



# Estudio de aleaciones cobre-arsénico.

C. ZIOBROWSKI, E. CABANILLAS, T. PALACIOS Y L. GONZALEZ

**Abstract:** Many archaeological objects are made of copper and arsenic (arsenical copper, arsenical bronze) and it is frequent to wonder if arsenic was included accidentally and why was it abandoned on behalf of tin. Searching to broaden our knowledge of alloys to analyze archaeological objects from Norwest Argentina, we made an alloy of Cu 80 and As 20 by weight and studied the loss of arsenic, determination of the casting structures, x-rays fluorescence, re-crystallization and metallography after different thermal and mechanic treatments. Results are compared with previous bibliography.

**D**urante mucho tiempo la posición dominante en las investigaciones arqueometalúrgicas consideró como bronce sólo a las aleaciones de cobre y estaño, este último elemento en proporciones significativas. Sin embargo, las evidencias acumuladas fueron indicando que, además de esa combinación, en la antigüedad fue importante la aleación de cobre con arsénico, a la que algunos autores llamaron cobre arsenical y otros bronce arsenical. En Asia Occidental y Europa esta aleación fue regularmente producida entre aproximadamente el 3500 y el 1600 a. C., hasta ser reemplazada por el bronce estañífero [Lechtman, 1991].

En torno al tema de la producción, uso y abandono del bronce arsenífero se generaron interesantes polémicas que promovieron avances en el conocimiento general de la metalurgia del pasado. Uno de los temas centrales fue establecer si este material era producido con expresa intención del artesano o si provenía de simple contaminación de la mena de cobre utilizada [Marechal, 1958]. En general, las depósitos de óxidos y carbonatos de cobre suelen estar geológicamente asociados con cantidades menores de minerales que contienen arsénico. Algunos sulfuros son, por naturaleza, potenciales bronce arsenicales, como la enargita -19% As y 46% Cu- y la tennantita -21% As y 53% Cu- [Charles, 1967; 1992].

El arsénico es un elemento sumamente volátil, no obstante lo cual, si minerales oxidados de cobre contaminados son fundidos en condiciones reductoras, una cantidad variable de arsénico puede ser retenida en el metal. La cuestión se hace más compleja cuando se trabaja directamente con sulfuros. En estos casos es necesario implementar una tostación de la mena, antes de la reducción, con el objeto de separar el exceso de azufre. En fundiciones experimentales se ha observado que durante la tostación de un sulfuro

Los autores forman parte del Grupo de Arqueometalurgia, UTN, Regional Buenos Aires, Medrano 951 (1179) Buenos Aires. República Argentina.

La totalidad de los estudios fue realizada en los laboratorios del Centro Atómico Constituyentes de la Comisión Nacional de Energía Atómica.

de cobre y arsénico se pierde, en forma de humos, hasta un 50% de este último elemento (Lechtman, 1980), pero que el resto es retenido en la posterior fusión reductora (cf. Budd y Ottaway, 1991:133). Las temperaturas del contenedor de fundición, las características de la colada y las eventuales operaciones de refinación del metal obtenido, en condiciones oxidantes, pueden conducir a una mayor disminución de la proporción de arsénico (cf. Pollard et al., 1991). Incluso: «...severe loss of arsenic can take place when the metal is worked under oxidizing conditions in the solid state» (Tylecote, 1980:188).

Varios autores han tratado de definir la intencionalidad en la producción del bronce arsenical a partir de la proporción de aleante contenido (Budd y Ottaway, 1991). Coghlan expresó, por ejemplo, que: «In the case of arsenical coppers which contain a low percentage of arsenic, say 1 or 2 per cent, the arsenic content will have derived as an impurity of the ore melted» (Coghlan, 1975:22).

Tylecote participó de la idea de que metales con proporciones menores al 2% de arsénico provienen de la fusión de minerales de cobre contaminados. «Most copper ores contain a little arsenic and a proportion is recovered during smelting giving about 1-2% in the copper» (Tylecote, 1987:43). El más alto porcentaje para diferenciar la intencionalidad de la aleación fue propuesto por Rovira Llorens (1991), quien habló de la necesidad de un 4 a 6% de arsénico, proporción a partir de la cual, según expresa, comienzan a verificarse mejoras en las cualidades físicas del producto, como dureza y capacidad de trabajo en frío.

Una entusiasta impulsora de la idea de considerar a la combinaciones cobre-arsénico como verdaderos bronce fue Lechtman (Hosler et al., 1990), contextualizando su producción en el desarrollo de la metalurgia andina. En este sentido, propuso llamar cobres arsenicales a aquellos materiales con menos del 0.1% de arsénico y aleaciones bajas cuando las proporciones se ubicaran entre 0.1% y 0.5% de arsénico. Desde esta postura, puede considerarse bronce arsenical a aquellas aleaciones con contenidos mayores a 0.5% de arsénico, punto en el cual las cualidades físicas del material se hacen notorias (Zwicker, 1991; cf. Rovira Llorens, 1991; Budd y Ottaway, 1991). Lechtman, (1991) manifestó que la evidencia proveniente de la región andina sugiere que las aleaciones de cobre-arsénico fueron producidas directamente a través de cargas controladas en el horno. Al respecto, realizó experimentos utilizando menas cuproarsenicales, total o parcialmente tostadas, y óxidos de cobre, con los que obtuvo lingotes que alcanzaban en su composición 7% de arsénico.

La información arqueometalúrgica del Viejo Mundo sugiere que, gradualmente, la aleación cobre-arsénico fue reemplazada por el bronce estañífero. Sobre las razones del cambio no hay opiniones coincidentes. Desde las cualidades de los productos, tanto el estaño como el arsénico proporcionan mejoras en el colado, por las propiedades desoxidantes del cobre, en la resis-

tencia a la corrosión y en el trabajado en frío y/o caliente (Véase Lechtman, 1978:511; Budd y Ottaway, 1991). Charles opinó que: «...the gradual cessation of its use in history clearly lies in the extreme toxicity of practically all arsenic salts, particularly the oxides, so readily formed during the processing of arsenic-containing minerals» (Charles 1967:26). Estas razones para explicar el abandono de la producción de bronce arsenicales (ver también Maddin et al., 1977:93) fueron discutidas por otros autores: «Aunque los procedimientos usados para su manufactura produjeran efectos tóxicos, es evidente que los artesanos aprendieron a controlarlos rápidamente. McKerrell y Tylecote (1972) han demostrado, por su parte, que es insignificante y fácilmente controlable el peligro de los humos arsenicales producidos durante la fundición de menas cuproarsenicales» (Lechtman 1978:508).

El hecho es que para la región andina central una producción regular de bronce arsenical es reconocida a partir del 900 d. C., continuando hasta el advenimiento del imperio incaico (Lechtman, 1991:43; 1978; 1986; Mohen, 1990; Bray, 1991). Si bien se conocen objetos de la Huaca de la Luna, en el valle de Moche, ubicados cronológicamente entre el 300 y 500 d. C., con contenidos de hasta el 2 % de arsénico (Mohen 1990; Lechtman 1978; 1980), se ha considerado que hasta comienzos del Período Intermedio Tardío el uso del bronce arsenical fue ocasional y tal vez no intencional (Lechtman 1978:492). En el caso andino, se ha propuesto un sugestivo argumento para dar cuenta del reemplazo de un tipo de bronce por otro:

*«En cuanto a su uso y propiedades, el bronce arsenical y el bronce estannífero parecen ser semejantes. Ninguno de los dos representaba un adelanto metalúrgico. Sin embargo, desde el punto de vista ideológico eran diferentes. Sospecho que la difusión del bronce estannífero en toda el área del Tahuantinsuyu fue consecuencia de un acto político. El bronce estannífero fue la aleación imperial por excelencia, el símbolo del Imperio. Los incas, que dominaban completamente su manufactura, para quienes era fácil controlar el abastecimiento de estaño, pudieron imponerlo a lo largo de todo el territorio andino tal como impusieron el quechua. Ambas fueron medidas tomadas deliberadamente con la intención de unificar, uniformar y controlar determinados aspectos de la cultura que podían fácilmente identificar a los individuos con la condición de sujetos del Estado Inca» (Lechtman 1978:511).*

En una tendencia similar se ubicaron otros autores: «Because tin bronze was found throughout the empire and because the shift to its use was sudden, it is probable that its production was introduced by the Inkas, who would have controlled manufacture by regulating the distribution of the tin» (Earle y D'Altroy 1989:203).

Sin negar la posibilidad de que la producción y uso del bronce estannífero fuera manipulado políticamente por el incario, en algunos ámbitos andinos, concretamente el Noroeste argentino, la producción de esta aleación fue bastante anterior a la expansión del Tawantinsuyu (L. R. González, 1994;

1997). Queda espacio para pensar que, como han señalado algunos investigadores (Tylecote 1979; Hauptmann et al., 1986; Rovira Llorens, 1991), el reemplazo del bronce arsenífero por el estañífero haya tenido que ver con variables técnicas (cf. Charles, 1992). Entre ellas, un aumento en la escala de producción de metales, motivada por una mayor demanda, pudo promover fundiciones con rangos térmicos más controlados y eficientes, con coladas por etapas, lo que se traduciría en una refinación (intencional o no) de los metales base, y en un trabajo en frío más intenso de los objetos terminales. Los artesanos pudieron haber advertido que las propiedades antes apreciadas de la combinación cobre-arsénico tendían a desaparecer (por la eliminación del arsénico), lo que pudo impulsar la experimentación hasta dar con el estaño.

### El bronce arsenífero en el noroeste argentino

El uso de la aleación cobre-arsénico ha sido registrado para épocas agroalfareras tempranas del Noroeste argentino. En contextos funerarios correspondientes a las entidades socioculturales Condorhuasi y Ciénaga (ca. 200 a.C.-600 d.C.), los estudios de algunos objetos metálicos indicaron proporciones de arsénico entre 1.17 y 7.11 % (A. R. González, 1959; Fester y Retamar, 1956). Estas sociedades estuvieron asentadas en los valles centrales de la provincia de Catamarca, a una distancia relativamente cercana de la serranía de Capillitas, que encierra ricos depósitos polimetálicos en

PIEZA	FLUORESC. RAYOS X		EDAX				
	Cu	As	Pb	→	Cu	As	Al
85	96.0	3.1	-	→	-	-	-
19	96.0	3.1	-	→	-	-	-
83	96.0	3.7	-	→	-	-	-
84	95.0	4.2	-	→	-	-	-
60	96.0	3.5		→	94.06	2.80	3.1
03	77.0	1.6	1.6	→	97.3	0.98	
08	86.0	5.5	3.2	→	90.15	5.02	1.6
12a	94.0	5.0					
12b	94.0	5.0					
09	82.0	trz.		→	96.43	0.34	
86	96.0	3.6					
36	99.9	<0.1		→	97.8	2.16	
02	99.9	<0.1		→	99.18		0.8
04	98	1.4					
89	98	trz.		→	98.5		



## Estudio experimental

Como parte de un programa de estudios sobre la arqueometalurgia del Noroeste argentino, nos propusimos producir bronce arsenífero, en condiciones de laboratorio, con el objeto de explorar algunas características físicas de la aleación y obtener información de relevancia arqueológica. Con tal fin se preparó una aleación hipoeutéctica de composición Cu-17%As (en peso) cuyo diagrama de fases se muestra en la figura 5. Como materias primas se usaron cobre electrolítico y arsénico metálico (99,5%). Se obtuvo un lingote de 100 g en un horno de inducción al aire con apropiada ventilación, utilizándose un crisol de grafito. A fin de evitar pérdidas de arsénico por volatilización (sublima a 603°C), este elemento fue agregado al líquido encapsulándolo previamente en una hojuela de cobre. La fusión fue rápida, no se observaron desprendimientos de humos. La aleación se dejó solidificar dentro del crisol, observándose exudación de líquido en la parte superior del lingote. El lingote obtenido fue seccionado en forma longitudinal a fin de poder detectar fenómenos de segregación por gravedad. Una de las secciones fue pulida mecánicamente, atacada electrolíticamente, y examinada mediante metalografía óptica. La aleación fue analizada con microsonda electrónica y fluorescencia de rayos X. Además, se efectuaron mediciones de microdureza Vickers en los microconstituyentes, bajo carga de 50 g. Finalmente, se efectuaron ensayos de forja libre en frío y a 500°C.

	% Cu	% As
zona superior	82.2	17.8
zona central	86.0	14.0
zona inferior	85.4	14.6

## Resultados y discusión

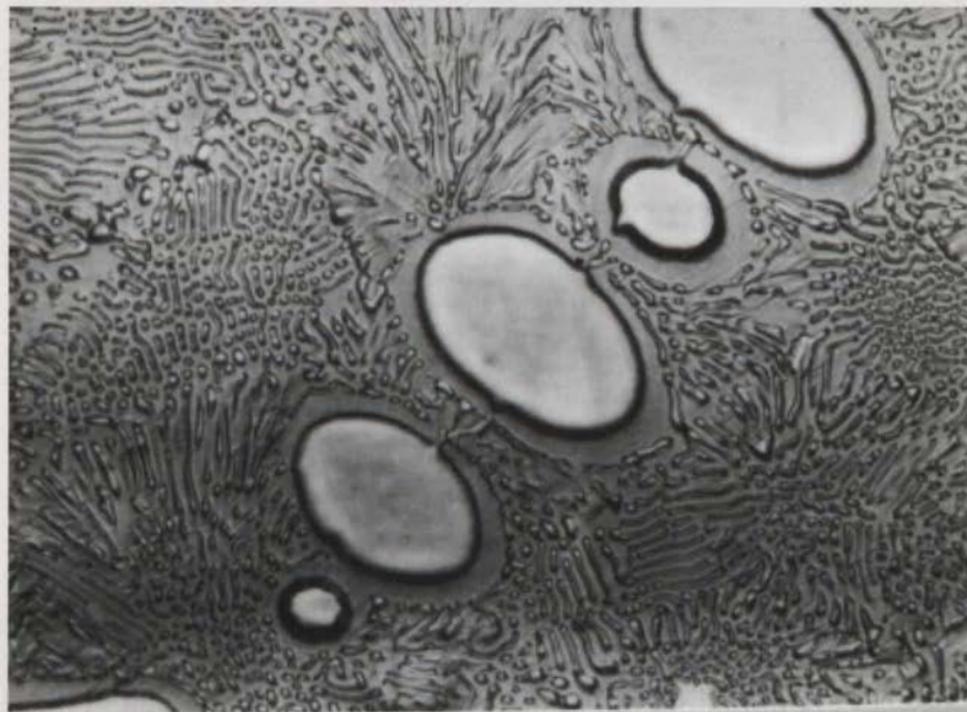
La macroestructura del lingote presenta una zona segregada en la parte superior con gran cantidad de poros esféricos producidos por gases atrapados durante la solidificación. En la parte inferior y media del lingote también se observó porosidad, pero más pequeña, interdendrítica y de forma irregular. Este tipo de porosidad (microrrechupes) se debe a la contracción del cambio de fase y típica de aleaciones con amplio rango de solidificación (Flemings, 1979). Se observó una diferencia apreciable de color entre la parte superior del lingote (plateada) y las restantes zonas (doradas). El análisis por fluores-

encia de rayos X reveló una notable segregación de arsénico en la parte superior. Las mediciones arrojaron los siguientes valores:

La microestructura de las zonas central e inferior está constituida por una fase primaria o proeutéctica de solución sólida rica en cobre (Cu), y un eutéctico interdendrítico Cu-Cu<sub>3</sub>As. La zona superior exhibe gran cantidad de eutéctico (Véase Figura 6). La fase primaria presenta una morfología dendrítica no-facetada (zona clara), mientras que el eutéctico es de tipo laminar.

En la figura 3 se observa un barrido de la muestra efectuado con la microsonda, donde se visualiza la variación del contenido de cobre. Se aprecia un máximo dentro de la fase rica en cobre (91-93%Cu), mientras que el eutéctico exhibe valores de alrededor de 80%Cu, resultados consistentes con el diagrama de fases Cu-As (Subramanian, 1988).

Figura 6: Estructura de solidificación de la aleación Cu-17%As. 100x



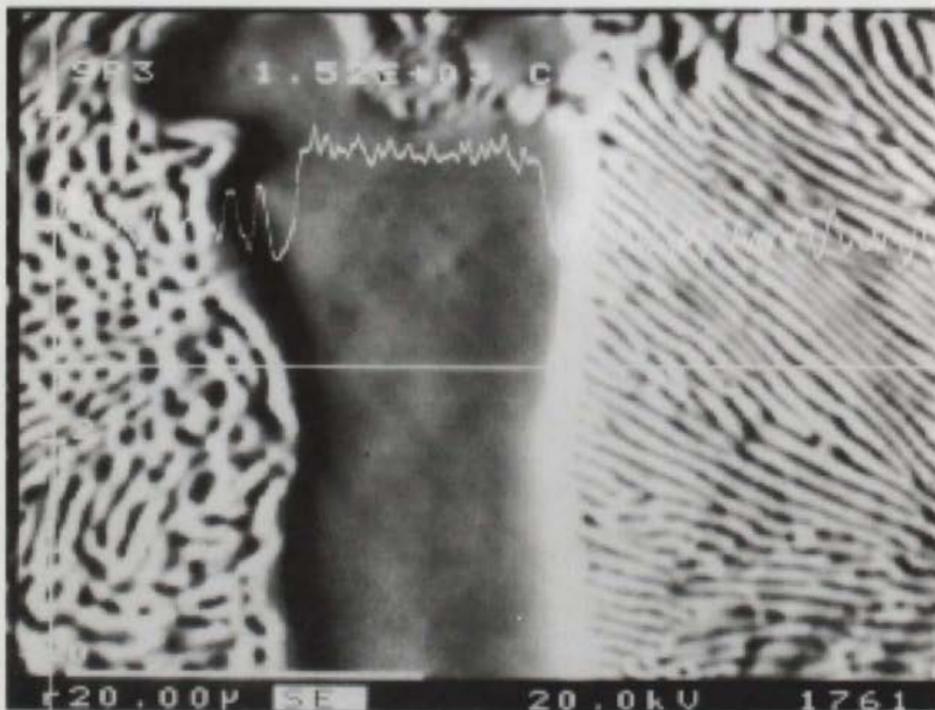


Figura 7: Perfil de Cu determinado con la microsonda

La macrosegregación observada es característica de muchas aleaciones hipoeutécticas con amplio rango de solidificación, y para las cuales el soluto es menos denso que el solvente (Flemings, 197XX). En el presente caso, la aleación Cu-17%As tiene un rango de solidificación de 115°C. El arsénico tiene menor densidad (5,7 g/cm<sup>3</sup>) que el cobre (8,9 g/cm<sup>3</sup>). Durante el intervalo 800-685°C, el líquido interdendrítico aumenta su concentración desde 17%As hasta la composición eutéctica (20,8%As) disminuyendo su densidad. Es decir, el líquido interdendrítico se dilata durante el enfriamiento de la aleación y fluye a través del esqueleto dendrítico de la fase primaria hacia la superficie libre (parte superior del lingote).

Los valores de microdureza fueron los siguientes: 144 H<sub>v</sub> en el eutéctico y 95 H<sub>v</sub> en la fase primaria. La aleación no pudo ser plásticamente deformada en frío. En cambio, a 500°C se alcanza un deformación de 300% en pasos sucesivos.

La aleación preparada exhibe macrosegregación de arsénico originada por la dilatación del líquido interdendrítico durante la solidificación y es muy quebradiza a temperatura ambiente, pero se deforma muy fácilmente en caliente.

## Comentarios finales

Teniendo en cuenta los resultados de los análisis efectuados, por ejemplo, a las piezas del Ambato que se mencionan previamente y análisis de otras piezas, surge la necesidad del conocimiento metalográfico y de fabricación de esta aleación.

Los estudios metalográficos realizados sobre una pieza pueden revelar detalles sobre su fabricación, los minerales utilizados para su fundición, los tratamientos térmicos a que se sometió, las deformaciones en caliente o en frío que sufrió durante su uso o elaboración. La realización de una metalografía en una pieza arqueológica conlleva una alteración de esta. Nuestro grupo carecía de experiencia con estas aleaciones. Industrialmente la aleación de Cu-As no tiene aplicaciones y se conocen algunos trabajos desperdigados sin detalles tales como forma de grano, maclados y otros detalles metalográficos en general. Por esta razón y con el objeto de adquirir conocimiento manual e intelectual, se planificó la realización de una aleación de composición eutéctica que sirviera para realizar una pieza de laboratorio con elementos puros. La primera duda fue acerca de la toxicidad del trabajo debido a la peligrosidad del As. Con las cantidades de metal a fundir usadas no se observaron vapores de As. Este resultado no debe tenerse en cuenta para fundiciones de mayor cantidad que las realizadas, y se recomienda especialmente tomar todos los recaudos posibles en la operación con este metal.

Una vez la pieza estuvo elaborada, se probaron los distintos abrasivos para pulirla, se la atacó químicamente para revelar la estructura metalográfica y luego poder distinguir, en este caso particular, los granos eutécticos de los demás, y averiguar las formas que adquiriría la solidificación. Para ello, se analizaron distintos granos con la microsonda distinguiéndose con seguridad la forma de los granos eutécticos.

Cómo son los granos deformados, y cómo se modifican sus formas con algunos tratamientos térmicos, no son preguntas que puedan contestarse analizando una pieza arqueológica. Cuando se analiza una pieza arqueológica se debe tener conocimiento previo de sus propiedades y para adquirirlo se ha planificado la realización de estudios metalográficos y análisis microscópico usando técnicas de análisis tales como difracción de rayos x, microscopía electrónica de barrido y microsonda de aleaciones de Cu-As que barran en composición las correspondientes a las piezas encontradas. Considerando todas las posibles modificaciones que durante su elaboración y uso pudieran ser observadas en laboratorio. Uno de los interrogantes que existen es

por qué sucede el cambio del As por el Sn o Zn? Se tienen algunas hipótesis que pueden ser: facilidades de yacimientos de minerales cuyas composiciones fueran distintas y que por alguna circunstancia fortuita pudieran ser origen al cambio producido. Existe otra conjetura que expresa un criterio de peso estético o de uso que es el que atiende al color de las piezas y todo lo que de mágico o místico implique la necesidad de cambiar la aleación por el hecho de desearse cambiar su color y que la única forma pudiera ser el reemplazo del As por el Sn. Otra razón pudo haber sido el comportamiento de las piezas ante el uso cotidiano. Para el color se están realizando en este momento una serie de aleaciones de Cu-As y de Cu-Sn a las que se le medirá su color.

Por otra parte, por ejemplo si se conociera la dureza de piezas de laboratorio con distintos procesos de elaboración, se podría por comparación evaluar piezas arqueológicas. Lo mismo con otras propiedades mecánicas. Con lo alcanzado al momento hoy se puede afirmar que con esta experiencia se tiene un grado de conocimiento casi adecuado como para realizar análisis de piezas de colección y además poder confirmar hipótesis elaborativas sobre los métodos de elaboración.

Otro conjunto de preguntas son: cómo se fundió? Cuáles fueron los minerales usados? Se podría reproducir la fusión con minerales próximos a la zona como son las inclusiones que quedan atrapadas en la matriz? Y las escorias? En fin se puede intuir que el próximo paso será la fabricación de estas aleaciones con los minerales accesibles a los lugares de los hallazgos.

**Bibliografía**

BRAY, W. 1991. La metalurgia en el Perú prehispánico. En *Los Incas y el antiguo Perú* 1 : 58-81. Madrid : Sociedad Estatal Quinto Centenario.

BUDD, P. y B. OTTAWAY. 1991. The properties of arsenical copper alloys: implications for the development of Eneolithic metallurgy. En *Archaeological Sciences 1989* :132-142. Oxbow Monograph 9 . Oxford.

COGHLAN, H. H. 1975. Notes on the prehistoric metallurgy of copper and bronze in the Old World. En *Occasional Papers on Technology*, 4:18-128. Pitt Rivers Museum. University of Oxford.

CHARLES, J. 1967. Early arsenical bronzes. A metallurgical view. En *American Journal of Archaeology* 71, 1:21-26.

CHARLES, J. 1992. Determinative mineralogy and the origins of metallurgy. En *Furnaces and Smelting Technology in Antiquity* : 21-28. British Museum Occasional Papers 48. London.

EARLE, T. y T. D'ALTROY 1989. The political economy in the Inka empire: the archaeology of power and finance. En *Archaeological thought in America* : 183-204. Cambridge University Press.

FESTER, G. 1962. Copper and copper alloys in Ancient Argentina. En *Chymia* 8:21-31. Philadelphia : University of Pennsylvania Press.

FESTER, G. y J.A. RETAMAR. 1956. Examen de piezas metálicas procedentes de Catamarca. En : *Revista de Ingeniería Química* XXV, 39:161-171. Santa Fe : Universidad de Concepción.

FLEMINGS, M. C. 1974. *Solidification Processing*. New York : McGraw-Hill.

GONZÁLEZ, A. R. 1959. A note on the antiquity of bronze in N.W. Argentina. En *Actas 33º CIA, II*, : 384-397. San José.

GONZÁLEZ, L. R. 1994. El bronce que sonrío. Metalurgia prehispánica en el Noroeste argentino. En *Ciencia Hoy* 27:25-31. Buenos Aires.

GONZÁLEZ, L. R. 1997. *Bronce bajo el sol. Metalurgia prehispánica en el Noroeste Argentino*. [Manuscrito].

HOSLER, D., H. LECHTMAN y O. HOLM 1990. *Axe-monies and their relatives*. Studies in Precolumbian Art and Archaeology, 30. Dumbarton Oaks Research Library and Collection. Washington.

HAUPTMANN, A., G. WEISGERBER y H. BACHMANN 1986. Early copper metallurgy in Oman. En *The beginning of the use metals and alloys* : 34-51. Cambridge : MIT Press.

LECHTMAN, H. 1978. Temas de metalurgia andina. En *Tecnología Andina* : 489-520. Ravines (comp). Lima : IEP.

LECHTMAN, H. 1980. The Central Andes: metallurgy without iron. En *The coming of the Age of Iron* : 267-334. Yale University Press.

LECHTMAN, H. 1986. Traditions and styles in Central Andean metallurgy. En: *The beginning of the use of Metals and Alloys* : 344-378. MIT Press.

LECHTMAN, H. 1991. The production of copper-arsenic alloys in the Central Andes: highland ores and coastal smelters?. En *Journal of Field Archaeology*, 18, 1:43-76.

LOSSINO, B.N., E.D. CABANILLAS, T. PALACIOS, L.R. GONZÁLEZ y J.A. PÉREZ GOLLÁN. 1997. *Análisis composicional de piezas de Ambato, Noroeste argentino*. Presentado a Jornadas SAM '97 y 1er. Taller Nacional sobre Materiales para la Construcción. Tandil.

MADDIN, R., J..D. MUHLY y T.S. WHEELER. 1977. Como empezó la Edad del Hierro. En: *Investigación y Ciencia* 15:92-99. Barcelona.

MARECHAL, J. R. 1958. Etude sur les propriétés mécaniques des cuivres a l'arsenic. En : *Metaux* 397:377-383.

MOHEN, J. 1990. *Metallurgie préhistorique. Introduction a la Paleometallurgie*. Paris : Masson.

POLLARD, A, M., R. G. THOMAS y P. A. WILLIAMS. 1991. Some experiments concerning the smelting of arsenical copper. En *Archaeological Sciences* 1989: 169-174. Oxbow Monograph 9. Oxford.

ROVIRA LLORENS, S. 1991. Metales y aleaciones del antiguo Perú. En *Los Incas y el antiguo Perú* : 82-97. Sociedad Estatal Quinto Centenario. Madrid.

SHIMADA, I. y J. MERKEL 1991. Copper alloy metallurgy in Ancient Peru. En *Scientific American* 265,1:80-86.

SUBRAMANIAN, P. R y D.E. LAUGHLIN 1988. The As-Cu (Arsenic-Copper) System. En *Bulletin Alloys Phase Diagrams* 9:605-617.

TYLECOTE, R. 1979. *A history of metallurgy*. Metals Society. London.

TYLECOTE, R. 1980. Furnaces, crucibles and slags. En *The coming of the Age of Iron* : 183-228. Yale University Press.

TYLECOTE, R. 1987. *The early history of metallurgy in Europe*. London : Longman.

ZWICKER, V. 1991. Natural copper-arsenic alloys and smelted arsenic bronzes in early metal production. En *Decouverte Du Metal* : 331-337. Paris : Picard.

SHIMADA, I. y J.F. MERKEL 1990. *Metallurgia de aleaciones de cobre en el Perú antiguo*. En *Sci. Am.* : 60-67.