

Estudio metalográfico sobre la calidad del cobre producido en las fundiciones de Cerro Muriano (Córdoba) durante la etapa romana

Introducción

Es un hecho conocido, ya en la misma época romana, por las referencias de Plinio^{1 2} y otros³, que el cobre producido en Cerro Muriano (Córdoba) era de una calidad inmejorable, utilizado, entre otras aplicaciones, para fabricar el famoso "cobre de Campania"^{4 5}.

En este estudio hemos utilizado cobre de primera fusión, procedente de derrames, localizado en el yacimiento arqueológico de Cerro Muriano. Esta fundición debió realizarse en el s.I dC., atendiendo a otros hallazgos arqueológicos encontrados en ese contexto.

Además de restos de fundición, se han estudiado las escorias encontradas en el mismo yacimiento, presente en grandes cantidades. Hemos conseguido datos interesantes para conocer la composición del metal producido y el procedimiento de extracción empleado. Sorprende comprobar la gran pureza del metal y la ausencia de impurezas típicas en fundiciones de cobre.

El estudio de los distintos materiales examinados demuestra un enorme conocimiento de los complejos químicos que tenían lugar en el beneficio de los materiales sulfurados de cobre. Con la composición del metal y las escorias y la distribución y morfología de las diferentes fases componentes, se ha podido proponer, de una forma esencial, cómo era la metalurgia del cobre durante el período romano, sin entrar en la descripción pormenorizada de las operaciones básicas de ingeniería.

Para extraer la información necesaria de las muestras arqueológicas, se ha utilizado Microscopía Electrónica de Barrido, Difracción de Rayos X, Microscopía Electrónica y Absorción Atómica. La preparación de las muestras ha su-

ANTONIO J. CRIADO PORTAL
JUAN A. MARTÍNEZ GARCÍA
RAFAEL CALABRÉS MOLINA
FERNANDO PENCO VALENZUELA
Universidad Complutense
de Madrid

puesto el mayor obstáculo, ya que resultaba vital no sólo obtener datos de la composición química de los diferentes microconstituyentes, sino también información sobre la morfología, tamaño y distribución de éstos, además de su naturaleza física, química y mecánica. También hemos podido conocer la naturaleza de la interacción de las diferentes interfaces de la fundición y de sus secuencias metalúrgicas.

Técnica experimental

Las muestras analizadas se corresponden con los siguientes materiales (Fig.1):

A: Trozo de fundición de cobre procedente de un derrame. (Figs. 2 a 4)

B: Trozo de la nata sobrenadante de la fundición. (Figs. 5 y 6)

C: Escoria que llegó a fundir totalmente (Figs.7 a 11)

D: Escoria de fusión incompleta (Figs. 12 y 13)

Estas muestras han sido halladas y tomadas en el yacimiento arqueológico de Cerro Muriano, en la sierra de Córdoba, a dieciséis kilómetros de la capital del mismo nombre⁶. Las escorias se pudieron seleccionar y recoger, sin ayuda técnica, en los inmensos esco-riales de las fundiciones romanas.

Se cortaron las muestras cataloga-

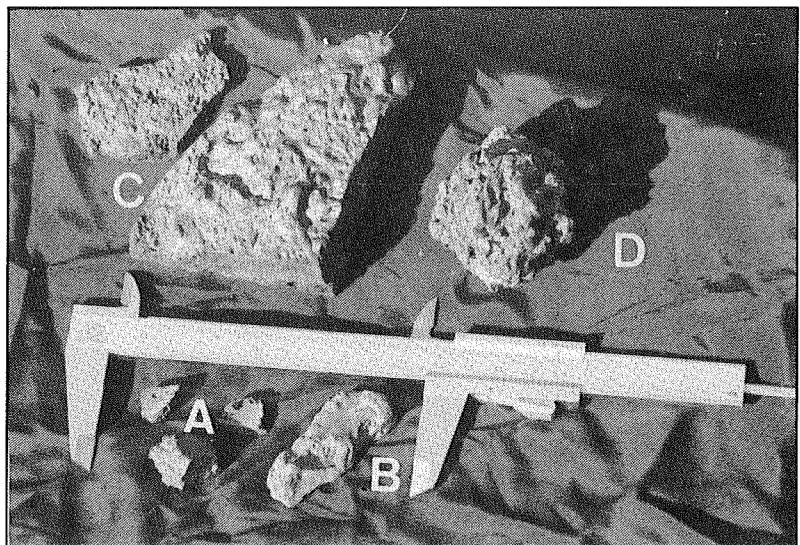


Fig. 1: *Materiales objeto de estudio. Muestras: tipo A, B, C y D.*

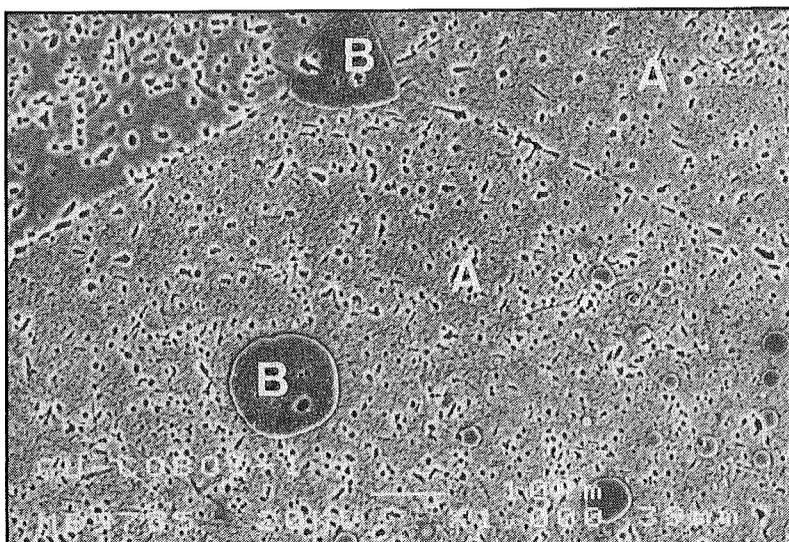


Fig. 2: Estructura de la fundición mostrando una matriz de cobre de granos equiaxiales, conteniendo gottículas de sulfuro cuproso (calcosina) situadas preferentemente en límites de grano. Ataque: Nital 10%, 60 seg.

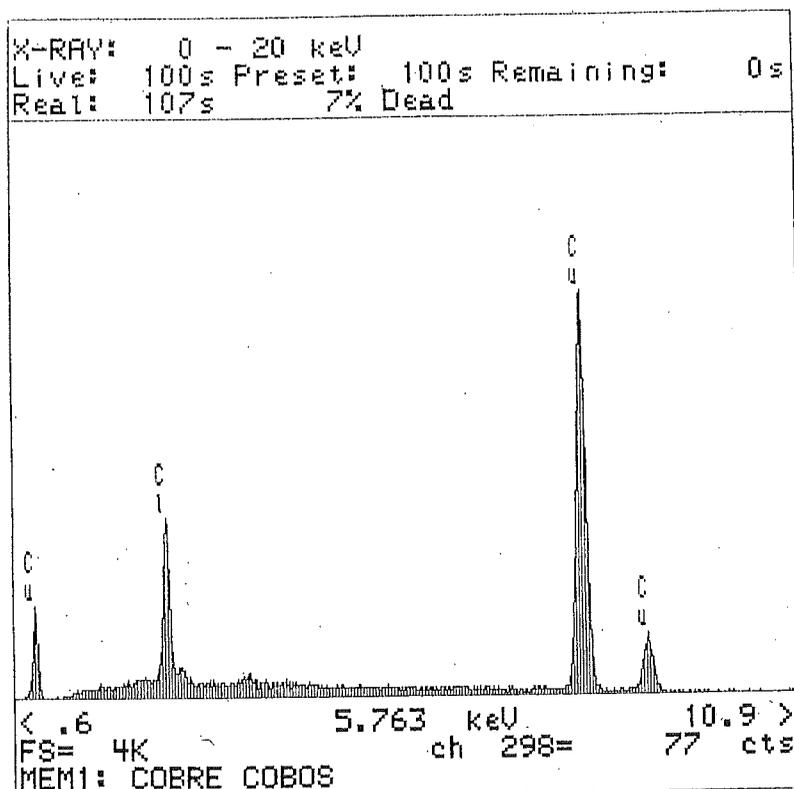


Fig. 3: Identificación por EDS de la matriz de cobre (A) de la Fig.2. La presencia de Cloro es debida a residuos del reactivo del ataque químico.

das usando un disco de diamante de alta velocidad, preparándose, para su observación metalográfica, por métodos convencionales, mediante Alúmina (ver manuscrito) y Magnesia en suspensión acuosa ligeramente amoniacal.

El ataque de las probetas metálicas, procedentes de A y B, se efectuó con

una solución de Nital al 10%, a temperatura ambiente, en baño de ultrasonidos, durante un período de tiempo de un minuto.

Después de un lavado efectivo, se montaron las portamuestras para ser observadas y estudiadas mediante Microscopía Electrónica y Análisis por

Absorción Atómica.

Las escorias del tipo C y D, después de preparadas por el mismo proceso descrito para las probetas metálicas, se atacaron con HF en solución acuosa, al 45% en peso, durante un tiempo de dos minutos, en baño de ultrasonidos. Después de un lavado energético estuvieron en disposición de ser examinadas por los mismos procedimientos que las anteriores.

Análisis de los resultados

Las probetas del tipo A muestran una matriz de cobre de alta pureza, de granos equiaxiales, en la que aparecen unos microconstituyentes de color gris claro, de sulfuro de cobre Calcosina, Cu_2S (Figs. 14 y 15), situados preferentemente en los límites del grano, con una morfología consecuente con su solidificación en los últimos reductos dejados por el sólido metálico.

La gran pureza de este cobre provoca la existencia de una solidificación celular y celular dentrificada. Posiblemente, la nucleación de este sólido estuvo favorecida por la presencia de impurezas activas, como el hierro, presente en todas las muestras examinadas^{6 7 8}.

La estructura de granos equiaxiales, procedente de la solidificación de este cobre, demuestra la baja o nula interacción en el sistema de la presencia de gottículas fundidas dispersas Cu_2S en el caldo, probablemente por su propia naturaleza físicoquímica. La existencia de éstas y la pureza de la matriz metálica testifican la procedencia mineral y la secuencia de reacciones químicas seguidas en la metalurgia extractiva de este metal.

La composición de la matriz de cobre refleja un control muy ajustado de los procesos llevados a cabo para la extracción de éste. Así mismo, la presencia de estos microconstituyentes de Cu_2S , demuestran una viscosidad alta en el metal fundido, consecuencia de una temperatura insuficiente para permitir su flotación y coalescencia. También son testigos de una incompleta oxidación durante el insuflado de aire a la mata fundida; posiblemente, por la precaución de no pasarse en la presencia de oxígeno huyendo de obtener un metal frágil.

Es muy posible que, en posteriores refusiones y en las operaciones de afino, disminuyera considerablemente la presencia de estos microconstituyentes sulfurados. La microestructura de la fundición se puede ver en la micrografía de la Fig. 4, pertenecientes al material denominado tipo B, procedente de la nata sobrenadante.

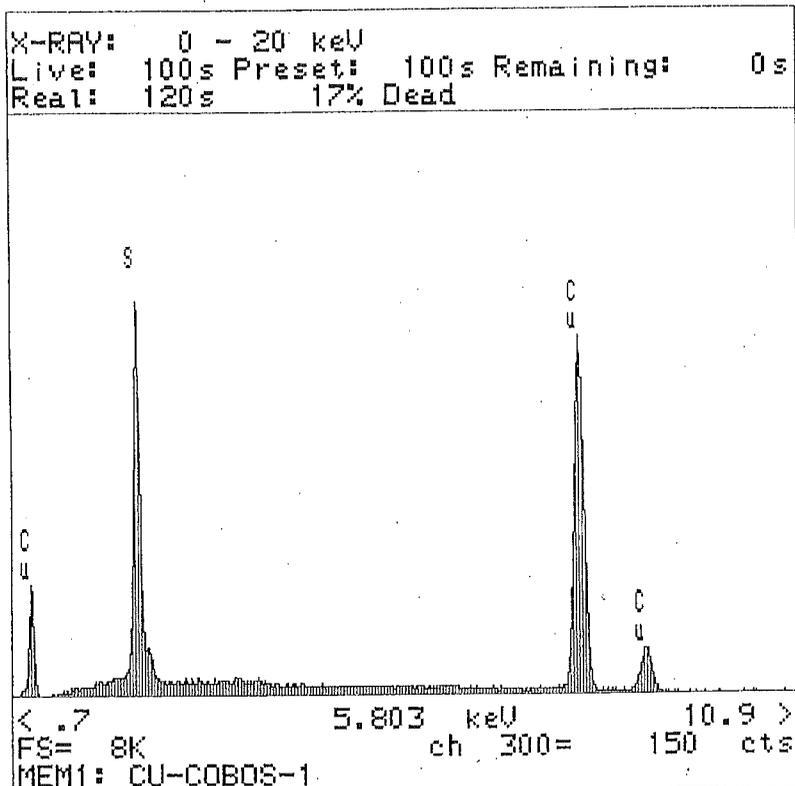


Fig. 4: Identificación por EDS de las gotículas de calcosina dispersas en la matriz de cobre (B) de la Fig.2.

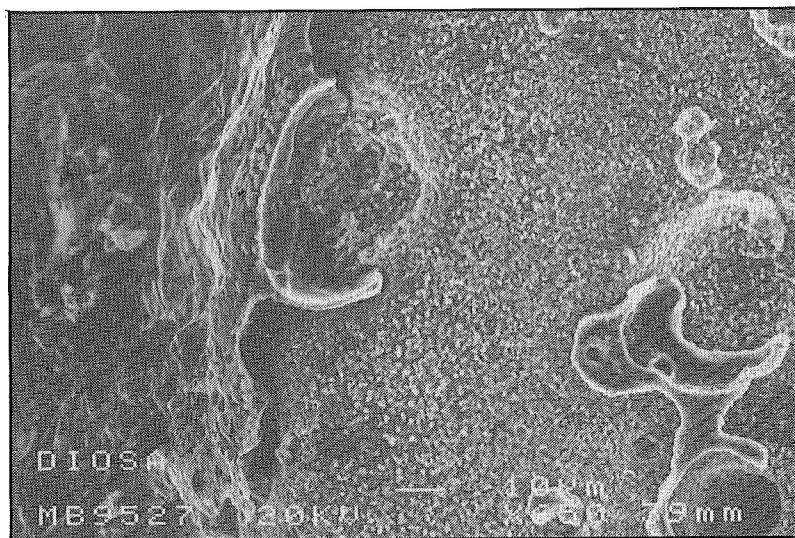


Fig. 5: Estructura policristalina del cobre de la nata sobrenadante de la fundición. Ataque: Nital 10%, 60 seg.

Gracias a esta muestra metálica, hemos podido sorprender al cobre solidificando de una etapa en la que se presenta como un agregado de numerosos cristales idiomórficos (Fig. 17). En ambos casos la pureza alcanzada es excelente.

Las escorias muestran una información muy valiosa sobre los procesos seguidos. En ellas quedan las sustancias originadas en las distintas reacciones complejas que tienen lugar.

La presencia de silicatos de hierro en grandes masas vítreas, acompañados de otros componentes en cantidades apreciablemente menores—como los óxidos de este mismo metal— demuestran que la arena (sílice) fue el fundente utilizado, mayoritariamente, en estos procesos de fabricación (Figs, 11, 18 a 21).

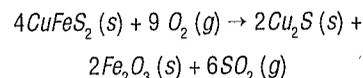
El sulfuro de cobre, aunque en cantidades reducidas, es un testigo evidente de una etapa de conversión de la "mata" en cobre, por calentamiento has-

ta un rango de temperaturas adecuadas, y una oxidación parcial hasta la composición idónea de mezcla de óxidos y sulfuros, que en esas condiciones dan lugar a un metal de pureza superior al 99%.

Según se deduce de las observaciones realizadas, se puede resumir el proceso en tres etapas:

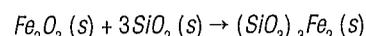
1ª) Tostación

El procedimiento para tratar las menas sulfuradas de cobre (Calcopirita: CuFeS_2) es muy complejo. La obtención del metal afinado necesitaba de varias operaciones, que podían sufrir cambios, para adaptarse a la composición de los minerales de los que se disponían en cada momento. Primero se tostaba la mena (calentamiento en presencia de aire) para desprender el exceso de azufre y la mayor parte del arsénico, antimonio y bismuto, como óxidos volátiles:



2ª) Fusión

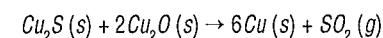
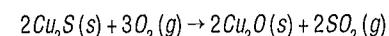
Después de tostada, el material se calentaba con carbón vegetal y fundentes silíceos (arena), para llegar a una mata fundida, constituida principalmente por sulfuro cuproso y algunos compuestos de hierro. A través de la mata fundida soplaban aire, oxidando primero al hierro, que así pasaba a la escoria formando un silicato de bajo punto de fusión y que se sangraba del horno por las salidas practicadas a la altura conveniente, eliminándose:



3ª) Conversión

Una vez vertida la escoria, se continuaba soplando hasta que se convertía en óxido la proporción correcta de sulfuro cuproso. El sulfuro y el óxido de la mata oxidada reaccionaban entre sí para dar cobre de más de un 99% de pureza.

Sorprende la intuición de aquellos metalúrgicos para ir realizando esta secuencia de operaciones químicas hasta llegar al producto final:



El momento de detener el proceso de oxidación era fundamental para no pasarse en la oxidación del cobre y hacerlo muy quebradizo. La señal era—y lo sigue siendo— óptica, por el cambio brusco y llamativo del color de la llama

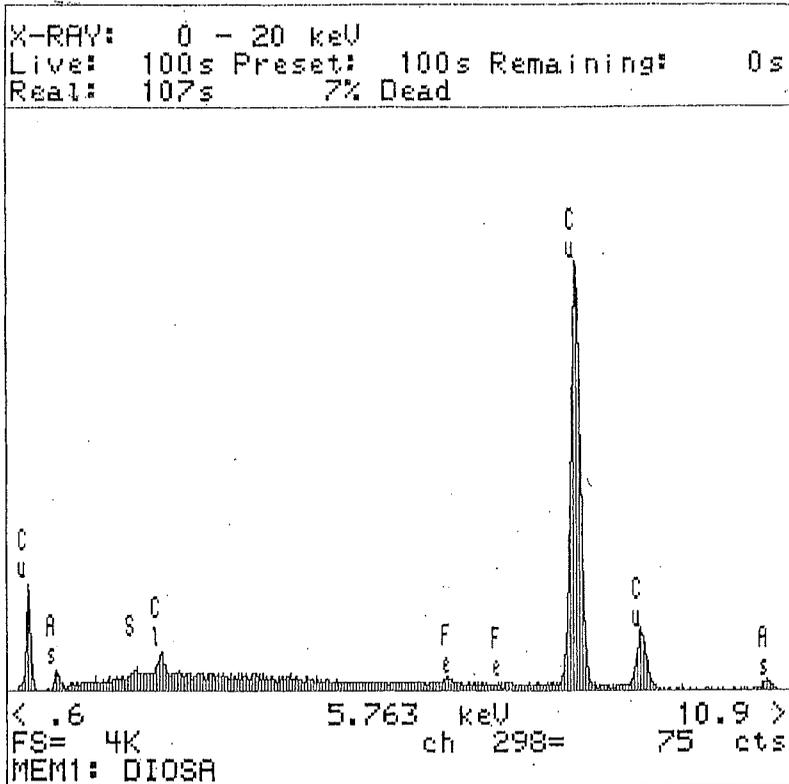


Fig. 6: Identificación y análisis EDS de la estructura de la Fig.5.

que sale por laboca del horno. Por los resultados obtenidos en nuestros exámenes queda claro que conocían el momento de detección del soplado de aire, lo que indica un conocimiento perfecto de la alarma antes citada.

Es muy posible, ya que éste era el procedimiento habitual, que el afino se llevara a cabo agitando con palos de madera verde que, al desprender gases reductores, rebajaran el contenido en oxígeno hasta valores muy bajos. Este hecho será estudiado cuando se examinen lingotes moldeados.

Discusión

Los estudios realizados con los materiales recogidos en los escoriales de la minería del cobre de Cerro Muriano (Córdoba) demuestran un conocimiento muy ajustado de las reacciones químicas que tenían lugar en esta metalurgia extractiva.

Se respetaba una secuencia de operaciones que se ajustaban a las diferentes fases físico-químicas que se originaban, llegando a un proceso metalúrgico en tres etapas: Tostación, Fusión-

Escorificación y Conversión.

Las escorias más o menos compactas, dependiendo de las temperaturas alcanzadas, demuestran la utilización de arenas síliceas como fundente. En todos los casos existe una retención de pequeñas gotículas de cobre; éstas son las causantes de que algunas de las escorias, por corrosión atmosférica, adquirieran un color verdoso característico. Su composición química es mayoritariamente de silicato de hierro, conteniendo en algunos casos óxidos de hierro, silicatos complejos de aluminio, calcio, magnesio, potasio y la presencia de sulfuros aún sin convertir. La composición química de estas escorias está relacionada con las variaciones en la composición química de las menas utilizadas, las diferentes gangas que las acompañan, la mayor o menor eficacia en las operaciones de molienda y concentración de mineral y por las condiciones de operación en los hornos, tales como: diferenciación clara de las etapas del proceso, temperaturas idóneas, características de soplado (oxidación eficaz), mezcla íntima de los diferentes componentes utilizados y naturaleza del fundente.

Lo que sí parece estar claro es que todas las escorias recogidas en el yacimiento cordobés proceden de la misma etapa del proceso, propuesta por nosotros como de Fusión-Escorificación.

Para llegar a la calidad del cobre estudiado, es necesario tostar la mena hasta reducir el contenido en azufre hasta un 50% aproximadamente. La separación total del hierro sólo se puede conseguir, en estos procesos pirometalúrgicos, si se incluye una segunda etapa de fusión y escorificación con carbón y fundentes silíceos, después de la de tostación, para obtener una mata y, por oxidación controlada, eliminar a éste, en

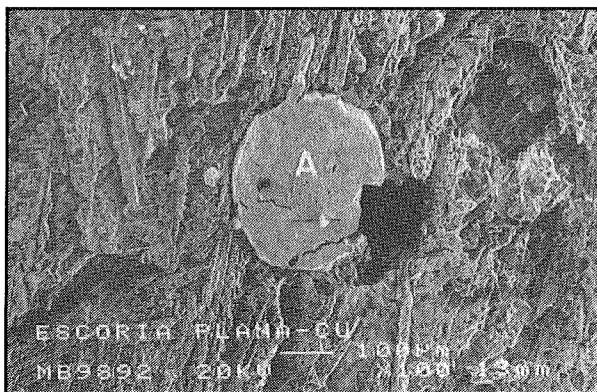


Fig. 7: Microestructura típica de las escorias del tipo C. Gotícula de cobre con alto contenido en azufre en una matriz de silicato de hierro. Es un testigo de la metalurgia de conversión del sulfuro en cobre metálico. Ataque: HF 45%, 120 seg.

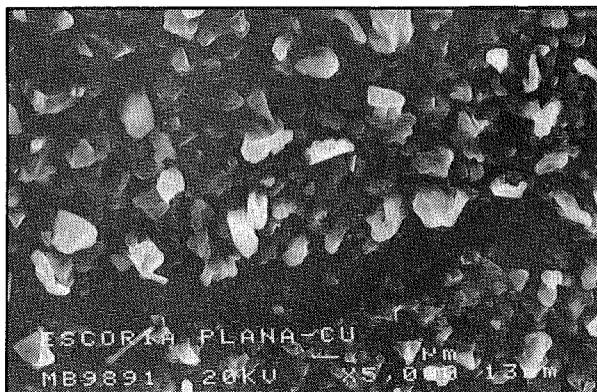


Fig. 8: Microestructura a mayores aumentos de la gotícula de cobre de la figura anterior. Se observa un cobre policristalino con una morfología consecuencia de su origen en la etapa de conversión. Ataque: HF 45%, 120 seg.

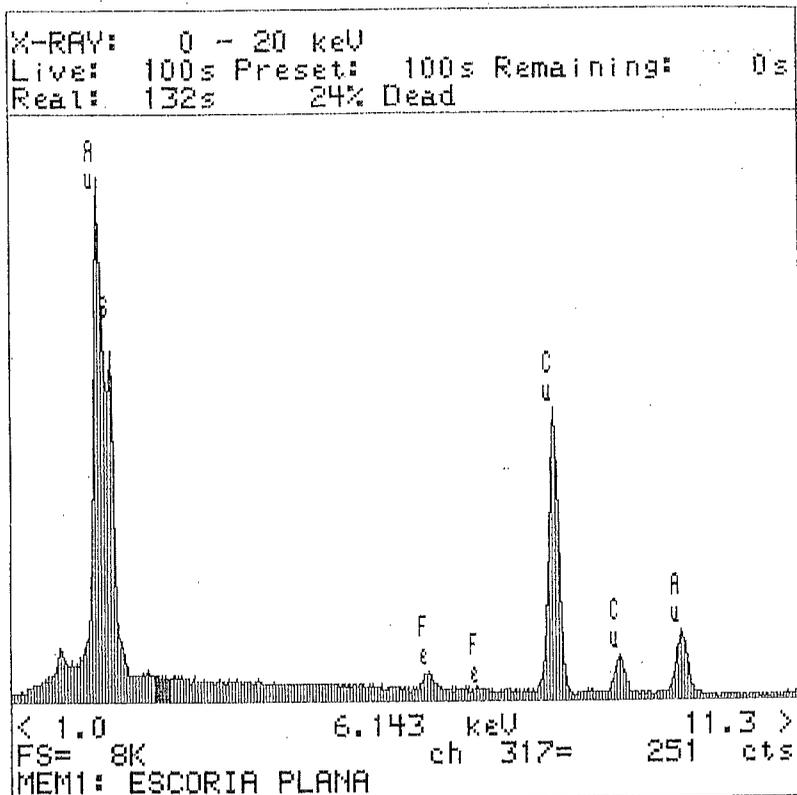


Fig. 9: Identificación y análisis EDS del material constituyente de la gotícula (A) de las figuras anteriores. La presencia de Oro se debe a la fase de recubrimiento (sputtering) para su observación.

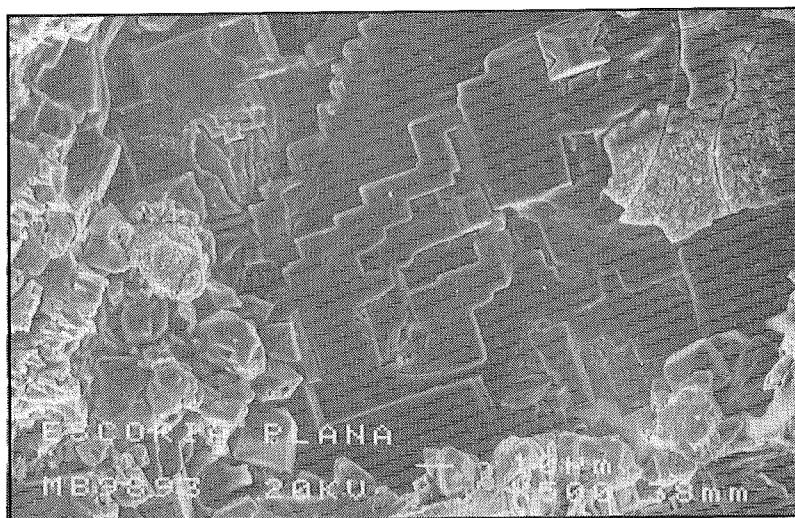


Fig. 10: Microestructura de silicato de hierro de la escoria derretida tipo C. Ataque: HF 45%, 120 seg.

forma de silicato de hierro de bajo punto de fusión, separable fácilmente del horno por sangrado en el momento oportuno.

Sólo con una tercera etapa de oxidación, limitada a la cantidad adecuada de cobre para que se produzca la conversión, es posible llegar a una fundición de cobre de gran pureza, como la que se deduce de las muestras estudiadas. Su misma microestructura es la prueba

fehaciente de esta etapa, testimoniada por la presencia de gotículas de sulfuro de cobre no convertidas. Es posible que el control de la última fase de conversión, por el color de la llama al elevar su contenido en oxígeno, les llevaría a quedarse algo cortos en la transformación total de la mata. En todo caso, siempre disponían del recurso de la agitación del caldo, con palos de madera verde, para eliminar el exceso de oxígeno.

Todavía nos quedan por saber algunos datos, entre los que sobresalen los referidos a las operaciones de ingeniería metalúrgica asociados a las diferentes etapas descritas, de vital importancia para la buena eficacia de las reacciones químicas utilizadas. Creemos, después de este estudio, que la calidad del cobre procedente de esta zona y otras próximas de la sierra y la campiña de Córdoba, venía implicada por la composición química de los minerales utilizados, fundentes silíceos, carbones y por un conocimiento profundo de los procesos químicos, que tenían lugar en esa metalurgia extractiva. Por tanto, fueron las materias primas y los conocimientos tecnológicos los que condicionaron la excelente calidad del cobre producido en las instalaciones de Cerro Muriano.

Conclusiones

– El ataque de las muestras metálicas con Nital al 10% y de las escorias con solución acuosa de HF al 45%, en baño de ultrasonido, ha resultado eficaz para su observación metalográfica mediante Microscopía, Electrónica de Barrido.

– Los análisis mediante Difracción de Rayos X (EDS), han servido para mostrar la pureza de las muestras metálicas examinadas. Así como, se ha demostrado una técnica eficaz para la identificación de microconstituyentes en los materiales metálicos y escorias estudiados.

– La presencia de gotículas de Sulfuro de Cobre (Calcosina) sirve de prueba y testigo para dictaminar sobre los procesos químicos efectuados en la metalurgia extractiva de este cobre.

– La composición de escorias demuestra la utilización de arenas silíceas como fundente principal y eficaz para la eliminación del hierro.

– Se ha observado que la presencia de gotículas de cobre en las escorias depende, en cuanto a su número, del estado que presente ésta, más o menos derretida, lo que viene a incidir en la importancia de las temperaturas alcanzadas y en el rendimiento para esta metalurgia en las etapas de fusión y escorificación.

– La calidad del cobre examinado, está en relación directa con la composición de los materiales y fundentes utilizados así como de la depurada tecnología romana del momento.

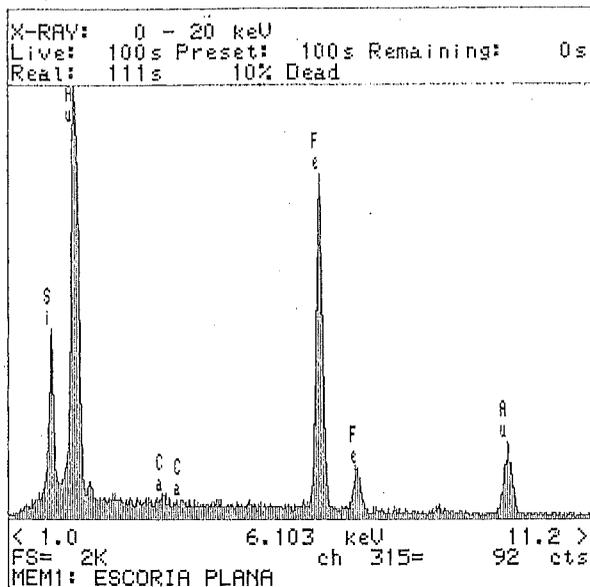


Fig. 11: Identificación y análisis EDS de la estructura de la Fig.10 que refleja la composición compleja de estas escorias.

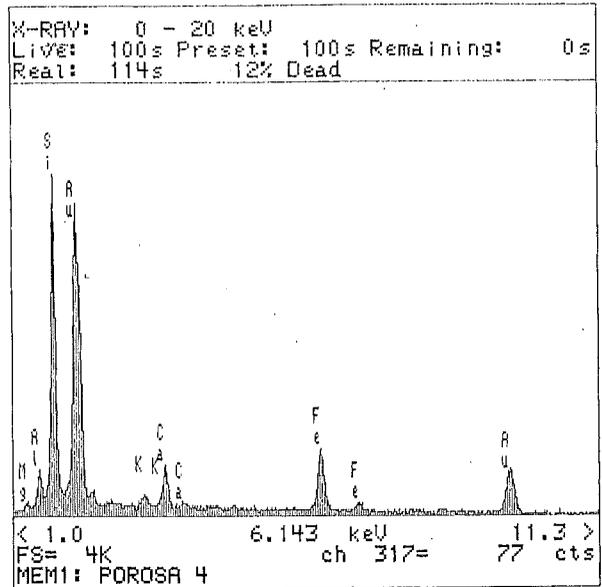


Fig. 13: Identificación y análisis EDS del cristal de Silicato complejo de hierro de la Fig.12.

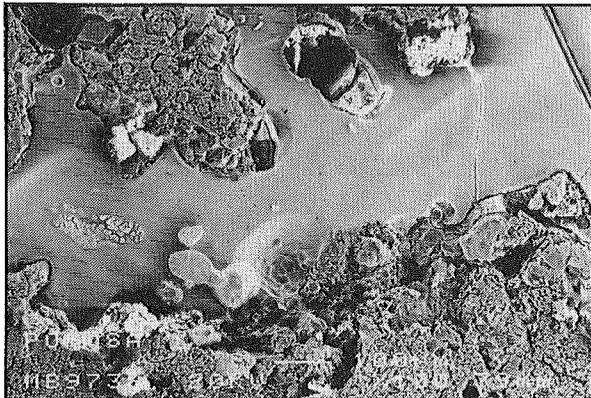


Fig. 12: Microestructura típica de las escorias poco derretidas del tipo D. Cristal grande de silicato de hierro en una matriz compleja esponjosa del fundente que aparece fundida parcialmente. Ataque: HF 45%, 120 seg.

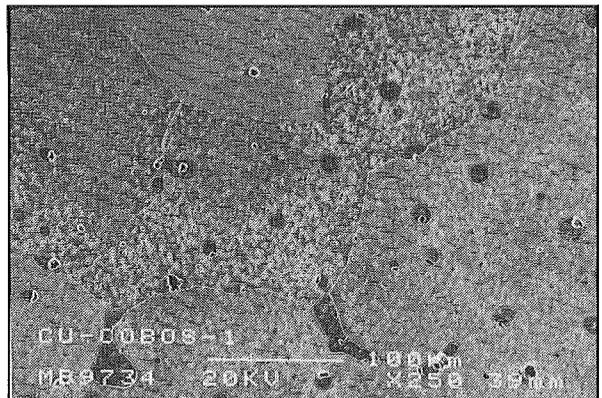


Fig. 14: Microestructura de la fundición de cobre del tipo A, mostrando granos equiaxiales, con pequeños cristales de color oscuro constituidos por gotículas solidificadas de calcosina (sulfuro cuproso). Ataque: Nital 10, 60 seg.

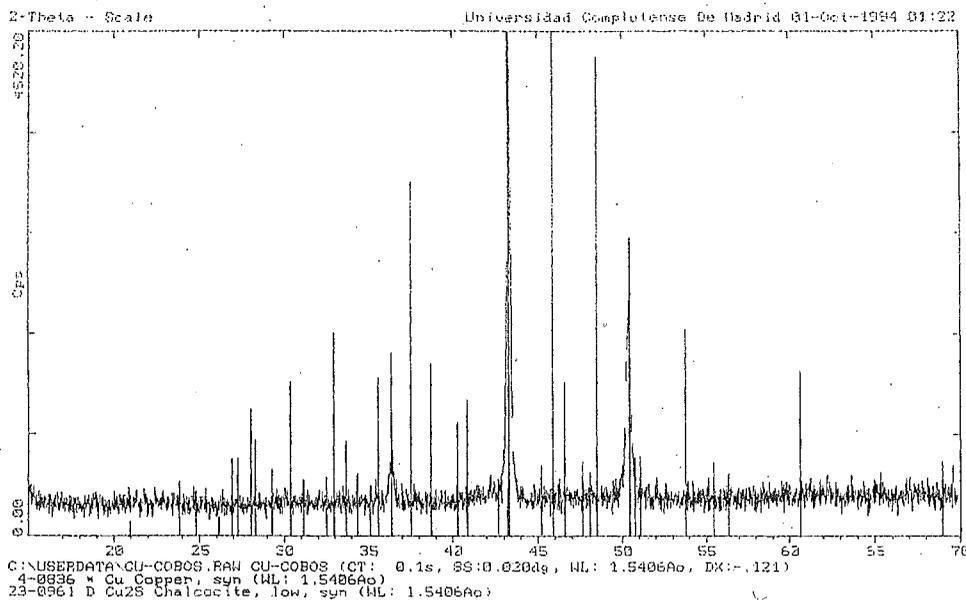


Fig. 15: Análisis por Difracción de rayos X de la muestra tipo A. Se observa la aparición de los picos correspondientes a la fase Calcosita.

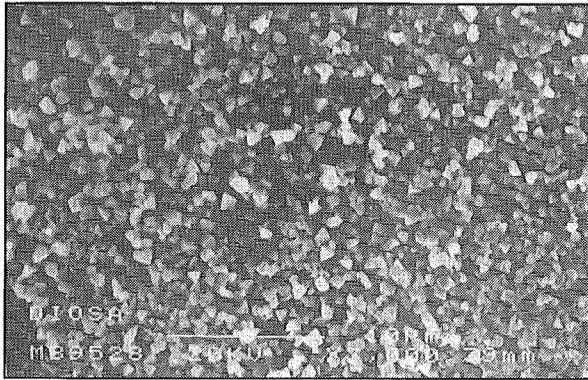


Fig. 16: Detalle a mayores aumentos de la estructura policristalina de fundición de cobre de la Fig.5. Ataque: Nital 10%, 60 seg.

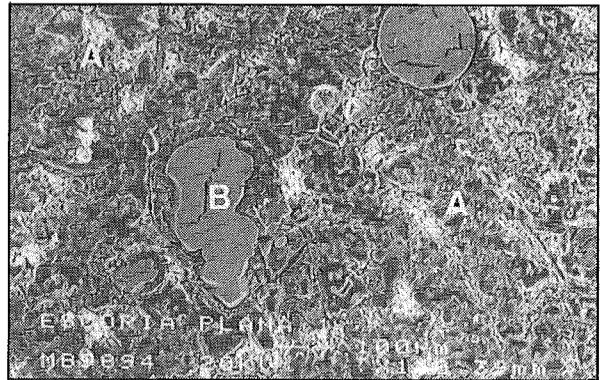


Fig. 19: Escoria con matriz formada por Silicatos de hierro reteniendo gotículas de fundición de cobre. Ataque: HF 45%, 120 seg.

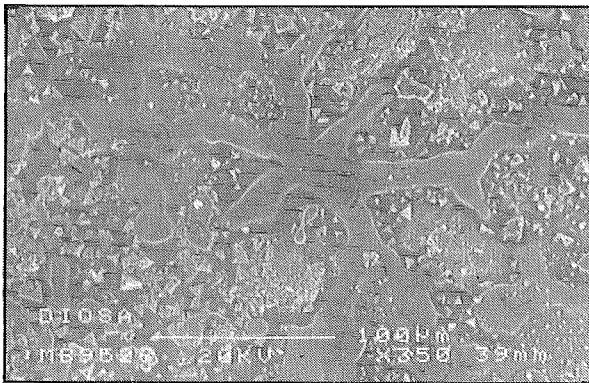


Fig. 17: En esta figura se observa la formación de grandes cristales de cobre en el seno de una matriz de finos cristales idiomórficos. Ataque: Nital 10%, 60 seg.

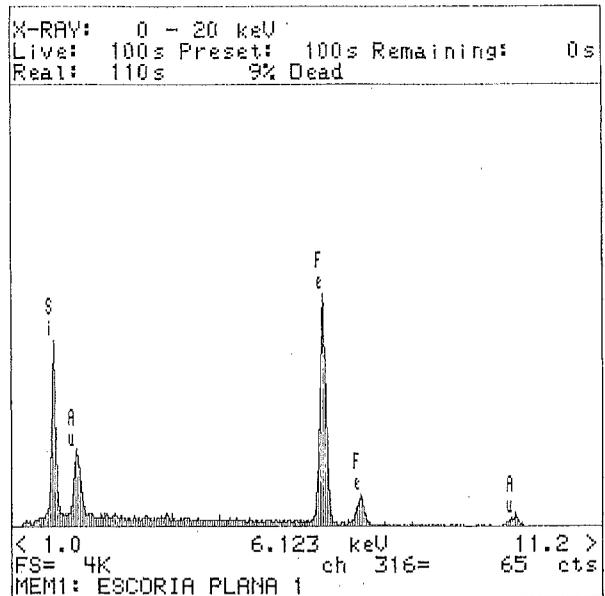


Fig. 20: Identificación y análisis EDS de la escoria observada en la Fig. 19, zona A.

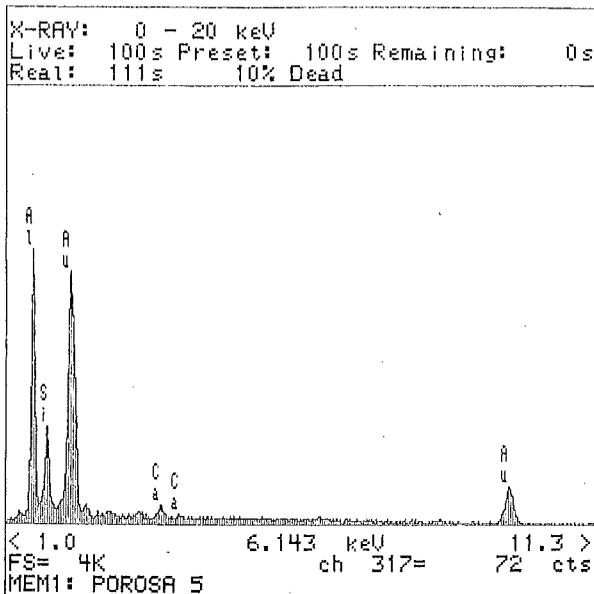


Fig. 18: Identificación y análisis EDS de un cristal de Silicato complejo de aluminio a la escoria poco derretida.

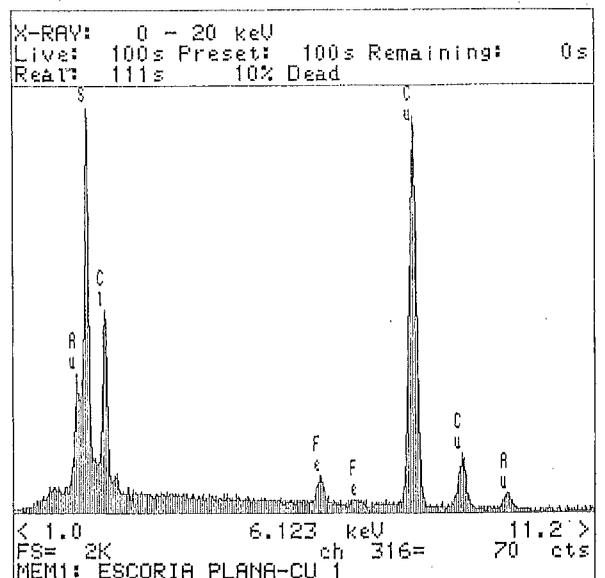


Fig. 21: Identificación y análisis EDS de las gotículas observadas en la Fig. 19, zona B.

NOTAS

- (1) PLINIO: *Naturalis Historia* X, 4, 95.
- (2) PLINIO: NH XXIV, 4.
- (3) C.I.L. II: 1179.
- (4) MONTENEGRO A, BLÁZQUEZ J.M, (1982): "España Romana", *Historia de España*, Tomo II, Vol. I., 366-426, Madrid.
- (5) CRIADO A.J., (1995): "El Cobre

Mariano: Símbolo de la máxima calidad en el Imperio Romano", *Diario Córdoba S.A.*

(6) HERNÁEZ J., BLÁZQUEZ M.L., CRIADO A.J., (1987): "Electron microscope observations of the nucleation of recrystallization impure copper", *Praktische Metallographie* 24, 119-125.

(7) HERNÁEZ J., LÓPEZ DEL CASTILLO C., MELLOR B., CRIADO A.J.,

BLÁZQUEZ M.L., (1986): "Obtención de aleaciones con memoria de forma", *Revista de Metalurgia* 25 (5), CENIM, 292-295, Madrid.

(8) HERNÁEZ J., BLÁZQUEZ M.L., CRIADO A.J., (1987): "Recristalización del cobre de elevada pureza. Parte II. Evolución Estructural", *Revista de Metalurgia* 17, (2), CENIM, 71-77, Madrid.