

La metalurgia en las Minas de Riotinto, desde su rehabilitación al alquiler del Marqués de Remisa (1725-1849) y obtención de indicadores ambientales del consumo de combustible en los procesos metalúrgicos

M. Ortiz Mateo⁽¹⁾ y E. Romero Macías⁽²⁾

(1) Junta de Andalucía. Universidad de Huelva.
E-mail: miguel.ortiz.mateo@juntadeandalucia.es

(2) Escuela Politécnica Superior, Universidad de Huelva, Carretera de Palos de la Frontera, s/n. 21819 Palos de la Frontera, Huelva.
E-mail: romaci@uhu.es

RESUMEN

Las minas de Riotinto se han venido explotando desde hace más de 5000 años, destacando históricamente la época romana como así lo atestiguan los nueve millones de tn de escorias generadas. La minería de los sulfuros masivos la realizaron mediante grandes huecos, donde la ley en cobre era elevada, rellenando donde era necesario con minerales pobres y estériles. La producción mineral de cobre debió de alcanzar los 3.600.000 tn, de las que se obtuvieron 288.000 tn de cobre. El análisis de los escoriales ha demostrado que los metalurgistas antiguos conocían el procedimiento de fundición de los minerales cupro-argentíferos con agregados plomizos, así como la copeación del plomo argentífero obtenido por este tratamiento.

Finalizada la época romana, siguen trece siglos de inactividad en los que se pierden los conocimientos mineros y metalúrgicos necesarios, hasta que son rehabilitadas en 1725 por Wolters, que implantó el método de explotación por "huecos y pilares", y en 1747 logró establecer el beneficio por vía seca, que se mantuvo hasta 1845 en que se sustituye por la cementación artificial. A partir de este momento se abandona el procedimiento por vía seca, coexistiendo la cementación natural y artificial hasta el final de 1873. El fenómeno medioambiental existía ya desde antes de la explotación por los romanos, donde se deduce una cierta contaminación natural o geoquímica que se producía al pasar las aguas de escorrentía sobre los afloramientos de los filones y las de manantial atravesando mineralizaciones, con ello se inicia un fuerte impacto ambiental que posteriormente se vio aumentado cuando los bosques quedaron totalmente arrasados como consecuencia de la utilización de su madera para la entibación de las labores mineras y como combustible para los hornos metalúrgicos y, sobre todo por la lluvia ácida, con los consiguientes problemas de pérdida de nutrientes del suelo. El fenómeno de contaminación atmosférica comienza como consecuencia de las calcinaciones al aire libre del mineral, su posterior fundición y afino, dando lugar a la aparición de la mencionada lluvia ácida, que arrasaba los campos, contaminaba los suelos y las aguas, tanto superficiales como subterráneas.

Palabras clave: calcinaciones, cementación artificial, cementación natural, metalurgia, Riotinto

Metallurgy in the Riotinto mines from its overhaul to the hiring to Marquis of Remisa (1725-1849) and fuel usage for the metallurgical process environmental indicators

ABSTRACT

The Riotinto mines have been exploited for over 5000 years, emphasizing above all, the Roman period in which nine million tn of slag was generated. The mining of sulphide was carried out through great cavities where fine copper was high, refilling where necessary with poor minerals and sterile materials. The production of copper mineral should have reached 3.600.000 tn, of which 288.000 tn of copper was obtained. The analysis of the scoria shows that the ancient metallurgists know the procedure of melting down cupric-argentiferous minerals with aggregate leaden, like the cupellation of lead-argentiferous obtained by this treatment.

At the end of the roman period thirteen centuries followed of inactivity of which information from miners and metallurgists was lost until it was recovered by Wolters who implanted the method of exploitation by "rooms and pillars" and in 1747 establishing it's benefits by drying out system of which was maintained until 1845, and them substituted by artificial cementation. From this moment on, the drying

procedure was abandoned co-existing the artificial and natural cementation until the end of 1873. The environmental phenomenon already existed before the exploitation by the Romans, where a certain natural or geo-chemical contamination was deduced, this was produced when the scoria waters passed over the edges of the outcrops crossing springs and mineralization, with this began and strong environmental impact which was seen increasing when the forest were totally flattened by consequence of its wood for timbering for miner labour and combustible for the metallurgic ovens, above all acid rain with the following problem the lose of nutrients in the ground. The phenomenon of atmospheric contamination began by consequence of the open air calcinations of minerals its posterior foundry and pureness gibing way to the appearance of the mentioned acid rain, which destroyed the fields contaminating the grounds and the waters both superficial and underground.

Key words: artificial cementation, metallurgy, natural cementation, Riotinto, roast ore

Introducción

El cobre fue el primer metal usado por el hombre y actualmente es el tercero en consumo mundial, después del hierro y el aluminio.

Los primeros datos sobre el empleo del cobre, se remontan 6000 años a.C. (Sinaí). Por su relativa abundancia en la naturaleza y sobre todo por su maleabilidad, se podía trabajar fácilmente en aquellos tiempos remotos. Según algunos escritos, entre las primeras actividades metalúrgicas que tuvieron lugar, destacan hace 3000 años a.C. las de los valles del Eufrates y Tigris (Asia).

En España los primeros indicios se remontan hacia el año 2500 a.C. y, según algunos autores (Pérez Macías, 1998), la producción de cobre en Andalucía podría haber sido indígena, primero en Huelva (Riotinto) y posteriormente en Almería. Parece que no hay duda respecto a los minerales usados (carbonatos básicos de cobre de alta riqueza) y el método de fusión de hornos, construidos mediante cavidades en el suelo, en donde se introducía el mineral y el carbón vegetal, inyectando el aire a través de tubos para la combustión. El empleo de fuelles, en los años 1200 a.C. fue un gran avance de aquella época.

Pero el gran desarrollo de la metalurgia del cobre y también de la plata en España tuvo lugar durante la dominación romana (año 43 a.C. al 425), concretamente en Riotinto, con claras evidencias como monedas, martillos y otros utensilios y, sobre todo, la gran cantidad de escorias romanas depositadas, que fueron evaluadas por el Departamento de Exploración Minera de la empresa explotadora en 1986 en nueve millones de tn (incluidas las utilizadas como balasto para el trazado del ferrocarril principalmente), con contenidos de 0,7% de cobre, que reflejan el alto nivel metalúrgico de dicho pueblo en aquellos tiempos.

Ya en la Edad Moderna, la minería y metalurgia del cobre alcanzan un gran auge en los siglos XVII, XVIII y XIX, siendo Swansea (Inglaterra) el mayor centro productor del mundo, por poseer carbón abundante y barato, y disponer de puerto para recibir minerales de cobre de todo el mundo (Llorente y Plá, 1991).

Durante el período que analizamos (1725-1849) se explotó exclusivamente en Riotinto el Filón Sur, ubicado en la ladera Sur del Cerro Colorado, situándose las calcinaciones en sus proximidades, al objeto de reducir el transporte del mineral crudo; los hornos de fundición y afino se ubicaban en el valle del río Agrio, pues las fundiciones necesitaban un curso de agua para mover sus fuelles; con este fin también se utilizaban las aguas procedentes de los canales una vez agotado el cobre que contenían.

La evolución del beneficio metalúrgico en el período 1725-1783

Rehabilitadas las minas por L. Wolters en 1725, durante los dos años que estuvo al frente de ellas comenzó el desagüe de la misma, extrayéndoles a estas aguas ácidas pequeñas cantidades de cobre, obteniendo por desecación de las mismas, una vez recuperado el cobre, pequeñas cantidades de caparrosa verde (sulfato de hierro), que en la época era muy cotizada, utilizándose para el tinte de lanas, seda, algodón, hilo para sombreros y, también en la elaboración de medicinas, agua fuerte y otros usos.

A L. Wolters le sucedió su sobrino Samuel Tiquet (1727), que estuvo al frente de las minas desde 1727 a 1758, fecha en que muere. Desde los comienzos de su Asiento, llevó a cabo las actividades de recuperación del cobre de las aguas vitriólicas procedentes de los pozos Amargos y de la Cañería Alta del Escudo del Carmen (socavón de desagüe) por cementación natural. Las cantidades obtenidas por este procedimiento no debían pasar de los 460 kg anuales (Rúa Figueroa, 1859).

Se sabe que los fundidores alemanes, traídos a Riotinto por el asentista, encontraron graves problemas para tratar los minerales que se habían descubierto en la parte oriental del Cerro Salomón. La puesta en marcha de la primera fundición de cobre se realizó en 1737. Tal fundición, denominada El Chorrito y posteriormente Santa María, fue destinada a fabricar cobre negro, que se enviaba a Sevilla para su posterior afino, forma en que se comercializaba.

En 1750, se inauguró la fundición denominada Nuestra Señora de los Desamparados, tratándose en ella los minerales calcinados para la obtención de cobre negro, que se refinaba en la antigua fundición de El Chorrillo, con lo cual se completaba el proceso de obtención del cobre.

Una vez puestos a punto los hornos y adquirida la suficiente experiencia por los fundidores, se empezaron a obtener producciones de cobre fino de cierta importancia. Así, la producción media para el período 1755-1758 fue de 26.747 kilogramos de cobre roseta (Aldana, 1875).

A la muerte de Tiquet en septiembre de 1758, le sucede en la administración de las minas Francisco Thomas Sanz, que además hereda de las 799 acciones de la empresa que poseía Tiquet 374½ acciones, por lo que es finalmente nombrado asentista por Real Cédula de 12 de junio de 1761.

Para la ampliación de las actividades mineras, Sanz practicó desmontes para contar con las plazas de calcinaciones necesarias para el beneficio de los minerales. Construyó las fábricas de fundición denominadas San José, San Francisco de Paula y San Francisco de Borja y las fábricas de afino conocidas por San Gabriel y Nuestra Señora del Rosario.

De igual modo comprobó que pronto se llegaría al agotamiento del bosque, lo que produciría la paralización de las actividades, por falta de madera para la entibación de las galerías y combustibles para los hornos; para evitar esto hizo traer de Niebla piñones que sembró en las laderas de los Cerros de San Dionisio, Mesa de los Pinos, Pie de la Sierra y otros puntos del término. Estos pinos fueron inventariados para la entrega en alquiler de las minas en 1829 al Marqués de Remisa en 444.000 pinos; además existían 1.700 encinas y 300 chopos.

Con Sanz, las explotaciones lograron superar la producción anual de 100 toneladas de cobre roseta, dejando construidas y a pleno funcionamiento al final de su mandato las fundiciones y afinos de San Francisco Javier, San Antonio (Los Planes), San Juan Bautista, La Concepción, San José, Nuestra Señora de los Desamparados (construida anteriormente), San Francisco de Paula, San Francisco de Borja, Nuestra Señora del Rosario, Santa María y San Gabriel. También dejó equipos, plantas auxiliares, viviendas y edificios industriales, que fueron prueba fehaciente de la labor por él realizada.

La explotación por el Estado (1783-1829)

En agosto de 1783 las minas pasan a ser gestionadas directamente por la Real Hacienda Pública, siendo su

primer administrador Manuel Aguirre, al que sucedió Melchor Jiménez, desempeñando ambos dos mandatos. En este período, Riotinto adquirió un auge verdaderamente desconocido, lográndose en 1797 una producción de cobre fino de 230.846 kg, de los que 209.981 kg procedían de las fundiciones y el resto de la cementación natural (Flores Caballero, 1983a).

El segundo hecho que ocurre en la etapa de Letona (sucesor de Melchor Jiménez) es la invasión francesa, lo cual reduce aún más las posibilidades del erario público, lo que unido a la ocupación de Sevilla por las tropas francesas, imposibilita la llegada a las minas del hierro necesario para la cementación, que obliga a la paralización de toda actividad durante los años 1811 a 1814 y 1816. En 1815 se produjeron 150 arrobas, 12 libras y 8 onzas de cobre por cementación natural.

En 1823, tras una visita a las minas, el inspector Fausto de Elhúyar, elaboró una importante memoria, dictándose como consecuencia de ella una Real Orden de 1 de enero de 1825 que pretendía reorganizar los trabajos e introducir importantes mejoras. Lamentablemente no llegaron a realizarse, apostando el Ministerio de Hacienda por un nuevo arrendamiento de las minas, pese a que en 1826 se alcanzó una producción de cobre de 127.905 kg.

El alquiler al Marqués de Remisa (1829-1849)

Establecido el pliego de condiciones para el arrendamiento de las minas de Riotinto, éstas se adjudicaron al mejor postor, que fue Gaspar Remisa, Marqués de Remisa, por un período de 20 años, haciéndose cargo de las minas el 24 de abril de 1829. Este ofreció pagar 270.000 reales anuales durante los primeros 10 años y 300.000 reales anuales durante los restantes 10 años.

Según los cálculos del pliego de condiciones, en esta época existían en el término de las minas 444.000 pinos, valorados en 1.500.000 reales y 1.700 encinas y 300 chopos con un valor de 211.000 reales, todo ello procedente de las reforestaciones realizadas en la época de Sanz. En el contrato que se firmó se fijaba el número de árboles que se podían talar anualmente, así como la reposición de los mismos. El incumplimiento de esta cláusula llevó a que al final del contrato de Remisa, la arboleda existente fuera una octava parte de la inicial con una pérdida para la Hacienda Pública de 1.273.316 reales.

Remisa inicia las labores metalúrgicas por vía seca, que se encontraban abandonadas, continuando con la cementación natural. Desde el inicio de las actividades, se dedicó a poner a pleno rendimiento las

explotaciones mineras y a la restauración de las 18 fábricas que se destinaban a la fundición y afino del cobre, instalando los primeros hornos de reverbero para afino en 1831. Para esta época, un 85% de la producción total de cobre procedía del sistema de vía seca o fundición de minerales (que precisaba carbón y leña, que posteriormente evaluaremos) y sólo un 15% correspondía a las labores de vía húmeda o cementación natural.

En 1839 se estableció por Ignacio Goyanes la calcinación de los minerales a cielo abierto, por el sistema de las teleras, por parecerse los montones de mineral, una vez calcinados, a un pan típico de la zona con ese nombre, con lo que se consiguió un importante ahorro de combustible.

También ese año, se comenzó en el sitio conocido como "Los Planes" el aprovechamiento del cobre contenido en los sulfatos procedentes de las minas por cementación natural y la fabricación de caparrosa obteniéndose más de 1.000 arrobas mensuales a partir de 1841, dando lugar a un subarriendo a cargo de Vicente Prebe.

En 1841 comenzó a utilizarse en Riotinto la cementación artificial, método que fue progresivamente desplazando a la vía seca, obteniéndose en 1849, año de la finalización del contrato de alquiler de Remisa, el 87,47% del cobre por este sistema. En 1845, según publicaba la Gaceta del 9 de septiembre, obtuvo una patente Felipe Prieto de la cementación artificial como nuevo invento, con protección para su utilización por 15 años. Esto supuso un gran alivio para Remisa, que ya había sido denunciado en 1837 por la tala abusiva de arboleda, pues el nuevo sistema sólo consumía monte bajo en la calcinación y carbón en el afino.

Hay que tener en cuenta que la cementación artificial del cobre comenzó a utilizarse en Europa a principios del siglo XV, siendo descrita por Basilio Valentín en su obra "*Currus Triomphalis Antimoni*", y por Álvaro Alonso Barba en su libro "*Del Arte de los Metales*" impreso por primera vez en 1640, y que fue propuesto posteriormente en un informe de Francisco Angulo en 1787.

Por esta razón es sorprendente que el Estado concediera una patente para un método metalúrgico, conocido desde hacía siglos y ampliamente utilizado en otros países. Obtenida la patente por Prieto, y ante la próxima finalización del contrato de alquiler de las minas, se crea la empresa "Los Planes" para la explotación del "*invento*", de la que es socio Remisa, a la que realiza una subcontrata para el beneficio de los vitriolos y aplicación de la cementación artificial, cediéndole sus antiguas fábricas, con los edificios, maquinarias e instalaciones existentes en Los Planes.

Este contrato fue realizado sin ponerlo en conocimiento de la Real Hacienda (Aldana, 1875).

Los procesos metalúrgicos

Una vez rehabilitadas las minas en 1725, el proceso metalúrgico utilizado fue el de cementación natural; en 1737 se inició la vía seca, y a partir de aquí coexistieron ambos sistemas hasta 1841, en que se comienza por el Marqués de Remisa la cementación artificial de los minerales (Fig. 1).

La vía seca o fundición

Esta vía comprendía tres etapas: tres calcinaciones al aire libre, fundición y afino.

El mineral estaba formado por calcopiritas, piritas y en menor proporción por óxidos y sulfuros secundarios.

Las calcinaciones tenían por objeto eliminar el azufre y oxidar el cobre, y eran previas a la fusión y afino, realizándose a alta temperatura.

El mineral extraído de la mina, una vez triturado al tamaño de una nuez, se llevaba a unos grandes terraplenes donde se apilaba en montones de forma cónica, con un diámetro (dependiendo de la cantidad de mineral a calcar) de cinco metros, por dos metros de altura, sobre leña de encina, dejándose su eje hueco que se rellenaba con carbón de brezo; a estos montones se les denominaba hornos.

Ante la escasez de madera y carbón vegetal, así como los elevados precios de estas materias primas, llevaron a Goyanes a establecer en 1839 la calcinación del mineral al aire libre en teleras, por su forma parecida a un pan de la zona denominado telera, después de la calcinación, de donde le viene este nombre, sistema que ahorra combustible, respecto a los hornos cónicos, y costes de manipulación.

Se encendían simultáneamente de 14 a 20 montones, prendiéndolos por la parte superior y dejándolos abandonados para que se cocieran. Una vez consumido el combustible, se deshacían los hornos, separándose lo que no se había calcinado completamente, para someterlo a un segundo y tercer fuego, hasta su completa calcinación; el calcinado se enviaba a continuación a los hornos de fusión. Como estas calcinaciones se hacían al aire libre, únicamente se realizaban en tiempo de verano, pues perjudicaba mucho la lluvia (Flores Caballero, 1983b).

Para los hornos cónicos, la primera tostación duraba unos 20 días; la segunda y tercera duraban de

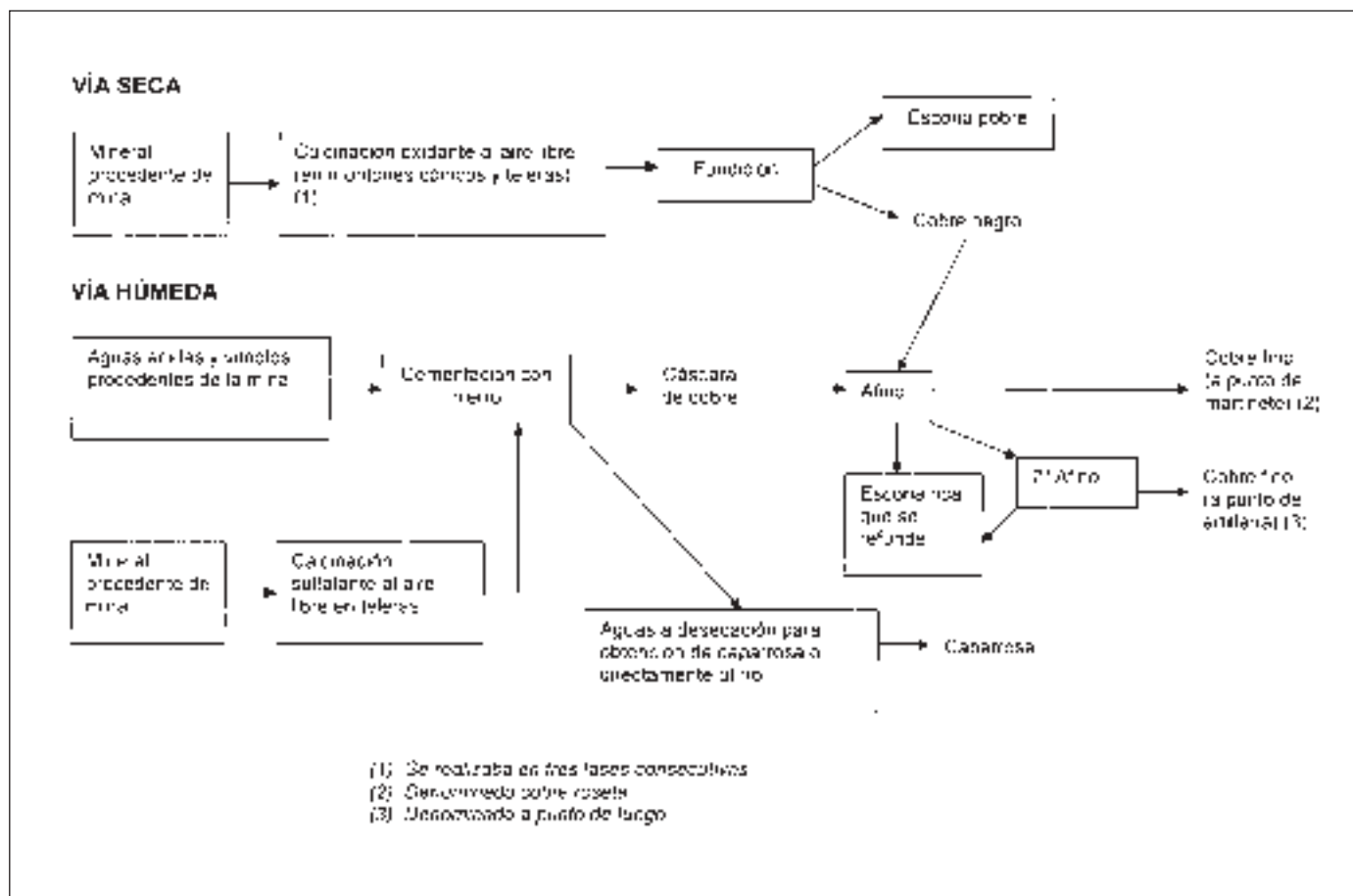
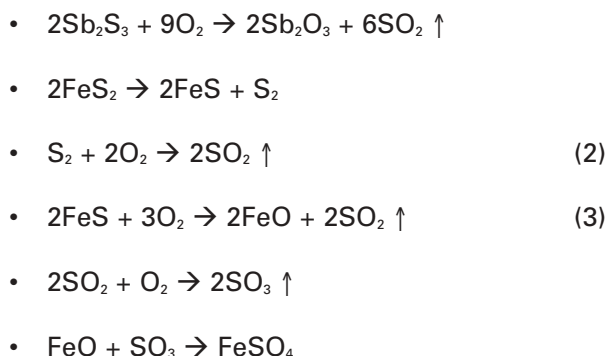
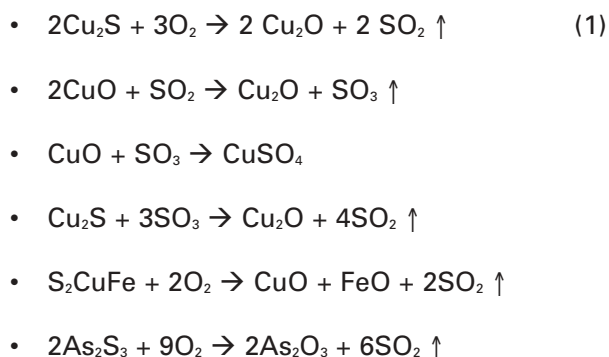


Fig. 1. Procesos metalúrgicos de Ríotinto desde la rehabilitación de las minas (1725) al Marqués de Remisa (1849)
 Fig. 1. Metallurgical process in the Ríotinto Mines from overhaul (1725) to Marquis of Remisa (1849)

ocho a diez días, mientras que para las teleros, que eran de mayores tamaños, la duración era de 30, 15 y 10 días respectivamente.

En la tabla 1 se establece una comparación entre un horno cónico y una telera para una carga de 5 tn, basado en datos de Luis de la Escosura de 1845 (Salkield, 1987).

Las reacciones químicas que se producían eran las siguientes:



Siendo las reacciones (1), (2) y (3) muy exotérmicas. A continuación, el mineral calcinado se llevaba a los hornos de fundición o de manga que eran conocidos localmente como alemanes, instalados en época de Tiquet (1750), donde se obtenía el cobre negro, que debía tener la suficiente pureza, para pasar a la fase de afino. Estos hornos tenían forma prismática con base de 60 centímetros de lado y una altura de 1,6 metros.

	Horno Cónico	Telera	Ahorro
Mineral (en tn)	5	5	-
Madera de encina (tn)	0,490	0,390	0,100
Coste de manipulación (reales/tn)	9	6,5	2,5
Tiempo en horas	110	56	54

Tabla 1. Carga tipo de horno cónico y telera, en el que se refleja el consumo de madera, costes de manipulación, tiempo y ahorro por el sistema de telera

Table 1. The charge for the types of furnace conic and "telera", showing the consumption of wood, costs for the manipulation, time and saving for the method of "telera"

Se producían diariamente entre 83-84 kg de cobre negro por horno, con ley del 80% en cobre.

La siguiente fase consistía en el afino del cobre negro, para lo cual se llevaba éste a los hornos de afino que eran de dos tipos de cubas denominados alemanes y de reverbero (1831). Los alemanes eran iguales que los de fusión aunque de menor tamaño. El horno de reverbero (de diseño alemán), contaba con un hogar alimentado con leña, cuyo calor reflejado producía la fusión del cobre negro, y a través de unas toberas se le inyectaba aire con objeto de oxidar las impurezas.

El rendimiento de la fábrica de cobre (fusión más afino) era aproximadamente del 85%.

Los inconvenientes de la vía seca eran:

- la gran deforestación que producía como consecuencia de las necesidades de madera y carbón de los hornos
- la lluvia ácida producida por el anhídrido sulfuroso y sulfúrico emitido a la atmósfera, que arrasaba los campos
- el proceso iba mejor con minerales ricos en cobre (>3%, superior a la media del yacimiento)
- la pérdida de azufre del mineral no era aprovechada para la obtención de ácido sulfúrico.

Las ventajas eran:

- menor necesidad de "stocks" y por tanto menor financiación
- menor superficie ocupada por los hornos cónicos y teleras, dado el menor tiempo que necesitaba el proceso
- mayor aprovechamiento del cobre contenido en el mineral.

Vía húmeda

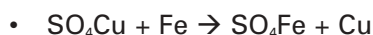
La precipitación de un metal de una disolución acuosa por acción de otro metal que se oxida recibe el nombre de cementación. En este proceso intervenían

al menos dos metales: uno noble en disolución que va a reducirse para precipitar, y otro menos noble que se usa como reductor y que queda en disolución en forma oxidada.

Cementación natural

Consiste en la precipitación del cobre contenido en las aguas ácidas del drenaje de la mina, de las disoluciones de vitriolos, o de riego de minerales pobres en cobre.

Este procedimiento, que se cree que era utilizado en Ríotinto desde la antigüedad, consiste en poner en contacto las aguas ácidas de mina con chatarra o chapa de hierro, produciéndose la reacción básica de cementación:



De acuerdo con esta reacción se necesitarían 0,88 kg de hierro por kg de cobre obtenido, pero en la práctica, su consumo a veces podía llegar a 3,5 kg debido a otras reacciones desfavorables, considerándose como normal 2 kg de hierro por kg de cobre, lo que hacía perder beneficios al proceso (Frías y Sánchez, 1988).

Las reacciones desfavorables son las siguientes:

- $\text{Fe} + \text{SO}_4\text{H}_2 \rightarrow \text{SO}_4\text{Fe} + \text{H}_2 \uparrow$
- $2\text{Fe} + 3\text{SO}_4\text{H}_2 \rightarrow (\text{SO}_4)_3\text{Fe}_2 + 3\text{H}_2 \uparrow$
- $\text{Fe} + (\text{SO}_4)_3\text{Fe}_2 \rightarrow 3\text{SO}_4\text{Fe}$
- $\text{Cu} + (\text{SO}_4)_3\text{Fe}_2 \rightarrow \text{SO}_4\text{Cu} + \text{SO}_4\text{Fe}$

Por tener lugar el proceso al aire libre se producen las siguientes reacciones:

- $\text{Cu} + \text{SO}_4\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_4\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Fe} + \text{SO}_4\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_4\text{Fe} + \text{H}_2\text{O}$
- $2\text{SO}_4\text{Fe} + \text{SO}_4\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow (\text{SO}_4)_3\text{Fe}_2 + \text{H}_2\text{O}$

La cementación natural se realizaba en el socavón de San Roque (antigua galería romana de desagüe) contando con unos canales de madera embreada, con unas dimensiones de 0,38 varas de ancho por 0,24 de profundidad, en los cuales se depositaba planchuela de hierro, sostenida sobre pajuela, en dirección transversal a la corriente, siendo el desnivel mayor al principio que al final.

Los inconvenientes eran:

- el consumo de hierro, superior al estequiométricamente necesario
- el vertido de aguas ácidas, con metales pesados, a ríos y arroyos en caso de no recuperarse la caparrosa

Las ventajas eran:

- proceso sencillo que necesitaba poca mano de obra
- alta rentabilidad del sistema, que no necesitaba calcinaciones ni fundiciones, sólo afino
- poca necesidad de combustible, sólo en el afino
- no necesitaba extracción de mineral, ni su transporte y por tanto tampoco necesitaba "stocks", ni ocupación de superficie.

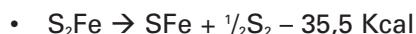
Cementación artificial

La cementación artificial constaba de tres fases: tostación lenta al aire libre, lixiviación y cementación.

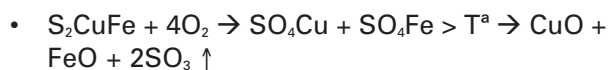
La calcinación lenta (seis a siete meses) o sulfatante se realizaba en montones de 40 a 50 tn de mineral denominados teleras, contruidos sobre una base de jara, en los que se dejaba una chimenea central y diversos conductos para permitir la entrada de aire y regular la temperatura, convirtiendo los sulfuros de cobre en sulfatos solubles en agua.

Conforme se calentaba el mineral se iban produciendo las siguientes reacciones:

- a los 100 °C se desprendía el agua en forma de vapor
- a los 415 °C comenzaba el desprendimiento del azufre lábil mediante la reacción:



- una vez desprendido el azufre se inicia la oxidación del sulfuro de hierro y demás sulfuros metálicos, produciéndose reacciones complejas tendentes a la formación de sulfatos o a la formación de óxidos:

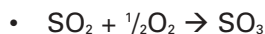


- cada uno de los sulfatos se descompone a una temperatura determinada dependiendo de la atmósfera circundante, que controla el equilibrio:



Fig. 2. Calcinaciones al aire libre (finales del siglo XIX). Fuente: Archivo Fundación Ríotinto.

Fig. 2. Outdoor calcinations (end of XIX century). Source: Ríotinto Foundation Archive



- por encima de los 710 °C se favorece la formación de óxidos de hierro que se combinan con los óxidos de cobre y zinc (ferritos), formando núcleos ricos en cobre e insolubles en agua ácida (CuOFe_2O_3).

La temperatura, por tanto, se debía mantener entre 630 y 710 °C, lo que garantizaba que los productos metálicos fuesen sulfatos y que no se formara óxido de hierro.

La segunda fase del proceso (lixiviación), se disponía el mineral calcinado en los pilones disolvedores, que eran de mampostería, cubiertos con una



Fig. 3. Estalactitas de vitriolos en Cueva del Lago (década de 1880).
Fuente: Archivo Fundación Ríotinto

Fig. 3. Vitriolos stalactites in Cueva del Lago (1880 decade). Source: Ríotinto Foundation Archive

capa de asfalto. Sus dimensiones eran de siete metros de largo, por cuatro metros de ancho, por un metro de profundidad; se llenaban con calcinados 2/3 partes de los mismos, lo que representaba unas 17 tn, inundándose con aguas ácidas. Estas aguas, ya cargadas de cobre, se conducían hasta otros pilones llamados reposadores, para pasar finalmente a los pilones cementadores (3ª fase), donde se cementaba el cobre con lingotes de hierro y finalmente pasaba a los canaleos (aunque en este período no tenemos constancia de esto último) donde terminaba de agotarse el cobre por cementación con el hierro existente en los mismos; seguidamente, las aguas se utilizaban para la obtención de caparrosa o iban directamente a los arroyos.

La cáscara de cementación artificial era más impura que la natural procedente de aguas de mina o vitriolos, debido a la mayor presencia de impurezas de hierro, arsénico, carbón, etc., estando su contenido en cobre comprendido entre el 50 y 75%. El rendimiento global de la cementación artificial se situaba en torno al 60%.

Los inconvenientes de la cementación artificial eran:

- las pérdidas de cobre en los finos no calcinables que aterraban la teler
- la pérdida de cobre soluble durante las lluvias.
- la necesidad de mantener un alto "stock" de mineral en proceso durante un largo período de tiempo (siete meses)
- el alto consumo de hierro
- dificultad de que la calcinación de la telera fuera uniforme
- la pérdida de azufre del mineral, que también se

- producía en la vía seca, pues en esta época no se aprovechaba para la obtención de ácido sulfúrico
- la lluvia ácida producida por las emisiones de anhídrido sulfuroso y sulfúrico, de la que empezaba a sentirse sus efectos, llevando a un agricultor a presentar una denuncia en 1847 (Aldana, 1875), y que en 1888 dio lugar a la sangrienta manifestación del 4 de febrero, en la que según creencia popular hubo más de 200 muertos
- los vertidos de aguas ácidas conteniendo metales pesados que iban al río.

Las ventajas eran:

- podía beneficiar minerales pobres en cobre.
- menor consumo de masa forestal como combustible, que la fundición (jara en las calcinaciones y pinos en el afino), debido a la exotermicidad de las reacciones
- producción de cobre relativamente barato.

Obtención de indicadores ambientales

Vía seca

Tal como mencionamos anteriormente (ver tabla 1), Escosura en 1845 dio la siguiente composición para un horno cónico, que consideramos de tamaño pequeño.

- Mineral pirítico: 5 tn
- Madera de encina: 0,490 tn

Extrapolando estos datos a un horno cónico de 44 tn (más usual), el consumo de madera de encina equivaldría a 4.312 kg o bien 98 kg de madera por tonelada de mineral a calcinar.

Conforme a los datos suministrados por el contador-interventor Sr. Cianca (Rúa Figueroa, 1859) se ha elaborado la tabla 2, que nos servirá para conocer los diversos rendimientos de la vía seca.

Como en principio interesa ver porcentualmente cuál es la pérdida de peso de un horno cónico una vez calcinado, calcularemos la media suprimiendo el año 1783 que se desvía excesivamente, lo que nos da 38,7% de pérdida de peso; tendremos que un montón cónico de 44 tn se nos convierte en 27 tn, lo que nos da un consumo de madera por tn de calcinado de:

- $4.312 \text{ kg madera} / 27 \text{ tn de calcinado} = 159,7 \text{ kg/tn.}$

La carga diaria de un horno de fundición era (Salkield, 1987):

- Calcinados: 1.140 kg
- Escorias antiguas: 1.600 kg (fundente)
- Carbón vegetal: 1.350 kg.

Calculando el porcentaje de cobre negro producido respecto del mineral calcinado, excluyendo el año

1783, nos da el 7,35%, que supone 83,79 kg de cobre negro, con una ley del 80% de cobre.

Por tanto, se necesitaban 16,1 kg de carbón por kg de cobre negro, que traducido a madera (Canseco Medel, 1968), equivalía a 64,4 kg de madera por kg de cobre negro producido.

El cobre negro se refinaba en hornos de manga y a partir de 1830 en horno de reverbero. Desconocemos la carga del horno de manga, por lo que los cálculos que siguen se refieren al de reverbero (Salkield, 1987):

La carga era:

- 4.400 kg de cobre negro
- 1.000 kg de escorias de fundición y refino
- 4.200 kg de leña.

Por tanto 4.400 kg de cobre negro, suponen 3.542,5 kg de cobre refinado y 1.000 kg de escorias de fundición y refino, a las que suponemos un contenido de cobre del 10%, hacen 100 kg de cobre metal, que para la recuperación considerada suponen 80,51 kg de cobre refinado procedente de las escorias, lo que nos da un total de 3.623 kg de cobre refinado.

Tendremos un consumo de leña para el horno de refino de:

- 4.200 kg de madera / 3.623 kg de cobre refinado = 1,16 kg de leña por kg de cobre refinado.

Procedente de la calcinación y fundición el consumo de madera era de 66,57 kg de madera por kg de cobre negro producido, que para una carga de 4.400 kg de cobre negro representa 292.908 kg de madera, que por kg de cobre refinado nos da 80,85 kg de madera.

Total de madera consumida por kg de cobre refinado:

- 1,16 kg (refino) + 80,85 kg (calcinación y fundición) = 82,01 kg,

con lo que hemos obtenido un indicador medioambiental de consumo de combustible para la vía seca y hornos de calcinación cónicos.

A continuación se hace el mismo cálculo pero en vez de un horno cónico utilizamos una telera, cuya composición sería:

- Mineral pirítico: 5 tn
- Madera de encina o pino: 0,390 tn

Lo que supone 78 kg de madera por tn de mineral a calcinar.

Repitiendo todo el proceso explicado anteriormente llegamos a un consumo de madera por kg de cobre refinado de 81,47 kg.

Por tanto la metalurgia del cobre por vía seca, con teleras supone un ahorro respecto de los hornos cónicos de 0,54 kg de madera por kg de cobre refinado.

Vía húmeda

La cementación natural sólo consumía combustible en el afino, que ya lo tenemos calculado, 1,16 kg de madera por kg de cobre refinado.

Calculamos a continuación el consumo de madera en la cementación artificial, y para ello partimos de que la calcinación era lenta (seis a siete meses), que las reacciones eran exotérmicas por lo que solamente era necesario iniciarlas con jara; se necesitaban 15 kg de jara por tn de mineral a calcinar para iniciarla, perdiendo un 25% de su peso cuando estaba bien calcinada (Gonzalo y Tarín, 1888).

Por lo tanto tenemos que el consumo de jara por kg de cáscara de cobre será:

- 25 kg de jara / 15,9 kg de cáscara = 1,57 kg de jara por kg de cáscara de cobre.

La cáscara se enviaba al horno de refino, por lo que hemos que tener en cuenta este paso para hallar

PRODUCCIONES DE LAS MINAS Y FÁBRICAS DE RIOTINTO (1779-1783) EN KG								
Año	Mineral extraído de mina	Mineral calcinado entrado en fundición	% de pérdida de peso de mineral calcinado respecto del extraído de mina	Cobre negro producido	% de cobre negro respecto del mineral calcinado	Cobre refinado (roseta)	% de cobre refinado respecto del cobre negro	% de cobre recuperado del mineral
1779	4.033.358	1.418.553	35,17	112.702	7,94	81.734	72,52	2,03
1780	4.009.597	1.500.079	37,41	112.024	7,47	92.822	82,86	2,31
1781	4.418.541	1.582.572	35,82	114.025	7,21	91.539	80,28	2,07
1782	3.100.249	1.438.716	46,41	97.474	6,78	76.400	78,38	2,46
1783	3.697.479	2.360.935	63,85	156.114	6,61	96.828	62,02	2,62
5 años	19.259.224	8.300.855	43,10	592.339	7,14	439.323	74,17	2,28
Media anual	3.851.845	1.660.171	43,10	118.468	7,14	87.865	74,17	2,28

Tabla 2. Producciones de las minas y fábricas de Riotinto (1779-1783) en kg
Table 2. Productions of Riotinto Mines (1779-1783), in kg

el consumo total de madera. Supongamos que se cargara el horno de afino únicamente con cáscara, tendríamos:

- 1,57 kg de jara por kg de cáscara x 4.400 kg de cáscara = 6.908 kg de jara.
Por kg de cobre refinado será:
- 6.908 kg de jara / 3.623 kg de cobre refinado = 1,91 kg de jara por kg de cobre refinado.

Por tanto, el total de masa forestal consumida en la obtención de un kilogramo de cobre fino por el sistema de cementación artificial será (cuadro 3):

- 1,16 kg (afino) + 1,91 kg (calcinación) = 3,07 kg de masa forestal por kg de cobre refinado, de los que 1,16 kg por kg de cobre fino, corresponde a madera.

A partir de la tabla 3, hemos elaborado la tabla 4. Por ello sabemos el cobre obtenido y la madera consumida para los períodos estudiados (tabla 5).

Conclusiones

El consumo de combustible de Tiquet y Sanz fue de 82,01 kg de madera por kg de cobre fino producido, pues aunque sabemos que beneficiaron cobre por cementación natural, las cantidades debieron de ser pequeñas, y no disponemos de estos datos de producción. El Estado rebaja esta cifra a 68,72 kg de madera debido a que se produce un incremento de la producción de cobre por cementación natural, incluso hubo años en que sólo se obtuvo cobre por este sistema y finalmente Remisa la rebaja a 33,91 kg de madera, debido a la implantación de la cementación artificial ante la escasez de madera, sistema que junto a la cementación natural eran prácticamente los únicos existentes a la finalización de su contrato de alquiler, habiéndose producido el mayor consumo de madera de 1829 a 1840, período en que el grueso de la producción procedía de la vía seca.

La cementación natural era el sistema más barato de obtención de cobre y el que menos daño producía al medio ambiente, aunque siempre estuvo descuidada por diversas causas entre las que destacamos: inadecuada pendiente dada a los canales; tramos en que no existían, yendo las aguas ácidas por el piso de la mina con la consecuente pérdida de parte de ellas, deficiente suministro de hierro y no darse la suficiente longitud a los mismos con objeto de poder agotar todo el cobre. Indudablemente si se hubieran corregido todas estas causas, la producción hubiera sido mucho mayor, estando su techo en la cantidad de agua ácida que manaba de los diversos socavones y de su contenido en cobre.

A Tiquet hay que reconocerle su perseverancia en llevar a cabo un proyecto, que inició su tío Wolters, en

el que creía firmemente pese a las dificultades administrativas y de todo tipo que encontró en su camino, consiguiendo poner en marcha la vía seca, para lo que trajo metalúrgicos de Suecia y Alemania.

A Sanz se debe el convertir el establecimiento en un verdadero centro industrial, una vez superadas las dificultades de la puesta en servicio del sistema metalúrgico de vía seca, y su visión de futuro repoblando el bosque.

La explotación por la Real Hacienda se caracterizó por la penuria económica, que impedía realizar las mejoras tecnológicas propuestas por los ingenieros, la falta de materias primas fundamentales para la producción de cobre, como el hierro necesario para la cementación, etc., lo que hacía que las minas no fueran rentables y supusieran una pesada carga para el erario público, llevando primero a su alquiler al Marqués de Remisa y a que poco a poco fuera cuajando la idea de venderlas.

A Remisa tenemos que atribuirle la abusiva tala de arboleda en su primera etapa, reduciéndola a una octava parte de la inicialmente entregada en 1829 por el Estado, sin que realizara las repoblaciones estable-

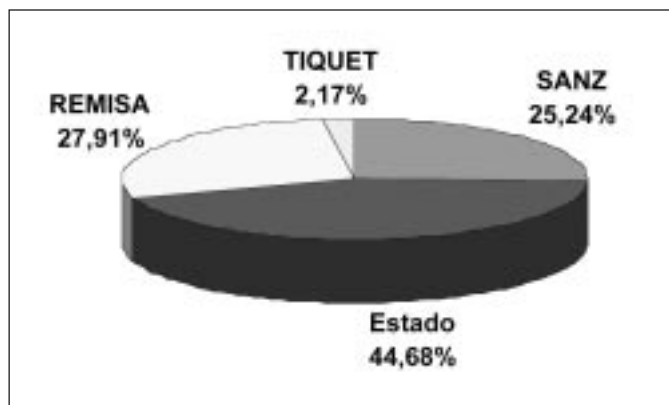


Fig. 4. Porcentaje de consumo de madera por explotador
Fig. 4. Wood usage percentage by exploiter

Vía Seca		Vía Húmeda			
Montones cónicos	Teleras	Cementación natural	Cementación artificial		
			Jara	Madera	Total masa forestal
82,01	81,47	1,16	1,91	1,16	3,07

Tabla 3. Cuadro comparativo de los consumos de combustibles en kg en función del sistema metalúrgico utilizado (1725-1849)
Table 3. Comparative diagram for the fuel usage in kg depending on the metallurgical system (1725-1849)

Explotador	Período	Cobre fino de fundición	Consumo de madera por la fundición	Cobre fino de cementación natural	Consumo de madera por la cementación natural	Cobre fino de cementación artificial	Consumo de madera por la cementación artificial	Consumo de monte bajo por la cementación artificial	Cobre fino total	Consumo total de madera	Consumo total de masa forestal
TIQUET	14/11/1727 a 11/9/1758	156.860	12.864.091	-	-	-	-	-	156.860	12.864.091	12.864.091
SANZ	12/9/1758 a 31/1/1783	1.820.475	149.707.202	-	-	-	-	-	1.820.475	149.707.202	149.707.202
ESTADO	1/2/1783 a 31/3/1829	3.222.556	264.281.818	633.784	735.191	-	-	-	3.856.340	265.017.009	265.017.009
REMISA	1/4/1829 a 23/4/1849	1.980.332	162.101.095	991.590	1.150.242	1.925.502	2.233.582	3.677.710	4.897.424	165.484.918	169.162.628
TOTAL GENERAL	14/11/1727 a 23/4/1849	7.180.223	588.954.206	1.625.374	1.885.433	1.925.502	2.233.582	3.677.710	10.731.099	593.073.220	596.750.930

Tabla 5. Producción de cobre fino, consumo de madera y masa forestal en kg por los diversos explotadores desde 1727 a 1849
Table 5. Copper production, wood usage and forest in kg, classified by exploiter from 1727 until 1849

Explotador	Período	Cobre	Madera consumida	% de consumo de madera	Consumo de madera por kg. de cobre
TIQUET	14/11/1727 a 11/9/1758	156.860	12.864.091	2,17	82,01
SANZ	12/9/1758 a 31/1/1783	1.820.475	149.707.202	25,24	82,01
ESTADO	1/2/1783 a 31/3/1829	3.856.340	265.017.009	44,68	68,72
REMISA	1/4/1829 a 23/4/1849	4.879.424	165.484.918	27,91	33,91
TOTAL	14/11/1727 a 23/4/1849	10.713.099	593.073.220	100	-

Tabla 6. Producción de cobre y consumo de madera en kg para cada uno de los períodos analizados
Table 6. Copper production and wood usage in kg for each period in study

cidas en su contrato de alquiler, y en su haber tenemos que poner que durante su asiento se implantó (obligado por la escasez de madera), pese a las dificultades tecnológicas que tenía, la cementación artificial de los minerales, lo que supuso la disminución de la presión sobre el bosque.

Referencias

- Aldana, L. 1875. *Las minas de Riotinto en el transcurso de siglo y medio*. Establecimiento Tipográfico de Pedro Núñez. Madrid. 540 pp.
- Avery, D. 1985. *Nunca en el cumpleaños de la reina Victoria*. Ed. Labor. Barcelona. 410 pp.
- Bray, J.L. .1962. *Metalurgia extractiva de los metales no férreos*. Inter.-Ciencias. Madrid. 571 pp.
- Canseco Medel, A. 1968. *Tecnología de combustibles*. E.T.S.I.M. Madrid. 507 pp.
- Elhúyar, F. 1854. "Relación de las minas de cobre de Riotinto". *Revista Minera*, Tomo V. Madrid.
- Escosura, L. 1845. "De la fundición de los minerales de las minas de Riotinto". *Anales de Minas*, Tomo III. Madrid.
- Ezquerria del Bayo, J. 1852. *Memoria sobre las minas nacionales de Riotinto presentadas al Gobierno de S.M..* Imp. Viuda de D. Antonio Yenes. Madrid. 109 pp.
- Ferrero Blanco, M.D. 1994. *Capitalismo minero y resistencia rural en el Suroeste andaluz*. Diputación Provincial de Huelva. 225 pp.
- Flores Caballero, M. 1981. *Las antiguas explotaciones de Riotinto*. Huelva. 93 pp.
- Flores Caballero, M. 1983a: *La rehabilitación borbónica de las minas de Riotinto*. Huelva. 126 pp.
- Flores Caballero, M. 1983b: *Riotinto: La fiebre minera del XIX*. Diputación Provincial de Huelva. 218 pp.
- Frias y Sánchez. 1988. "El proceso productivo anterior a la colonización inglesa". *I Congreso Nacional Cuenca Minera de Riotinto*. Riotinto.
- Gonzalo y Tarín, J. 1888. *Descripción física, geológica y minera de la provincia de Huelva*. Imp. M. Tello. Madrid. 1331 pp.
- Llorente y Plá (Ed.) 1991: *Minería química*. I.T.G.E. Madrid. 652 pp.

- Pérez Macías, J.A. 1996. *Metalurgia extractiva pre-romana en Huelva*. Serv. Public. Univ. Huelva. 235 pp.
- Pinedo Vara, I. 1963. *Piritas de Huelva. Su historia, minería y aprovechamiento*. Ed. Summa. Madrid. 1003 pp.
- Rua Figueroa, R. 1859. *Ensayo sobre la historia de las minas de Riotinto*. Imp. Viuda de D. Antonio Yenes. Madrid. 319 pp.
- Salkield, L.U. 1987. *A technical history of the Riotinto mines: some notes on exploitation from pre-Phoenician times to the 1950s*. The Institution of Mining and Metallurgy. London. 114 pp.
- Recibido: Noviembre 2002
Aceptado: Enero 2004