nm, $0,146$ nm e $0,124$ nm, embora não tenha sido bem indexado, parece sugerir a presença de um silicato ou meta-silicato, possivelmente, contendo óxidos de Ca e/ou Na na sua composição.

Os resultados das medidas de efeito Mössbauer de ^{57}Fe à temperatura ambiente e a 77 K são apresentados nas Figuras 9. Como é possível observar, os espectros de ambas as amostras são constituídos de duas frações magnéticas, uma caracterizada por um sexteto simétrico bem definido, e a outra por um sexteto mal definido e de linhas largadas aparentando uma distribuição de campos magnéticos. Como primeira tentativa de ajustar os espectros foram utilizados dois sextetos. Na Figura 9 observa-se que os resultados dos ajustes utilizando este modelo são bons e permitem extrair informações qualitativas e quantitativas.

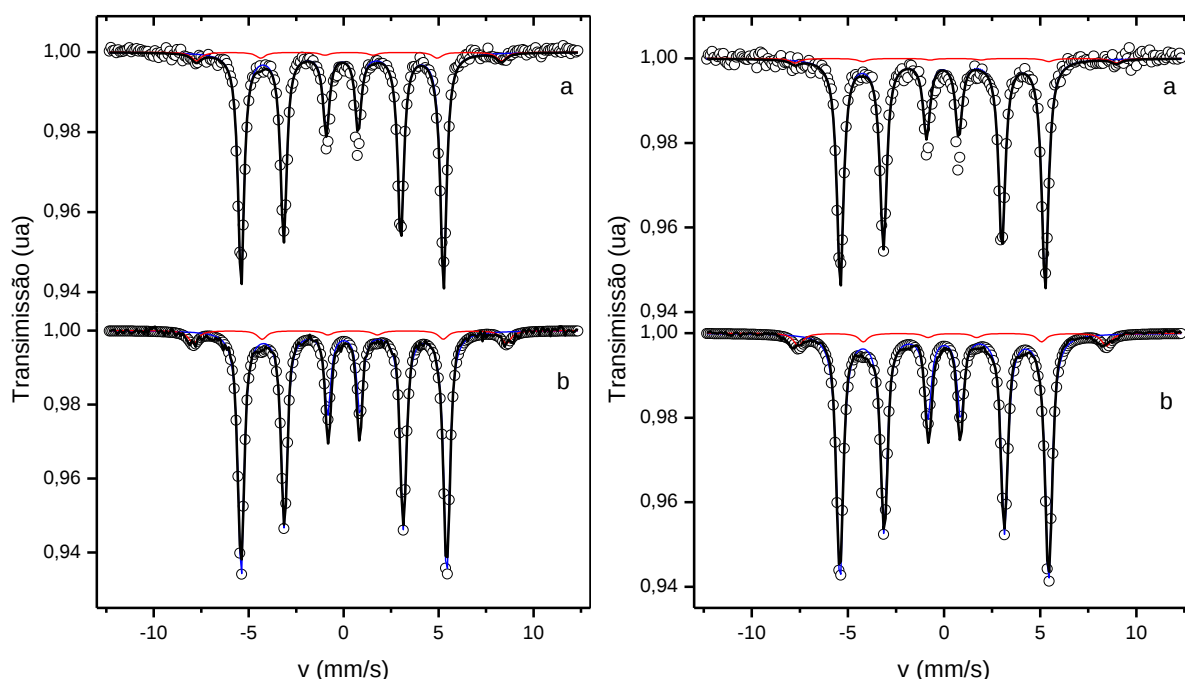


Figura 9. Espectros Mössbauer de ^{57}Fe das amostras das peças arqueológicas estudadas; peça A à esquerda e B à direita, obtidos à temperatura do ambiente (a) e a 77 K (b).

Tabela 1. Parâmetros Mössbauer obtidos dos ajustes dos espectros da amostra da peça A. Nesta: δ representa o deslocamento isomérico; ΔQ o desdobramento quadrupolar e B_{HF} o campo magnético hiperfino.

Temperatura	Compostos	$\delta \pm 0,05(\text{mm/s})$	$\Delta Q \pm 0,05(\text{mm/s})$	$B_{\text{HF}} \pm 0.7$ (T)	Área ± 1 (%)
Ambiente	$\alpha\text{-Fe}$	0.00	0.00	33.0	94
	Óxidos de Fe	0.37	0.01	49.8	6
77 K	$\alpha\text{-Fe}$	0.10	0,00	33.6	93
	Óxidos de Fe	0.49	-0.14	51.0	7

Tabela 2. Parâmetros Mössbauer obtidos dos ajustes dos espectros da amostra da Peça B. Nesta: δ representa o deslocamento isomérico; ΔQ o desdobramento quadrupolar e B_{HF} o campo magnético hiperfino.

Temperatura	Compostos	$\delta \pm 0,05(\text{mm/s})$	$\Delta Q \pm 0,05(\text{mm/s})$	$B_{\text{HF}} \pm 0.7$ (T)	Área ± 1 (%)
Ambiente	$\alpha\text{-Fe}$	0.00	0.00	33.0	94
	Óxidos de Fe	0.37	0.01	49.6	6
77 K	$\alpha\text{-Fe}$	0.10	0,00	33.6	94
	Óxidos de Fe	0.49	-0.14	51.8	6

Os parâmetros Mössbauer obtidos deste primeiro ajuste, Tabela 1 e 2, indicam características semelhantes em ambas as amostras. À temperatura ambiente, o campo magnético hiperfino (B_{hf}) associado ao primeiro sexteto tem o valor característico do α -Fe ($B_{hf} = 33$ T), componente da matriz ferrítica das peças. A área relativa associada a este sexteto é aproximadamente de 95 % em ambas as amostras o que indica que a maior parte do Fe encontra-se formando a matriz ferrítica das amostras. Para o segundo sexteto, observa-se um B_{hf} , médio de 49,7 T, um desdobramento quadrupolar (ΔQ) praticamente nulo e um deslocamento isomérico (δ) de 0,37 mm/s. Estes valores estão muito próximos dos citados na literatura para o óxido de Fe maghemita ($B_{hf} = 49,9$ T; $\delta = 0,32$ mm/s; $\Delta Q = 0,02$ mm/s) (NOVAKOVA et al. 1997).

Os espectros adquiridos a 77 K são similares aos observados à temperatura ambiente. Para o primeiro sexteto o ajuste confirma um $B_{hf} = 33,6$ T associado ao α -Fe da ferrita. A área relativa deste sexteto apresenta uma diminuição de aproximadamente 1% em ambas as amostras, valor este que pode ser considerado dentro do erro experimental, mas não permite descartar a existência de compostos na forma de nanopartículas. Para o segundo sexteto, observam-se a 77 K, Tabela 1 e 2, valores dos parâmetros Mössbauer muito próximos aos citados na literatura para o óxido de ferro maghemita. Estes resultados concordam muito bem com os resultados da análise das amostras via difração de raios-X. Porém, não é possível descartar a possível presença de magnetita nas amostras, pois quando esta se encontra mal cristalizada ou apresentando substituição catiônica seu espectro Mössbauer é bem próximo do apresentado pela maghemita.

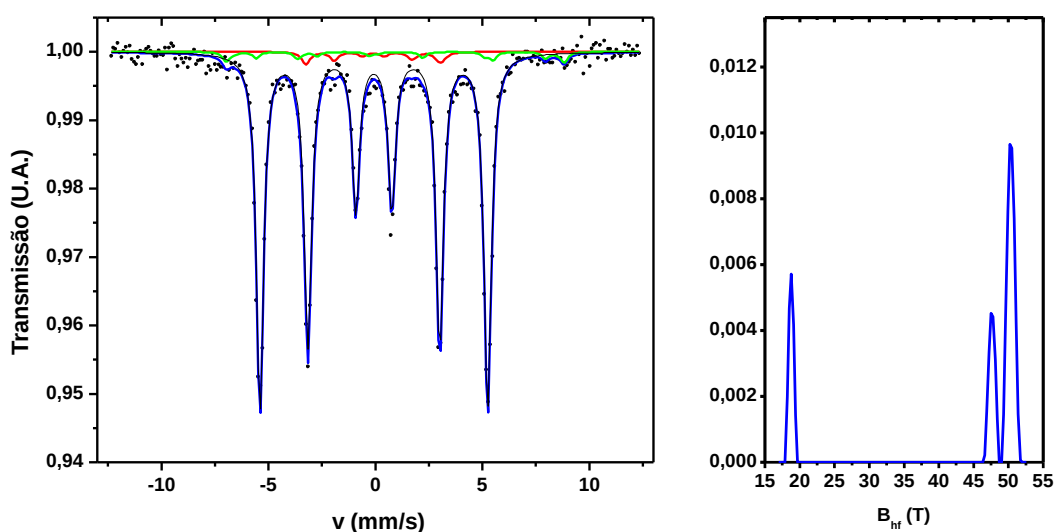


Figura 10. Espectro Mössbauer da amostra da peça A, adquirido a temperatura ambiente (esquerda). À direita é mostrada a distribuição de probabilidades resultado do ajuste (b).

Como segunda aproximação para análise dos espectros Mössbauer, os mesmos foram ajustados utilizando um sexteto superposto com uma distribuição de campos hiperfinos. O resultado deste tipo de ajuste para o espectro obtido à temperatura ambiente usando a amostra da peça A, é mostrado na Figura 10. Como é de se esperar as características do sexteto indicam um $B_{hf} = 33$ T, associado à componente ferrítica da amostra. Já o ajuste da segunda componente magnética utilizando a distribuição de campos hiperfinos apresenta um histograma que tem um pico na região de campo baixo, com valor médio de 18,8 T, e dois picos na região de campos altos, com valores médios de B_{hf} iguais a 48,0 T e 50,2 T, respectivamente. Considerando que, a cementita (Fe_3C) é um composto ferromagnético que apresenta, à temperatura do ambiente um $B_{hf} = 20,7$ T (Bala et al., 2008) é possível inferir que o campo de 18,8 T observado no histograma do espectro indica a presença deste composto na amostra, numa proporção,

aproximada, de 3%. Por outro lado, os valores dos campos altos, 48,0 T e 50,0 T, estão bem próximos dos citados na literatura para os óxidos de Fe magnetita ($B_{hf} = 49,2$ e $46,1$ T) e maghemita ($B_{hf} = 50$ T). Estes resultados concordam muito bem com as informações retiradas dos difratogramas de raios-x, que sugerem a presença destes óxidos na amostra. Porém, não é possível descartar a possível presença de hematita ($B_{hf} = 51,8$ T, WAGNER et al., 2004) nas amostras, pois quando este óxido apresenta-se num estado de baixa cristalinidade, com distribuição de tamanho de partículas ou apresentando substituição catiônica seu campo magnético hiperfino pode sofrer uma forte redução.

4. CONCLUSÃO

Os resultados das análises experimentais das amostras retiradas de dois peças metálicas encontrados durante escavações, na década de 1990, no sítio arqueológico de PLV na República de Panamá, permitem inferir que essas peças são basicamente constituídas por ferro forjado: combinação de matriz de ferrítica com precipitados de carbonetos (cementita) nos contornos dos grãos (perlita). Este fato é corroborado, tanto pela análise da composição química (EDS) quanto pela análise de difração de raios-X.

A distribuição de tamanhos de grão de ferrita, assim como a distribuição não homogênea de precipitados nos contornos dos grãos, que varia de um ponto para outro da superfície das amostras, parecem indicar que a peça foi conformada mantendo-a quente por longos períodos de tempo.

Os resultados das medidas de EDS também mostram que há presença de elementos como O, Si, Ca, e Na, nas inclusões observadas nas superfícies das amostras. A presença destes elementos químicos pode indicar que o interior das peças arqueológicas estudadas (matriz metálica) foi atingido, em partes, pelo processo de corrosão/oxidação que aconteceu no período em que essas peças estiveram enterradas. De fato, a presença de Si, Ca e Na pode estar associada às características do sítio arqueológico que se encontra nas margens do oceano pacífico e por tanto há presença destes componentes químicos na areia, na água do mar e em resíduos de pesca (como conchas, por exemplo).

6. REFERÊNCIAS

BALA, P., KRAWCZYKA, J., HANCB, A., The Mössbauer Spectroscopy Studies of ϵ to Cementite Carbides Transformation during Isothermal Heating from As-Quenched State of High Carbon Tool Steel. Acta Physica Polonica A, vol. 114 (2008) 1641-1650

NEFF, D., DILLMANN, P., BELLOT-GURLET, L., BERANGER, G. Corrosion of iron archaeological artefacts in soil: characterisation of the corrosion system. Corrosion Science 47 (2005) 515–535

NOVAKOVA, A.A., GENDLERJ, T. S., MANYUROVA ,N. D., TURISHCHEVAS, R. A. A Mössbauer spectroscopy study of the corrosion products formed at an iron surface in soil. Corrosion Science 39 (1997) 1585–1594.

ROVIRA, B, Arqueología de Panamá La Vieja, agosto 2001, p.1-11.

ROVIRA, B. El Proyecto Arqueológico Panamá La Vieja. Agosto de 2002, pp. 1-18

UNESCO, Archaeological Site of Panamá Viejo and Historic District of Panamá. Disponível em: <<http://whc.unesco.org/en/list/790>> Acesso em: 10 janeiro de 2022.

WAGNER, F.E. and KYEK, A. Mössbauer Spectroscopy in South American Archaeology. *Hyperfine Interactions*, 154, (2004) 5-33.

WAGNER, F.E., WAGNER, U., 2004. Mössbauer spectra of clays and ceramics. *Hyperfine Interactions*. 154 (2004) 35–82.

ZISE, W., CHUNCHUN, X., XIA, C. BEN, X. The morphology, phase composition and effect of corrosion product on simulated archaeological iron. *Chin. J. Chrm. Eng.*, 15(3) (2007) 433-438