

CONSIDERACIONES SOBRE LA METALURGIA
DEL COBRE Y DEL HIERRO EN EPOCA ROMANA
EN LA PROVINCIA DE HUELVA, CON ESPECIAL
REFERENCIA A LAS MINAS DE RIO TINTO

Mark A. Hunt Ortiz

INTRODUCCION

Sólo en Río Tinto, el volumen total de escorias pertenecientes a épocas pre-romana y romana se estimó en el año 1924 en unos 16 millones de toneladas; de éstas, alrededor de 1 millón se consideraron de cobre, el resto provendría de la fundición de plata (Salkied 1970, 89).

Recientes investigaciones han reducido el volumen de escorias en Río Tinto a 6 millones de toneladas (Rothenberg y García, 1986, 3-5), por lo que convendría reducir la cantidad de escorias de cobre en una proporción similar, aproximadamente 300.000 toneladas. En las minas de Río Tinto, los restos metalúrgicos de fundición de cobre más antiguos son del siglo I d.C., perteneciendo también a época imperial los estratos de escorias de hierro de la sección estratigráfica de Corta del Lago.

Mientras la cantidad de escorias de cobre es considerable, la de hierro es escasa y sería el resultado de la fabricación de las herramientas y otros útiles de uso diario en las minas (Blanco y Rothenberg, 1981, 107).

Se ha tenido la oportunidad de estudiar las muestras con interés metalúrgico, depositadas en el Museo Británico, procedentes de más de 50 yacimientos de la provincia de Huelva, recogidas durante la realización del Proyecto Arqueo-Metalúrgico de Huelva. Aunque muchas de estas muestras habían sido previamente analizadas y los resultados publicados (Blanco y Rothenberg, 1981), todas han vuelto a ser examinadas y, en los casos considerados oportunos, reanalizadas por medio de Fluorescencia de rayos X.

La intención de este trabajo es dar una visión del estado actual de las investigaciones en torno a la metalurgia del cobre y del hierro en el período y área citadas. Con ello se pretende sentar algo de base desde donde iniciar futuros trabajos.

MINERALES DE COBRE Y DE HIERRO

Al ser los depósitos minerales de esta provincia fundamentalmente de sulfuros masivos, es claro que el mineral más abundante es la calcopirita — CuFeS_2 —. Algunos autores como Salkied y Martín (Blanco y Rothenberg, 1981, 181 nota 233) sostienen que las calcopiritas eran tratadas en época romana. Sin embargo, hay otros autores que dudan que fueran tratadas basándose en la falta de evidencias, afirmando que en las minas de la provincia de Huelva la minería en época romana se concentraba en la extracción de los minerales oxidados que se encontraban en las zonas de enriquecimiento secundario, altos en cobre, principalmente calcocita — Cu_2S — (Blanco y Rothenberg, 1981, 174).

La calcocita es el componente principal de las no infrecuentes bolsas de “negrillos” de las minas de Huelva, siendo catalogada como fácil de fundir (Pinedo, 1963, 70).

También la tetrahedrita o “cobre gris” — $(\text{CuFe})_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ — ha sido extraída en algunas minas de la región. Su fundición en época romana ha sido sugerida por Blanco y Rothenberg (1981, 177 nota 55). Ocasionalmente vetas de este mineral se han laboreado con altos contenidos en cobalto y plata, como es el caso de Guadalcanal, en la provincia de Sevilla (Pinedo, 1963, 68).

La tetrahedrita tiene un contenido de cobre que varía entre el 15 y el 48 por ciento; el mercurio puede estar presente en proporciones de hasta el 18 por ciento (Rubio, 1942, 218). Posiblemente los indicios de mercurio que se encontraron en relación con labores antiguas en el criadero del Sur de Tharsis (Pinedo 163, 215) sean producto de la fundición de tetrahedrita o incluso de la fundición del gossan en el que “cantidades significativas de mercurio” han sido detectadas (García et al. 1985, 8). En cualquier caso, el “cobre gris” era considerado como mineral muy raro en la zona minera de Río Tinto (Jenkin, 1902, 1).

Aun hay más tipos de minerales de cobre; de hecho, en 1888 hasta 10 categorías distintas fueron catalogadas, entre ellas las llamadas vitriolas, es decir, las estalactitas formadas en las galerías de las minas, conteniendo entre el 4 y el 12 % de cobre, usadas en el siglo XIX d.C. para hacer vitriolo (Salkied, 1987, 26, 29).

Respecto a los posibles minerales de hierro usados, parece que el gossan es el único que puede explicar la existencia de las mencionadas escorias de hierro. Los gossans son el resultado de la oxidación de las masas de sulfuros masivos, estando constituidos por una mezcla residual de hematita y arcillas goetíticas (mezcla de óxidos de hierro hidratados e hidróxidos de hierro), que ha sido lixiviada de todo o casi todo su contenido de cobre, zinc y azufre original. Por otra parte, estos gossans han sido enriquecidos en algunos elementos, como el arsénico (Pryor et al. 1972, A-145). Según Williams (1934, 631-634) hay dos tipos de gossan: el que está situado en su lugar original de formación —encima de los depósitos de sulfuros— y el que llamamos de pantano, también conocido como sedimentario, por ser el resultado de la erosión, transporte y deposición en lugares distintos al de origen. Este gossan transportado tiene su mayor representante en el depósito de Mesa de los Pinos, en Río Tinto, conteniendo una menor proporción de arsénico y mayor de sílice (Figura 1).

FIG. 1. Análisis de los gossan de Río Tinto (Según Salkied, 1987)

%	Gossan	Gossan Sedimentario
Fe	54.11	54.51
Si	6.0	12.5
As	0.74	0.15
P	0.02	0.07
S	0.58	0.30

METALURGIA DEL COBRE

Varios métodos metalúrgicos han sido considerados como practicados en época romana.

Salkield (1982, 147; 1984, 45; 1970, 86) afirma que cuando se fundían calcopiritas o incluso calcocita, en época romana, siempre se producía una mata de cobre, aun después de haber sido sometidas varias veces a tostación. Si el mineral de cobre era argentífero, se añadía plomo durante la producción de la mata.

Bachmann (1980, 6), teniendo en cuenta "los contenidos de mata en las escorias de cobre", también propuso la fundición de sulfuros previamente tostados para producir una mata. También Carlyle es partidario de la utilización en época romana de este proceso (Agrícola 1950, nota en pág. 405).

Por otro lado, Blanco y Rotenberg (1981, 175) piensan que incluso en el improbable caso de que los romanos beneficiaran las calcopiritas, estos minerales serían calcinados a muerte antes de ser fundidos. Esto implicaría la no producción de mata.

El proceso de fundición de mata es esencialmente un método térmico de concentración de sulfuros como calcopiritas o calcocita (Bailey, 1960, 220), por el que se produce una mezcla heterogénea de sulfuros metálicos en la que los elementos que se incluyen son aquellos con mayor afinidad por el azufre (Hofman, 1913, 884). Este proceso es usado normalmente para concentrar el cobre, tomando ventaja, una vez que la mata está formada, del hecho de que el hierro y el azufre tienen mayor afinidad por el oxígeno que el cobre (Rubio, 1942, 219).

La mata tiene un peso específico de 5 gr./cm³ y, al ser éste más cercano al de la escoria, no se separa tan limpiamente de ella como el metal (Tylecote, 1976, 30). La mata es inmiscible tanto en la fase de la escoria como en la del metal (Gilchrist, 1980, 156); es frágil, con lustre brillante y amplia variedad de colores, aunque normalmente tiende a ser similar a la escoria (Tylecote, 1987, 201).

Otro tipo de proceso ha sido sugerido para la producción de cobre en Río Tinto: la hidrometalurgia. Este proceso consiste básicamente en el empleo de soluciones minerales, formadas naturalmente, o bien producidas por métodos artificiales (Tylecote, 1987, 64). El método artificial consistiría en la lixiviación de los minerales sulfurosos y en

la concentración de la solución de sulfatos de cobre conseguida por calor —natural o artificial—, para producir la cristalización de este sulfato, que sería impuro y contendría, además de cobre, hierro, sodio, magnesio y otros elementos (Koucky y Steinberg, 1982, 149, 167) (Figura 2).

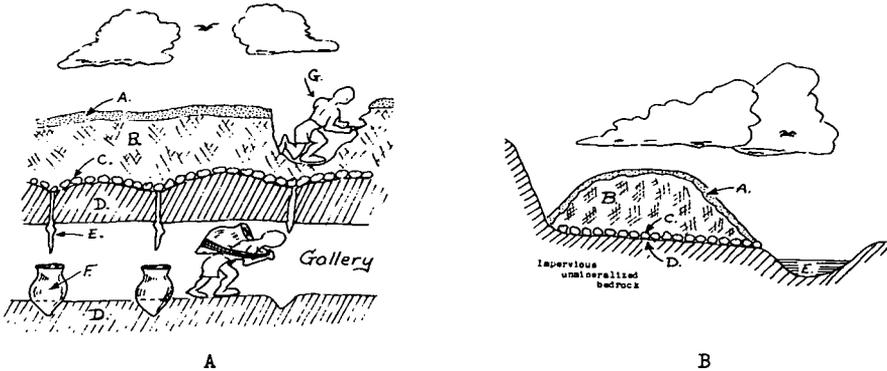


FIG. 2. Métodos artificiales de producción de sulfatos de cobre.
(según Koucky y Steinberg, 1982, 168).

El método natural requiere la recogida de los sulfatos, disueltos naturalmente, de las galerías de las minas o de “fuentes naturales”, como ocurría en época árabe en la región de Niebla (Imamuddin, 1963, 168).

Estas soluciones naturales serían posteriormente concentradas de la misma manera que las artificiales.

Los sulfatos cristalizados serían fundidos con fundente de sílice para producir el silicato de hierro común y cobre (Tylecote, 1987, 65).

Pero para recuperar el cobre de la solución hay otro método que no requiere el uso de pirotecnología; éste es la precipitación del cobre de la solución por medio de un metal menos noble, normalmente hierro.

Si se sumerge hierro metálico en una solución de sulfatos de cobre, se precipitará cobre metálico y se producirá un sulfato de hierro soluble: $Fe SO_4$ (Rostoker y Shen, 1984, 13).

El proceso de recogida de los sulfatos de cobre en solución y el de su concentración por cristalización es descrito por varios autores clásicos, como Dioscórides (V, 76), Plinio y Galeno. La descripción de estos dos últimos autores es especialmente interesante:

“El vitriolo... es hecho en España de pozos de ese tipo de agua. Ese agua es hervida con una cantidad igual de agua pura, y es llevado a tanques de agua. A lo largo de esos tanques se fijan maderos, de los que cuelgan cuerdas tensadas por pequeñas piedras. En esas cuerdas se adhiere el «jugo» en gotas de una apariencia vítrea, recordando de alguna manera un racimo de uvas. Es de un color azul, de lustre brillante y muy parecido al vidrio”.

Plinio (XXXIV, 32)

“...El agua filtrándose por la porosa montaña gota a gota es recogida durante día y noche en ánforas. Esclavos lo llevan fuera y lo echan en recipientes cuadrados situados en la entrada de la cueva, donde después de algunos días se ha espesado y formado el «chalcantros»”.

Galeno (Walsh, 1929, 104) (Fig. 2).

Por otra parte, el uso del hierro para la precipitación del cobre no parece probable; no hay evidencias arqueológicas ni tampoco referencias literarias. De hecho, parece que este proceso es descubierto en el siglo XII d.C. en China (Rostoker y Shen, 1984, 13).

METALURGIA DEL HIERRO

El hierro es difícil de reducir y necesita unas condiciones mucho más reductoras que, por ejemplo, el cobre. Afortunadamente, el hierro puede ser reducido de sus óxidos a unos 800° C, temperatura considerablemente más baja que su punto de fusión, que es de 1.535° C. Al producirse el hierro en estado sólido es la escoria la que tiene que estar lo suficientemente fluida para separarse del metal. La temperatura a la que ésto es posible está en torno a los 1.150° C.

El producto de la fundición era un hierro dulce bastante puro, del que no toda la escoria se había separado en el horno, por lo que había que martillararlo para expulsar la escoria mientras continuaba fluida. Este sería el procedimiento empleado en época romana (Healy, 1978, 183-184).

Teniendo en cuenta la tecnología metalúrgica de época romana y la composición del gossan (que sería el mineral de hierro fundido), se puede hacer una serie de consideraciones: el gossan contiene proporciones de arsénico que en algunos casos están en torno al 1 % y, en el proceso de fundición, el arsénico sería reducido y pasaría a la fase metálica del hierro (Tylecote, 1987, 52).

Hierro dulce con alto contenido en arsénico ha sido detectado en el Atica, en el área de Laurion, y ha sido considerado como procedente de la fundición de gossan para la fabricación de instrumentos mineros y metalúrgicos (Tylecote et al., 1985, 1). También en yacimientos de época Hallstática de Polonia han sido encontrados hierros altos en arsénico, producto, según Piaskowski (1982, 238-239), de la fundición de minerales de hierro junto con otros minerales complejos altos en níquel, cobalto y arsénico. La intención en estos casos sería la de conseguir unos hierros altos en níquel.

Asímismo, algunos artefactos de hierro de época de las migraciones y de época medieval han resultado ser arsenicales (Tylecote, 1976, 68).

El efecto del arsénico en el hierro es el de endurecer (Tylecote y Gilmour, 1986, 9) y además parece que previene la oxidación (Percy, 1864, 79).

CONCLUSIONES

Parece que es claro que en los yacimientos metalúrgicos donde el procedimiento de la mata se ha usado para recuperar el cobre de sus minerales, los restos relacionados con este método son muy abundantes, tanto como inclusiones en la escoria como libre de ella. Este es el caso de la región de Mitterberg en Alemania, donde los depósitos de minerales son totalmente sulfurosos, sin zonas de enriquecimiento secundario (Tylecote, 1976, 29-30).

Sobre Río Tinto y Huelva en general, después del examen meticoloso de las muestras de más de 50 yacimientos, se puede concluir que, como en Chipre (Koucky y Steinberg, 1982, 165), no se ha encontrado ni una sola muestra de mata como fase distinguible. La única muestra que parecía serlo procedía del yacimiento 55 D, Cueva de la Mora (Blanco y Rothenberg, 1981, 136-137).

La muestra consistía en un trozo de escoria con una inclusión negruzca, su signatura era HP130 (A) y fue encontrada con cerámica de los siglos I d.C. y IV-V d.C. Fue analizada por F.R.X. dando unos contenidos de azufre altos. Posteriormente, fue estudiada por S.E.M., distinguiéndose en la inclusión una zona de estructura circular y otra de estructura laminar (Lámina XVII), con composiciones similares (Figura 3).

FIG. 3. Análisis de las microestructuras de la inclusión en escoria HP130(A).

%	Laminar	Circular
Cu	82.7	88.9
Zn	3.5	1.10
S	12.3	11.50
Fe	0.25	0.50
Cl	0.20	0.25

Por los análisis cuantitativos, esta claro que el contenido de hierro no es de una mata, que suele ser mezcla de sulfuros de cobre y de hierro. Probablemente sea la inclusión material vegetal calcinado, pero impregnado de sales de cobre, principalmente brocantita — $\text{Cu}_4\text{So}_4(\text{OH})_6$ —, que ha sido identificada por medio de difracción de rayos X. Brocantita es un sulfato soluble de cobre que se encuentra comunmente en las zonas oxidadas de los depósitos de sulfuros masivos (Rostoker y Shen, 1984, 12).

En base a los datos expuestos y teniendo en cuenta el hecho de que trazas de mata en la escoria no implica necesariamente que los sulfuros fueran fundidos (Koucky y Steinberg, 1982, 153) y que la falta de mata no excluye la fundición de minerales sulfurosos ya que éstos podrían previamente haber sido calcinados a muerte (Tylecote, 1987, 114), se plantearan hipotéticamente los procesos que pudieron ser seguidos para la metalurgia del cobre.

Lo primero que cabe afirmar es que el proceso de concentración del cobre por medio de la formación de mata no era practicado en época romana en la provincia de Huelva. La fundición de minerales de cobre oxidados, como los encontrados en Cerro Salomón, Río Tinto (Salkied, 1970, 85), sería realizada pero seguramente la mayoría del mineral fundido serían sulfuros calcinados, como calcocita y otros minerales enriquecidos, con una ley de cobre mucho mas alta que las piritas.

En algunas muestras de escorias de Río Tinto y de otros yacimientos se aprecian cantidades detectables de cinc, elemento que se suele concentrar en las zonas de enriquecimiento secundario. Ocasionalmente, minerales de cobre arsenicales pudieron haber sido fundidos para producir un speiss rico en cobre, como el encontrado entre las escorias romanas de cobre en Río Tinto (Salkied, 1970, 88).

No hay ningún tipo de indicio que nos permita hablar de lixiviación artificial ni de cementación de cobre por medio del hierro; en cambio, parece no haber objeción para aceptar la posibilidad de que se fundiera el vitriolo solidificado, posiblemente procedentes de las galerías y cuevas de las minas. Recientemente ha sido sugerida la existencia en Río Tinto de pilones usados en procesos hidrometalúrgicos (Pérez, 1986, 139) pero parece que es necesaria más investigación antes de considerarlos como tales definitivamente.

Es muy probable que varios tipos de minerales de cobre fueran mezclados como carga de los hornos: sulfuros calcinados, "vitriolas", sulfatos cristalizados, carbonatos y óxidos de superficie, etc. Esto fue práctica habitual en algunas minas durante los siglos XIX y XX d.C. (Pinedo, 1963, 623; Salkied, 1987, 35).

Respecto al hierro, hay que señalar que a pesar de ser el metal mas abundante en las minas de época romana, ha sido el menos estudiado hasta el momento. Numerosas herramientas de minero han aparecido y se conservan tanto en colecciones privadas como publicas de la provincia de Huelva. El estudio tipológico de estos útiles no parece facil debido a la sorprendentemente larga perduración de formas. Sin embargo, es seguro que el estudio de composición y el metalográfico darán una información que permitirá, en base a diferencias tecnológicas, establecer criterios cronológicos fiables.

El gossan sería el mineral de hierro fundido en época romana en las minas de Río Tinto y seguramente en otras muchas minas de la región. El producto de la fundición sería un hierro dulce con alta pro-

porción de arsénico, c. 1 %, que le daría dureza y resistencia a la corrosión. También tendría el hierro inclusiones de escoria. Se ha tenido la oportunidad de ver varios hierros encontrados en galerías romanas, llamando la atención la estructura fibrosa que presentan, a simple vista, algunos de ellos. Este tipo de estructura, que se asemeja a la de algunas maderas, es característica del hierro dulce (Gale, 1981, 3), aunque no es frecuente que sea visible si no es con ayuda de secciones.

BIBLIOGRAFIA

- AGICOLA, G. (1950): *De Re Metallica*. Traducido por H.C. y L.H. Hoover. Nueva York, Dover.
- BACHMANN, H.G. (1980): *The Rio Tinto enigma, some notes*. Sin publicar. Museo Británico.
- BAILEY, A.R. (1960): *A text-book of metallurgy*. Londres, MacMillan.
- BLANCO, A. y ROTHENBERG, B. (1981): *Exploración Arqueometalúrgica de Huelva*. Barcelona, Labor.
- DIOSCORIDES. *De Materia Medica*.
- GALE, W.K. (1981): *Ironworking*. Shire Album, n.º 64.
- GARCIA, F., BEDIA, J., GARCIA-MAGARIÑO, M. y SIDES, E. (1985): *A new look at gold and silver in the Rio Tinto Gossans*. Comunicación para la Group Exploration Conference, Los Angeles. Sin publicar.
- GILCHRIST, J.D. (1980): *Extraction Metallurgy*. Pergamon Press.
- HEALY, J.F. (1978): *Mining and Metallurgy in the Greek and Roman world*. Londres, Thames & Hudson.
- HOFMAN, H.O. (1913): *General Metallurgy*. Londres, McGraw-Hill.
- IMAMUDDIN, S.M. (1963): *The economic history of Spain-711 to 1031 A.D.* Dacca, Asiatic Society of Pakistan.
- JENKIN, W.A. (1902): *A short inquiry into the origin of some of the Ancient slags found at Rio Tinto*. Sin publicar, Río Tinto.
- PERCY, J. (1864): *Metallurgy: Iron, Steel*. Londres, J. Murray.
- PEREZ, J.A. (1986): El poblado romano de Río Tinto, Huelva. Determinantes de su dispersión. *Arqueología espacial*, 135-147, Teruel.

- PIASKOWSKI, V. (1982): A study of the origin of the Ancient high nickel iron generally regarded as meteoric. En: WERTIME, T.A. y WERTIME, S.F. (eds.). *Early Pyrotechnology*, 237-243. Washington, Smithsonian Institution.
- PIPEDO, I. (1963): *Piritas de Huelva*. Madrid, Summa.
- PLINIO. *Historia Natural*.
- PRYOR, R.N., RHODEN, H.N. y VILLALON, M. (1972): Sampling of Cerro Colorado. *Trans. Inst. Mining and Metallurgy*. 81, A143-A159.
- ROSTOKER, W. y SHEN, G. (1984): Copper sulphate as an Ancient source of copper. *Historical Metallurgy*. Vol. 18,1: 13-20.
- ROTHENBERG, B. y GARCIA, F. (1986): The Rio Tinto enigma-no more. *IAMS Newsletter*. 8, 3-5.
- RUBIO, J. (1942): *Metalurgia General*. Cartagena.
- SALKIED, L.U. (1970): Ancient slags in the South-West of the Iberian Peninsula. *VII Congreso Internacional de Minería*. 85-89. Leon.
- SALKIED, L.U. (1982): The Roman and Pre-Roman slags at Rio Tinto, Spain. En: WERTIME, T.A. y WERTIME, S.F. (eds.). *Early pyrotechnology*. 137-147. Washington: Smithsonian Institution.
- SALKIED, L.U. (1984): *A technical history of the Rio Tinto mines*. Redacción original.
- SALKIED, L.U. (1987): *A technical history of the Rio Tinto mines: some notes on exploitation from Pre-Phoenician times to the 1950's*. Editado por M. Cahalan. Londres: I.M.M.
- TYLECOTE, R.F. (1976): *A History of Metallurgy*. Londres, Metal Society.
- TYLECOTE, R.F. (1987): *The early history of metallurgy in Europe*. Londres, Longman.
- TYLECOTE, R.F. y GILMOUR, B.J. (1986): *The metallography of early ferrous edge tools and edged weapons*. BAR British Series, 155.
- TYLECOTE, R.F., GALE, N.H. y STOS-GALE, Z.A. (1985): *Examination of iron slag, furnace bottoms, lead and litharge from Agrileza and the surrounding area of Attic Greece*. Congreso Internacional sobre Minería y Metalurgia de las antiguas civilizaciones mediterráneas y europeas. Madrid. Sin publicar.
- WALSH, J. (1929): Galen visits the Dead sea and the copper mines of Cyprus (166 A.D.). *Bulletin of the Geographical Society of Philadelphia*. n.º 25, 92-110.
- WILLIAMS, D. (1934): The geology of the Rio Tinto mines, Spain. *Bulletin of the Institute of Mining and Metallurgy*. Vol. 335, 593-678.