

LA RECUPERACION DE LA PLATA DEL SPEISS EN RIO TINTO

MARK A. HUNT ORTIZ

Jarosita

Es unánimemente aceptado que el único mineral cuya función puede explicar la existencia del volumen de escorias de plata en Rio Tinto es la jarosita.

En 1924 el volumen total de escorias de plata en estas minas se evaluó en unos 15.000.000 ton. El criterio para considerar una escoria como de plata fue el de que tuviera >0.5% de plomo, >60 ppm de plata y <0.5% de cobre.

Recientes investigaciones (Rothenberg y García Palomero 1986,5) han demostrado que el volumen total de escorias producidas en épocas antiguas en Rio Tinto está en torno a los 6.000.000 ton., siendo las de cobre una parte pequeña de este total.

Esta nueva cifra está mucho más de acuerdo con los 2.000.000 ton. de jarositas que los geólogos estiman habían sido extraídas en épocas pre-Romana y Romana (Salkied 1970,90).

En el siglo XIX, antes incluso de que se redescubriera la existencia de esta jarosita, fue notada la presencia de pozos y galerías antiguos exactamente en la línea de contacto entre la montera oxidada, i.e. el gossan, y los sulfuros masivos (Kennedy 1894,5).

Al igual que en las minas de Chipre (Figuras 1 y 2) es en esta zona donde se encuentran concentradas las jarositas, formando bandas terrosas no continuas y con diferentes coloraciones que, modernamente, se han encontrado hasta con anchuras de 1.5 metros (Williams 1950,8).

Las jarositas son básicamente sulfatos de hierro con la composición general $XFe_3(SO_4)_2(OH)_6$, siendo $X = K; Na; Ag; Pb$ o NH (Amoros et al. 1981, 206). Así el grupo de las jarositas incluye las isomórficas plumbo jarosita, natro jarosita y argento jarosita.

La composición de este mineral es bastante desigual por lo que algunos autores piensan que es mejor llamarlo tierra jarosítica que jarosita ya que, afirman, las jarositas propiamente dichas están en pequeña proporción normalmente (Bachmann 1980, 3; Allan 1968,50)

De cualquier forma, jarositas o tierras jarosíticas, lo cierto es que en esa banda entre el gossan y los sulfuros masivos se han concentrado ciertos elementos: plata, plomo, antimonio, bismuto, bario, arsénico, estaño y también parece que puede tener una alta proporción de sílice (Williams 1934, 631–632; Salkied 1979,90; Jenkin 1902,1).(Tabla 1).

La formación de estas bandas argentíferas está claramente relacionada con la erosión y lixiviación de los depósitos de sulfuros masivos, es decir, con la formación de las monteras de gossan.

En las minas de Rio Tinto es muy probable que las jarositas fueran tratadas en el 2º milenio a. de C. por gentes asociadas a los enterramientos en cista del horizonte Atalaia, datado en 1.500–1.100 a. de C. (Pellicer Catalan 1986,330). El examen de las cinco piezas con posible interés metalúrgico recuperadas en un pequeño sondeo realizado en 1984 en las proximidades de el cementerio de cistas que se encuentra situado al sur de la villa de Nerva, parece confirmar esta hipótesis aunque es arriesgado establecer conclusiones con tan pocos datos.

Las piezas mencionadas fueron halladas junto a cerámica similar a la de las cistas, considerándose algunas de ellas como "escorias nodulares" pero siendo en realidad gossan, muy difícil a veces de distinguir de la escoria (Anónimo 1984,3).

De hecho, sólo una de las muestras tenía interés metalúrgico; parecía el fondo de un cuenco cerámico, con pasta gris muy fina. Su análisis ha demostrado que estaba impregnado de plomo argentífero, por lo que su uso en algún proceso relacionado con la recuperación de plata es indudable, e incluso es posible que se utilizara para copelar.

El tipo de cementerio en cistas es abundante en la provincia de Huelva y parece que es en este momento cuando la plata aparece por primera vez en este área; en Calañas se excavó una cista que contenía, junto a la cerámica carenada, cuatro pulseras de plata (Garay y Anduaga 1923, 46–48), en Almonaster la Real se encontraron en varias cistas "pequeños trozos de escoria" y en una, una espiral de plata de sección cuadrangular. En el yacimiento de Castañuelo, datado en 1300 a. de C., fue hallada una pequeña contera de plata con dos remaches (Amo de la Hera 1974, 119–172). Todos estos hallazgos carecen de análisis y no han sido estudiados.

Muestras de mineral procedentes de la excavación que realizó el Dr. P.T. Craddock en los estratos 119 al 100 de Corta Lago correspondientes al periodo desde el Bronce Final hasta el siglo III a. de C., que se encuentran en el British Museum, fueron analizadas por fluorescencia de rayos X semicuantitativa. En todas el hierro era el componente principal pero el color y la densidad variaban así como los demás componentes. La muestra de mineral anaranjada contenía sobre el 4% de plomo y menor cantidad de arsénico. Las otras eran de color rojo, una con una proporción de plomo sobre el 7% y > 1000 ppm de plata. Un último tipo fue analizado, también de color rojo aunque de densidad sensiblemente mayor y con finas líneas blancas cruzándolas. En este caso, como se esperaba, el plomo representaba > 20%.

Este tipo de mineral, las jarositas, no es de ninguna forma exclusivo de Rio Tinto; en la misma provincia de Huelva han sido encontradas en la mina Cueva de la Mora (Salkied 1984,410), otro depósito de sulfuros masivos con montera de gossan. También parece que fueron extraídas en las masas Central y Sur de Tharsis (Checkland 1967,26).

De hecho más de treinta minas de esta provincia, muchas de ellas con evidencia de minería y/o metalurgia antiguas, tienen las condiciones necesarias para tener o haber tenido (muchas de las monteras han sido completamente removidas para explotar por sistema de corta a cielo abierto los sulfuros que cubrían) concentraciones de jarositas (Mapa 1).

En general, parece que cuanto más avanza la investigación sobre la metalurgia antigua de la plata, mayor es la importancia que va adquiriendo el papel de las jarositas en la antigüedad. En el Egeo, en la isla de Siphnos, concentraciones de jarositas, asociadas a gossan, fueron explotadas en el 3º milenio a. de C. (Wagner et al. 1980,77) (Tabla 1).

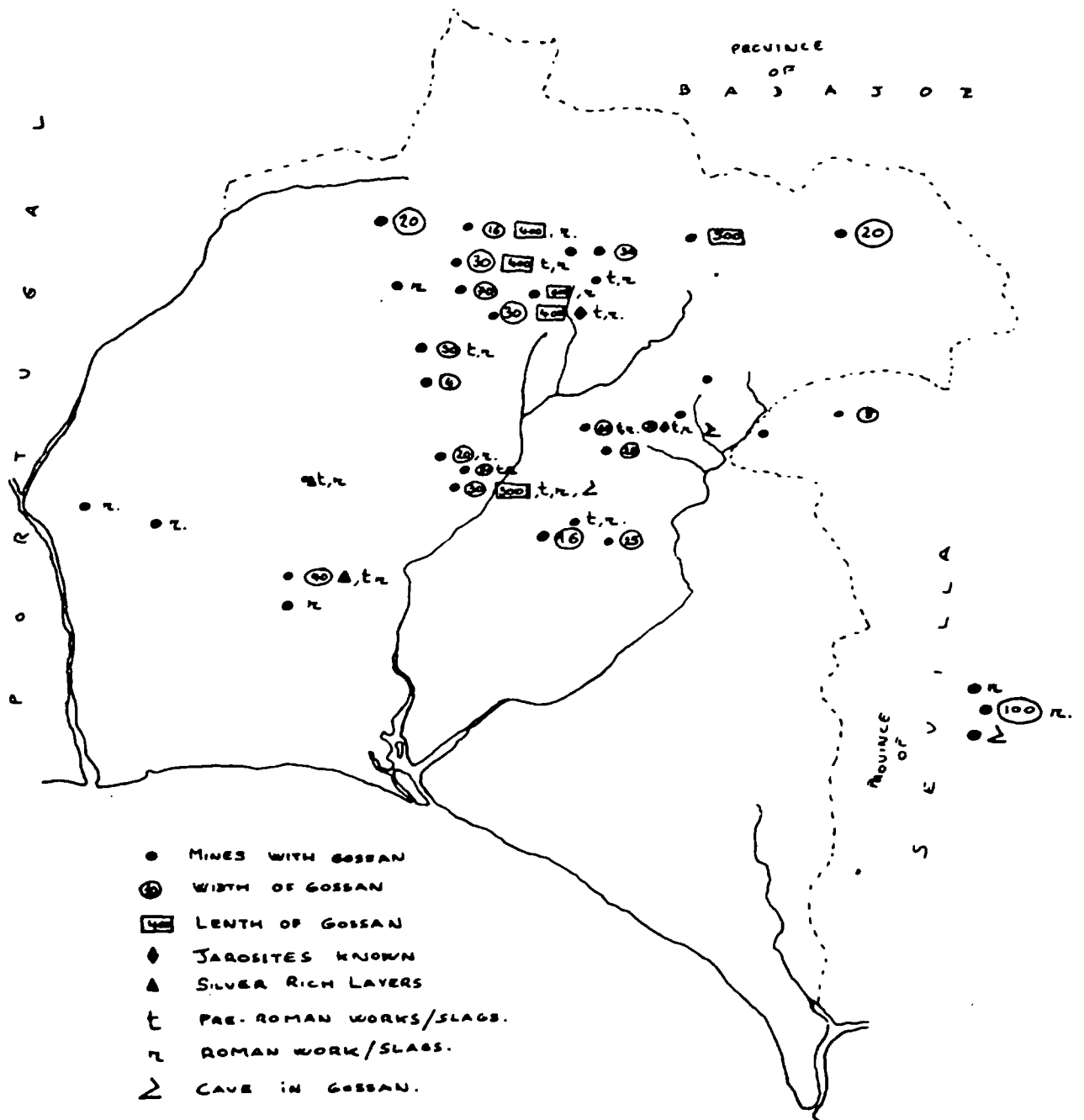
En Chipre, hay evidencias de la explotación de las jarositas desde el Bronce Final (Koucky y Steinberg 1982, 152).

De manera similar, en America del Sur, en Perú, de la mina Matagente fueron extraídas jarositas en época pre-Hispánica (Allan 1970,7). A estos trabajos extractivos pudieran referirse Barba (1640,57) cuando habla de los "magníficos trabajos de los Incas" entre capas de mineral " como hematita... Quizá seguían los Indios algunos ramos de metal precioso, que entre ellas iban, de que hasta ahora no tenemos noticia".

En el siglo XIX, en Rio Tinto, fueron descubiertas cuatro grandes "cuevas", consideradas como resultado del minado de las jarositas en época antigua (Salkied 1984,31). Este tipo de "cueva" también ha sido encontrado en Aznalcollar, en la provincia de Sevilla (Pinedo 1963,591).

Recientemente el Dr. Lynn Willies descubrió una enorme cámara (Figura 3) en Corta del Lago datada en época romana por las lucernas que todavía se encontraban en los pequeños nichos de las paredes. Dentro se encontró un montón de mineral, desechado seguramente si se tiene en cuenta su bajo contenido en plata, que es de 120 ppm (Craddock et al. 1985,207). Así mismo, se han encontrado morteros de piedra en galerías situadas en la línea de contacto entre el gossan y las piritas (Kennedy 1894,5), por lo que parece claro que una primera selección del mineral jarosítico se llevaba a cabo en el mismo punto de extracción, práctica habitual a pesar de los inconvenientes en época antigua.

Se cree que el colapso de esas enormes cámaras podría ser la causa de las depresiones encontradas en la superficie de los gossans en las minas de Rio Tinto (Douglas 1924,2) y en las de Tharsis, La Joya y la Florida (Pinedo 1963, 214, 261, 530). En las minas de Chipre también han sido descritas depresiones de ese tipo (Kouchky y Steinberg 1982, 164).



Mapa 1: Minas con condiciones para haber tenido jarositas (Según Hunt. 1987)

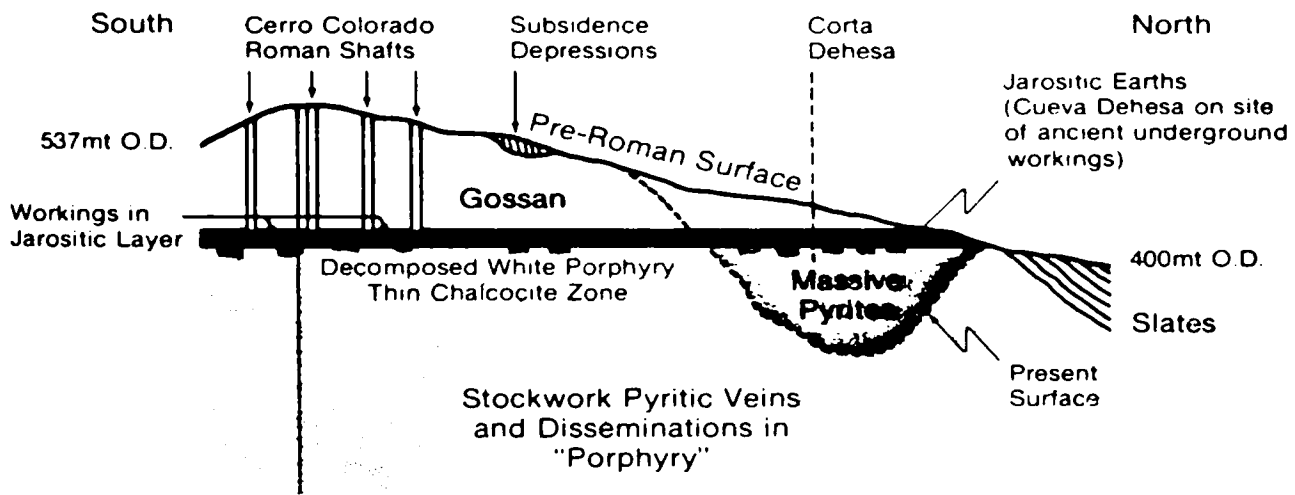


Figura 1: Esquema mostrando la situación de las Jarositas y la de los pozos y galerías antiguas en Rio Tinto (Según Salkied, 1982).

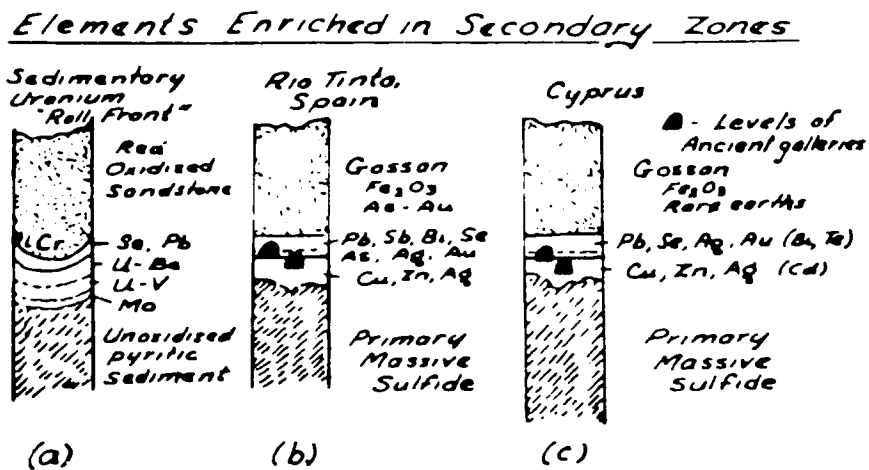


Figura 2: Zona de concentración de elementos en depósito oxidación (según Koucky y Steinberg, 1982).

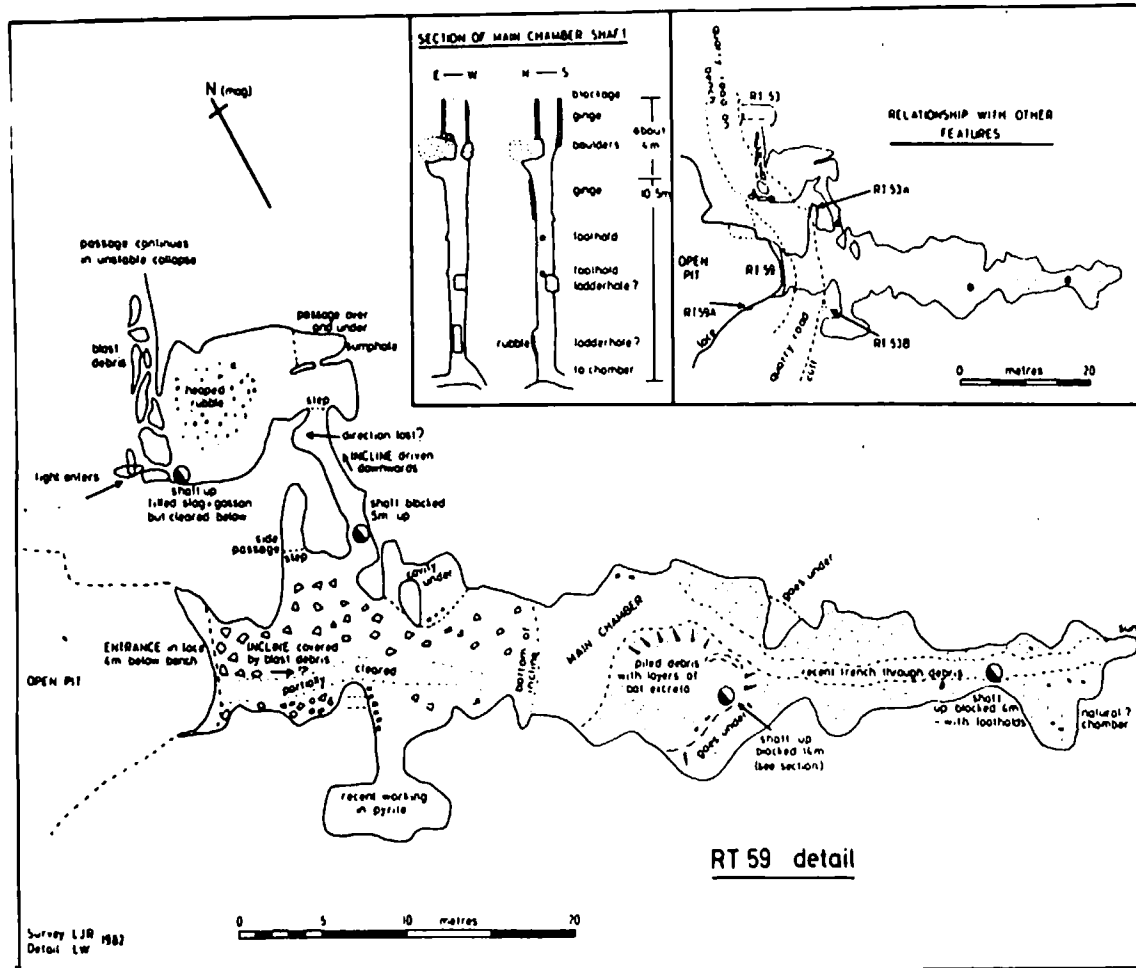


Figura 3: Minado encontrado en Corta Lago (Según Willies, 1981).

Metalurgia.

La fundición de jarositas para la recuperación de la plata se ha estudiado desde principios de este siglo. Los procesos que se han sugerido se sumarizan en diagramas (Figura 4).

El estudio más profundo fue el llevado a cabo en 1985 (Craddock et al. 1985, 199–217) con muestras procedentes de un pequeño monton de escorias datado en el siglo II a. de C. Las conclusiones son que la jarosita, probablemente calcinada parcialmente, se cargaban en el horno junto con el fundente que fuera necesario y plomo para recoger la plata.

Los hornos serían de forma semicircular, con un diámetro de c. 60 cms. aproximadamente. La temperatura alcanzada en estos hornos no superaría los 1200° C. Los productos de la fundición serían plomo argentífero, speiss y escoria; el plomo sería cupelado y la escoria y el speiss serían desechados como residuos sin valor.

Exceptuando el método propuesto por González y Pérez (1986), todos los demás coinciden en considerar el speiss como subproducto resultante de la fundición de las jarositas pero, en vista de la heterogeneidad de las jarositas analizadas (Salkied 1982,138), es muy posible que no todas las fundiciones tuvieran el arsénico/antimonio suficiente para que el speiss fuera producido.

Speiss.

Este es una "mezcla" heterogénea con gran diversidad en su composición producido en la fundición reductora de minerales que contienen alta proporción de arsénico/antimonio (Hofman 1913,885). Los elementos se concentran en el speiss en orden a su afinidad por el arsénico/antimonio: hierro, níquel, cobalto, cobre tienen la mayor afinidad, seguidos por plomo, plata, oro, zinc y bismuto. Es decir, también actúa el speiss como colector de metales preciosos.

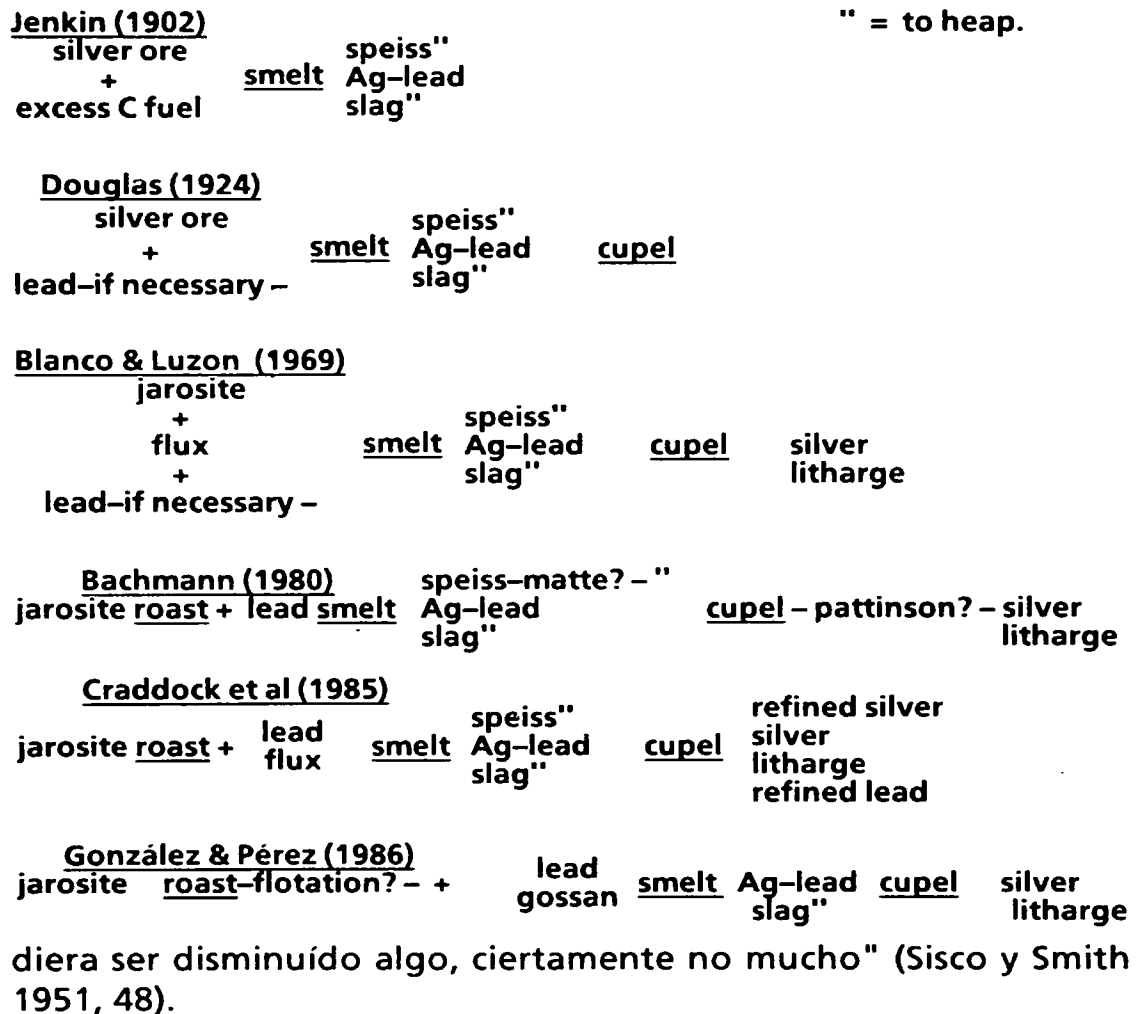
Su punto de fusión está alrededor de los 950° C. y su peso específico entre 5 y 8 (Tylecote 1987,199). Es duro, con fractura con lustre blanco metálico y estructura columnar. En Rio Tinto no es magnético aunque parece que en otros yacimientos si lo es.

El speiss tiene un comportamiento particular por cuanto no es posible su descomposición con fuego, debido a su contenido en arsénico. Si el speiss e incluso el mineral arsenical se calcinan, no pierden todo el contenido de arsénico/antimonio sino sólo una proporción no muy elevada (Hofman 1913,174).

En metalúrgico alemán Ercker, escribiendo en el siglo XVI, afirmaba:

"... en el speiss el arsénico excede al azufre. Esto hace al speiss más blanco que la mata y es la razón por la que no puede ser disminuído con fuego, sea éste violento o moderado. Tampoco puede ser sojuzgado por el plomo; siempre aparece de nuevo y aunque pu-

Figura 4: Métodos propuestos para la recuperación de la plata en río Tinto (Según Hunt, 1987)



El estudio de las muestras de los estratos 100 a 119, antes mencionados, de Corta Lago evidenciaron la presencia de pequeños trozos de speiss en diferentes formas. Algunos aparecieron como inclusiones esféricas verdes en la escoria (Figura 5), otras piezas eran similares, con igual color y similar textura terrosa pero en este caso, independientes de las escorias (Figura 6). Un tercer tipo lo constituían pequeños fragmentos del típico speiss descrito, con lutre metálico y estructura columnar.

Los análisis demuestran que sus contenidos en plata son mucho más altos que el speiss normalmente encontrado en Río Tinto. Un nuevo elemento, nunca antes mencionado, apareció: molibdeno. Mirando a las zonas de enriquecimiento de algunos depósitos minerales (Figura 2, a), es muy probable que el molibdeno se concentrara en los niveles de las jarositas y fueran posteriormente concentrado en el speiss, hasta < 5000 ppm, por el que debe tener gran afinidad.

En Chipre, el molibdeno se ha encontrado como traza en muchas de las escorias analizadas, en el campo entre 30 y 300 ppm, pero el origen primero sigue sin saberse, ya que este elemento estaba por debajo del límite de detección en todas las muestras de mineral analizadas que, por otra parte, eran de mineral

masivo. Así, al no tener el molibdeno ninguna afinidad por la fase metálica del cobre, se ha sugerido para el caso de Chipre que la concentración de este elemento en las escorias ocurrió a través de la fundición de sulfatos de cobre cristalizados, que habían sido conseguidos por medio de lixiviación artificial de las calcopiritas (Koucky y Steinberg 1982, 176).

Si este proceso fue de verdad puesto en práctica en Chipre, el molibdeno se debió encontrar en las escorias de cobre, hecho que no está indicado.

En Río Tinto, las primeras referencias a la existencia del speiss en los escoriales se dan en el siglo XVII, cuando Felipe IV designa a unos oficiales para estudiar, en la sierra de Zalamea, si este "metal blanquillo", que se encontraba en cantidades considerables, podía ser usado para reemplazar al estaño en la fabricación de bronce o incluso para la amonedación.

Todavía en 1960, en los escoriales de plata alrededor de La Dehesa, se encontraba sin dificultad y era recogido en sacos por si acaso tuviera algún valor (Sal-kied 1984, 64–65).

La prospección y sondeos llevados a cabo en 1984 en el Cerro del Moro, situado muy cerca de Nerva, plantearon una serie de cuestiones respecto a los restos metalúrgicos que allí aparecieron. En la cima de ese cerro se encontró un montón de escorias, así como speiss y subproductos de copelación. El análisis de las escorias demostró que eran fayalíticas pero distintas en composición e inclusiones a las encontradas en los escoriales "principales" (Tabla 2). El contenido de hierro es mayor, careciendo de los altos contenidos de bario que caracterizan las escorias de plata de Río Tinto. Las inclusiones eran globulares, heterogéneas internamente, con al menos 4 fases principales. La plata se concentraba en la fase rica en plomo y antimonio, con contenidos de hasta el 1.3% (Craddock et al. 1987).

El speiss era similar al encontrado hasta entonces; contenido de plata < 200 ppm, el de arsénico más antimonio entre 24% y 26% aproximadamente y el de hierro > 66% (Tabla 3).

Comparando estos speiss con los encontrados en Corta Lago (Tabla 3), se aprecia claramente su disimilitud aunque los mismos elementos estén presentes. Más aun, los glóbulos encontrados en la escoria de Cerro del Moro tienen un contenido en plata similar a los speiss de Corta Lago.

En este punto, plantear la hipótesis del tratamiento del speiss para la recuperación de la plata que contenía parece lógico. En Guschau, Alemania, el speiss fue encontrado en lingotes trapezoidales, habiendo sido vaciado en moldes abiertos. Tylecote ha sugerido su uso como "endurecedor" (1987, 199–201) pero también es posible que fuera tratado para recuperar el 0.5% de plata que contenía en otro sitio.

En Río Tinto la hipótesis del tratamiento del speiss ha sido reforzada por el descubrimiento de un "cuenco" de cerámica muy escorificado. Fue encontrado en los escoriales de Filón Norte por John Hunt y ahora se encuentra depositado en el Museo Minero de Río Tinto. En principio se le consideró una copela grande



Figura 5: Glóbulo de speiss en un fragmento de escoria procedente de Corta Lago (Según Hunt, 1987).

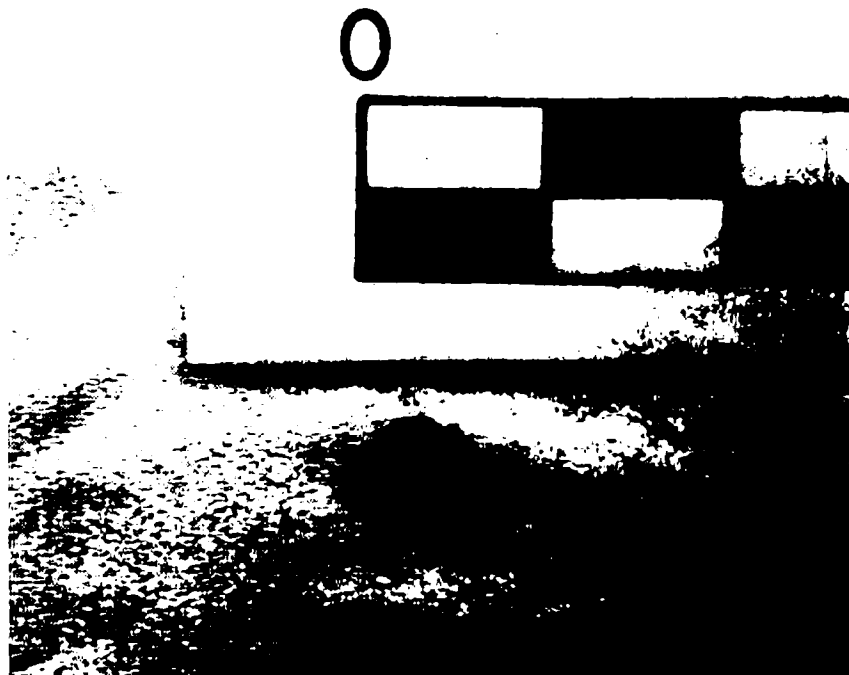


Figura 6: Pequeño fragmento de speiss de Corta Lago (Según Hunt. 1987).

pero su estudio ha demostrado que no había plomo presente pero que la escoria es rica en speiss y que, en general, fue sometido a condiciones mucho más oxidantes que por ejemplo, los recubrimientos de los hornos que se encuentran normalmente (Craddock et al. 1987).

El proceso seguido para la desplatación del speiss argentífero no está completamente claro y más investigación es necesaria antes de hablar con seguridad pero, de manera provisional, quizás el proceso llevado a cabo en Freiberg en el siglo XIX pueda ayudar a la hora de proponer un método. Allí (Percy 1870, 312–313), las piritas arsenicales eran fundidas junto con plomo para producir:

- Plomo argentífero conteniendo 0.5–0.6% Ag.
- Mata rica en Fe, Pb, Cu, Ni, Co.
- Escoria, el 75% del total de la carga.

El speiss argentífero, "fácilmente separable" de la mata, era calcinado y fundido con productos que contenían plomo "para extraer su plata". Como resultado de esta operación se obtenían, entre otros productos plomo argentífero y un speiss más rico en níquel y cobalto pero desplataado.

Desde luego, hay que tener en cuenta que los minerales de Freiberg son sulfuros y no sulfatos y que en Río Tinto elementos con gran afinidad por el speiss como el níquel y el cobalto están prácticamente ausentes en las jarositas.

Conclusiones .

Teniendo en cuenta las evidencias, parece que el speiss alto en plata, producido en la fundición de jarositas, era recogido y llevado a lugares como Cerro del Moro para su tratamiento posterior. Los pequeños fragmentos encontrados en Corta Lago y los glóbulos de las escorias de Cerro del Moro demuestran que este speiss contendría algunos miles de ppm de plata.

El speiss sería probablemente machacado y consecuentemente calcinado en crisoles similares al descrito en condiciones muy oxidantes. Posteriormente se fundiría junto con plomo o productos que lo contuvieran, como litargirio, y quizá sílice para producir un plomo argentífero y un speiss enriquecido en hierro, con el arsénico bastante reducido y plata en una proporción menor al 0.02%. El otro producto sería una escoria más rica en hierro y menos en bario que las de la fundición de jarositas.

La escoria y el speiss no argentífero se tirarían, de aquí que la escoria este normalmente asociada al speiss.

Por otra parte, el plomo argentífero sería copelado o, como en Freiberg (Percy 1870, 313), puesto de nuevo en el horno junto a la siguiente carga a fundir.

%	Si	Fe	Cu	Pb	S	Sn	As	Sb	Ag ppm.	Au ppm.
RT black	58,8	6,0	nil	0,06	—	—	0,2	—	2804	1,5
RT black	36,4	11,3	0,06	0,1	2,2	0,24	36,3	4,4	3110	62
RT yellow	0,1	23,4	tr	20,6	4,8	—	5,9	0,6	—	—
RT yellow	—	32,3	0,08	4,1	0,5		0,7	1,9	1800	23
Cueva Mora	50,4	2,4		19,5					410	
Cueva Mora	45,6	1,3		46,5					2649	
Siphnos	5,9	15,4	0,3	58,9			6,4	0	200	
Siphnos	3,0	1,1	0,3	25,6			1,3	23,6	1680	

Tabla 1: Análisis de Jarositas (según Salkied 1970; 1984; Williams 1950; Tylecote 1987).

%	Cu	Si	Fe	As	Pb	Ba	Ca	Al	Mg
RT-103									
27963		24,0	60,4		1,7	2,8	1,4	4,7	-0,5
27964		23,0	60,5		2,5	2,9	1,8	4,1	-0,5
27965		34,7	45,6		1,8	4,2	0,4	5,2	-0,5

Tabla 2: Análisis de escorias de Cerro del Moro-RT 103- (Según Craddock et al. 1987).

%	Fe	As	Sb	Pb	Mo	Sn	Ag
CL 83b	33,3	39,0	19,6	2,2	0,5	4,3	1,01
CL 28	50,5	40,5	6,02	0,8	0,1	1,7	0,27
CL 10	52,5	37,9	7,2	0,9	0,5	0,8	0,07
RT 103	72,7	18,7	7,1	0,5	0,1	0,6	-0,02
RT 103	72,4	19,8	6,5	0,4	0,1	0,4	-0,02

Tabla 3: Análisis de muestras de speiss de Corta Lago-CL- y de Cerro del Moro-RT 103- (Según Caddock et al. 1987).

- ALLAN, J.C., 1968 The accumulations of ancient slag in the south-west of the Iberian Peninsula. *Bulletin of the Historical Metallurgy Group*, Vol. 2, nº 1: 47–50.
- ALLAN, J.C., 1970 *Considerations on the antiquity of mining in the Iberian Peninsula*. Londres: Royal Anthropological Institute.
- AMO Y DE LA HERA, M. del, 1974 Enterramientos en cista en la provincia de Huelva. En: *Huelva: Prehistoria y Antigüedad*. Madrid: Editora Nacional 109–182.
- AMOROS, J.L., LUNAR, R. y TAVIRA, P., 1981 Jarosite: a silver bearing mineral of the gossans of Rio Tinto –Huelva– and La Union –Cartagena–, Spain. *Mineralium Deposita*, Vol. 16,2:205–213.
- ANONIMO, 1984 Miners' tombs help to date early work at Rio Tinto. *IAMS Newsletter*, 7:1–3.
- BACHMANN, H.G., 1980 *The Rio Tinto enigma, some notes*. Sin publicar. British Museum.
- BARBA TOSCANO, A.A., 1640 *El Arte de los metales*. Madrid
- BLANCO, A. y LUZON, J.M., 1969 Pre-Roman silver miners at Rio Tinto. *Antiquity*, 43:124–131.
- CRADDOCK, P.T., FREESTONE, I.C., GALE, N.H., MEEKS, N.D, ROTHENBERG, B., y TITE, M.S., 1985 The investigation of a small heap of silver smelting debris from Rio Tinto, Huelva, Spain. En: P.T. CRADDOCK y M.J. HUGHES (eds.) *Furnaces and smelting technology in Antiquity*. British Museum Occasional Paper, 48: 199–217.
- CRADDOCK, P.T., FREESTONE, I.C. y HUNT ORTIZ, M.A., 1987 Slag, speiss and silver the recovery of silver from speiss. *IAMS Newsletter*, 10/11: 8 – 11. En prensa.
- CHECKLAND, S.G., 1967 *The mines of Tharsis*. Londres.
- DOUGLAS, G., 1924 *Notes accompanying Drawing Nº 14349*. Rio Tinto: sin publicar.
- GARAY Y ANDUAGA, R. de 1923 Antigüedades prehistóricas de la provincia de Huelva. *Boletín de la Real Academia de la Historia*. 83:35–48.
- GONZALEZ, J. y PEREZ, J.A. 1986 La Romanización de Huelva. En: *Huelva y su provincia*. Vol. II: 249–299. Huelva: Ediciones Tartessos.
- HUNT ORTIZ, M.A., 1987 *Silver metallurgy in the South-West Iberian Peninsula with special reference to Rio Tinto, Huelva*. Londres; Institute of Archaeology. Sin publicar.
- HOFMAN, H.O., 1913 *General Metallurgy*. Londres: McGraw–Hill.
- JENKIN, W.A., 1902 *A short inquiry into the origin of some of the Ancient slags found at Rio Tinto*. Rio Tinto: Sin publicar.

- KENNEDY, N., 1894 Notes on the history of the minig district of Huelva. *The Mining Journal*. Febrero.
- KOUCKY, F.L. y STEINBERG, A., 1982 Ancient minig and mineral dressing on Cyprus. En: WERTIME, T.A. y WERTIME, S.F., (Eds.) *Early pyrotechnology*. 149–180. Washington: Smithsonian Institution Press.
- PELLICER CATALAN, M., 1986 Broce Antiguo y Medio. En: *Historia de España I, Prehistoria*. Madrid: Gredos; 300–340.
- PERCY, J., 1870 *The Metallurgy of lead*. Londres: John Murray.
- PINEDO VARA, I., 1963 *Piritas de Huelva*. Madrid: Summa.
- ROTHENBERG, B. y GARCIA PALOMERO, F., 1986 The Rio Tinto enigma—no more. *IAMS Newsletter*. 9: 1–4.
- SALKIED, L.U., 1970 Ancient slags in the South–West of the Iberian Peninsula. *VII Congreso Internacional de Minería*. 85–98. Leon.
- SALKIED, L.U., 1982 The Roman and Pre–Roman slags at Rio Tinto, Spain. En: WERTIME, T.A. y WERTIME, S.F., (Eds.) *Early Pyrotechonology*. 137–147. Washington: Smithsonian Institution Press.
- SALKIED, L.U., 1984 *A technical history of the Rio Tinto mines*. Trabajo original.
- SISCO, A.G. y SMITH, C.S., 1951 Lazarus Ercker: Treatise on ores and assaying. Chicago: University Press.
- TYLECOTE, R.F., 1987 *The early history of metallurgy in Europe*. Longman.
- WAGNER, G.A., GENTNER, W., GROPENGIESSER, H. y GALE, N.H., 1980 Early Bronze Age lead–silver mining and metallurgy in the Aegean: the Ancient workings on Siphnos. En: CRADDOCK, P.T.(Ed.) *Scientific studies in early minig and extractive metallurgy*. British Museum Occasional Paper, 20:63–86.
- WILLIAMS, D., 1934 The geology of the Rio Tinto mines, Spain. *Bulletin of the Inst. of Mining and Metallurgy*. Vol. 335 :593–678.
- WILLIAMS, D., 1950 Gossanized breccia–ores, jarosites, and jaspers at Rio Tinto, Spain. *Transactions of the Inst. of Mining and Metallurgy*. 526: 1–12.
- WILLIES, L., 1981 *Roman Mining at Rio Tinto*. British Museum: Sin publicar.