

Gerhard Müller

Eine Analyse von Pigmentkugeln (Ägyptisch Blau) aus Borg (Gemeinde Perl, N-Saarland)

Vorgeschichte

Bei den Ausgrabungen im Bereich eines ehemaligen römischen Gutes (heute Archäologiepark) kam auch eine größere Zahl kleiner blauer Kugeln zu Tage, die den Farbstoff Ägyptisch Blau (Cuprorivaat, $\text{CaCu}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$) enthalten.

Prof. Dr. Ludwig HECK untersuchte solche Kugeln an Anschliffen mit REM-EDX und gab in HECK (1999) eine grundlegende Beschreibung. Die verwendete Analytik war für die Untersuchung an dem knappen Material angemessen, solange man die Analysenwerte als Größenordnungen und nicht als exakte Zahlen verstand.

HECK verband aber in dieser und weiteren Arbeiten die Pigmentkugeln mit der Hypothese einer Herstellung aus Azurit von Wallerfangen, die er durch Analysen von Azurit-Knotten und Synthesen aus solchem Material zu beweisen suchte. Das von HECK als gesichert angesehene Ergebnis dieser Arbeit fand im Saarland ein breites Echo und wurde ohne Diskussion von der Archäologie angenommen.

KÖRLIN (2010, S.187) zeigte in einer Karte 7 „Funde von Farbe/Wandmalerei, die aus Wallerfanger Azurit hergestellt wurden“.

HECK hat in weiteren Arbeiten (2003, 2007, 2008 und 2010) seine Vorstellungen ausgeweitet, weitere römische Produkte aus Azurit von Wallerfangen vorgestellt und damit auch genetische Vorstellungen zum Azurit verknüpft, also Aussagen zur Geologie und Mineralogie, wie auch zum Bergbau, gemacht.

Die Pigmentkugeln von Borg waren für den Verfasser kein Thema, die Geologie des oberen Buntsandsteins, die Entste-

hung der Azuritvorkommen und der Bergbau sind dagegen ureigene Themen des Verfassers aus langjährigen Arbeiten. Daher hat der Verfasser (MÜLLER 2010) zu den Hypothesen von HECK kritisch Stellung bezogen. Ein Schwerpunkt war dabei zu zeigen, dass der Azurit (Gesamtheit aus Azurit und Gestein) nicht dem Kriterium entsprach, das HECK als Beweis für die Gewinnung der Pigmentkugeln von Borg aus Wallerfanger Azurit ansah, nämlich einem festen Verhältnis von Kupfer und Aluminium sowohl im Wallerfanger Azurit wie in den Pigmentkugeln von Borg.

Als Grundlage der Beweisführung dienten dem Verfasser zunächst einmal 15 eigene Analysen von Nebengesteinen und Azurit aus Wallerfangen. Die Beweisführung wurde dadurch erschwert, dass HECK aus der ganzen Breite der Azurit-Zusammensetzungen lediglich vier Proben untersucht hatte und dies mit REM-EDX, was als Methode bei den verfügbaren großen Mengen als unzureichend gelten musste. Ein Vergleich der Analysen wurde weiter dadurch erschwert, dass HECK sich lediglich auf vier Elemente beschränkte, Cu, Si, Al und K. Der Verfasser konnte also aus den eigenen Vollanalysen auch lediglich nur diese 4 Elemente benutzen.

Es war dem Verfasser dennoch möglich, zu zeigen, dass die Analysen von HECK in keiner Weise belastbar sind, vor allem aber, dass das Hauptargument, nämlich ein festes Verhältnis zwischen Kupfer und Aluminium überhaupt nicht vorlag. Letztlich blieb dennoch das Ergebnis in gewisser Weise unbefriedigend, da der Verfasser mangels einer eigenen Analyse von Pigmentkugeln aus Borg die darauf bezüglichen Analysen von HECK nicht kritisch werten konnte.



Bild 1: Die für die Analyse benutzten Kugeln von Ägyptisch Blau in normal gereinigtem Zustand.

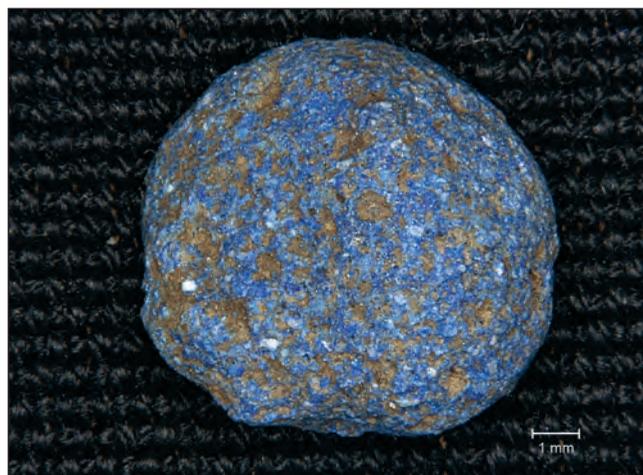


Bild 2: Eine der obigen Kugeln. Man erkennt neben dem blauen Cuprorivaat weißen Quarz und in den Vertiefungen Reste des feinkörnigen Einbettungsmaterials in der Fundlage.

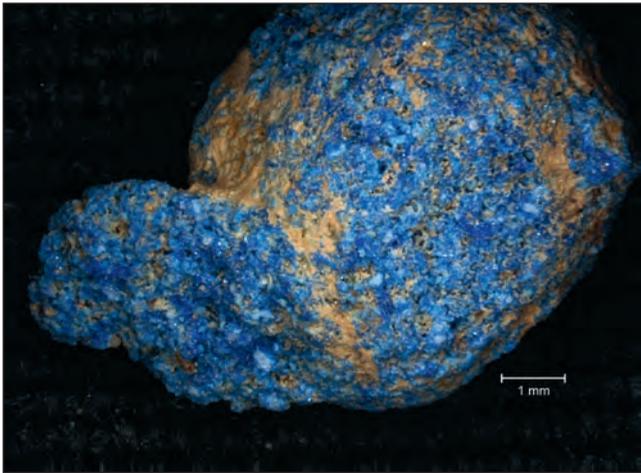


Bild 3: Eine der Kugeln zeigt sehr deutlich den Rest einer zweiten, die sich beim Brennen des Materials mit der ersten fest verbunden hat. Da dies selten geschah, kann man vermuten, dass die für das Schmelzen wichtige Soda nicht zwischen den Kugeln vorlag, unter Umständen die ungebrannten Kugeln in einer Trennmasse eingebettet waren. Der aufsitzende helle ehemalige Schlamm ist zwar weich, lässt sich aber fast nur mechanisch mit einer Nadel entfernen.

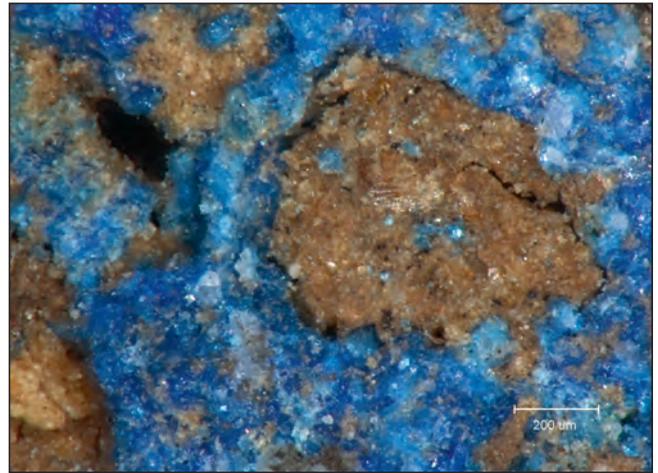


Bild 6: Ein weiterer Ausschnitt der Oberfläche einer ursprünglichen Kugel. Eine dicke Pore ist mit hellem Schlamm gefüllt. Im Schlamm sitzen abgelöste Cuprorivaitspartikel, die eventuell beim Bürsten abgingen und dort hängen blieben. Zu sehen ist auch eine offene Pore. Poren durchziehen das gesamte Volumen und stehen weitgehend alle mit der Oberfläche in Verbindung.

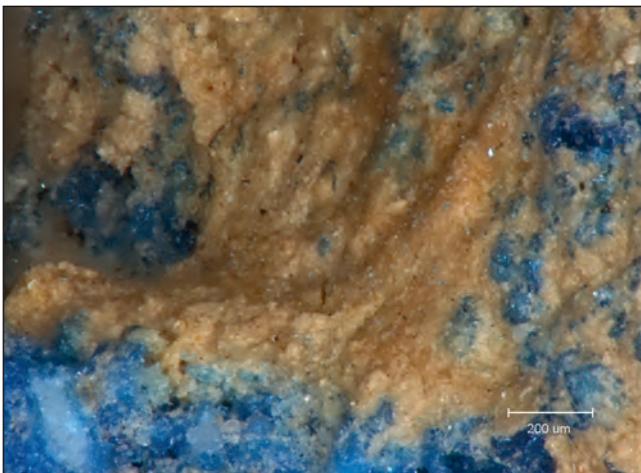


Bild 4: Detail aus Bild 3. 200 µm des eingesetzten Maßstabs entsprechen 0,2 mm.

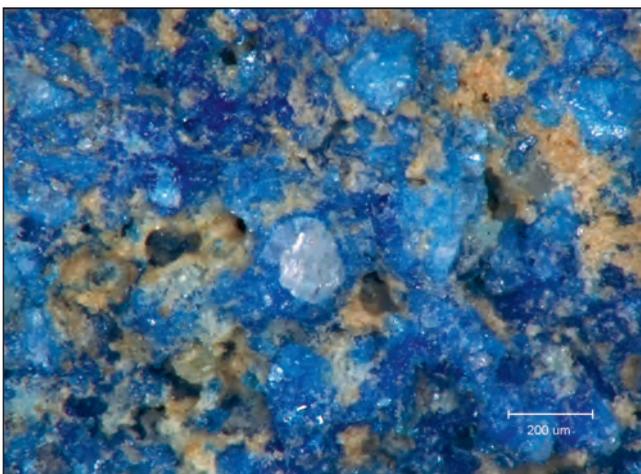


Bild 5: Oberfläche einer ursprünglichen Kugel. Man erkennt hellen Quarz und blauen Cuprorivaits. Reine und dickere Partien des Cuprorivaits erscheinen tiefblau, dünne Krusten über Quarz nur hellblau. Weiter ist heller, ehemaliger Schlamm zu erkennen.

2010 erhielt nun der Verfasser aus den Beständen in Borg im Einvernehmen mit dem Landesdenkmalamt eine genügende Zahl von Pigmentkugeln, die für eine Vollanalyse ausreichten. (Der Verfasser ist sich bewusst, wie knapp ein solches Material ist, und bedankt sich entsprechend sehr bei Herrn Professor Dr. Wolfgang ADLER und Frau Dr. BIRKENHAGEN).

Mit dieser Analyse ist nun die Möglichkeit gegeben, auch die Analysen von HECK am Material aus Borg zu vergleichen.

Probenmaterial

Fundstelle 42 (Wasserbassin) LZ-Nr. 8039 NO-Hälfte 94/100 Steine-Ziegel-Asche-Lehm-Verfüllung in der NO-Hälfte des Wasserbassins.

KL-Nr. 1994/8039

Es handelte sich um insgesamt 6 Kugeln, 4 davon waren eher grau, 2 deutlich stärker blau.

Durchmesser:

6,4–81 mm

4,7–6,2 mm (10,2 mm mit Rest einer zweiten Kugel)

7,6–8,1 mm

7,1–8,7 mm

8,3–11,0 mm

8,9–9,2 mm

Gesamtmasse ungereinigt 2.710,8 mg.

Präparation

Eine Analyse kann immer nur so gut sein wie das Probenmaterial. Das ist eine in der Praxis sehr häufig verletzte Binsenwahrheit. Es ist hier demnach zu erörtern, was liegt in Borg vor, und was soll analysiert werden.



Bild 7: Eine nicht identifizierte weiße Substanz an der ursprünglichen Oberfläche. Nach Zerkleinern und Säubern ließ sich im Körnerpräparat nichts Entsprechendes mehr nachweisen.

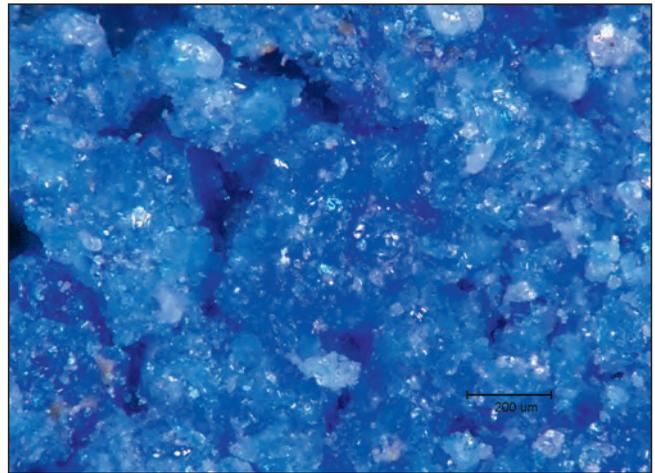


Bild 8: Optimale Partikel mit Cuprorivaït. Den Kern bildet grober Quarz, der nicht zu erkennen ist. Darüber sitzen Cuprorivaït-Kristalle, die hier auch deutliche Kristallflächen zeigen.

Die untersuchten Pigmentkugeln enthalten zunächst einmal das eigentliche Produkt nach der Herstellung. Dieses Produkt ist, durchaus gewollt, sehr locker aus Einzelkörnern mit meist schwacher Bindung aneinander zusammengesetzt. Dadurch gibt es vergleichsweise große Hohlräume, die Wasser und suspendierten Feststoffen den Weg bis ins Innere ermöglichen. Einfach ausgedrückt, die Pigmentkugeln sind bis ins Innere hinein verschlamm.

Es wäre auch noch die Möglichkeit zu erörtern, ob der Brand des Gebäudes sich ausgewirkt haben könnte. Was den Schlamm angeht, so sitzt dieser zwar erstaunlich fest, war sicherlich aber keiner hohen Temperatur ausgesetzt.

Bei HECK ist nicht zu entnehmen, dass die Pigmentkugeln intensiv gereinigt worden sind. Man kann also vermuten, dass gegebenenfalls solcher Schlamm mitgemessen wurde. Dieser Schlamm besteht aus sehr feinkörnigem Quarz und Phyllosilikaten, die sich nicht genau bestimmen ließen. Von der Korngröße her handelt es sich um Feinsilt, die Phyllosilikate könnten bis in die Tonfraktion reichen.

Die Phyllosilikate besitzen Al-Gehalte, was eine Rolle spielen kann. Der Verfasser hat noch eine weitere Vermutung, dass unter Umständen bei der Politur der Anschliffe Aluminiumoxid verwendet worden sein könnte, von dem Reste in Poren verblieben wären. Diese Fragen müssen nicht unbedingt entschieden werden. Wesentlich ist am Ende welche der Analysen hinsichtlich ihrer Qualität die Zusammensetzung der Pigmentkugeln am besten wiedergibt.

Die Präparation erwies sich schwieriger als gedacht.

Zur Reinigung wurden die Kugeln immer wieder mit Ultraschall behandelt. Der Erfolg war beim einzelnen halbstündigen Durchgang sehr klein, obwohl insgesamt doch Material abgelöst wurde. Dabei war der anhaftende Lehm durchaus weich, was mit einer Nadel überprüft wurde. Die Struktur der stark porösen Kugeln ist aber so ungünstig, dass der Ultraschall in den tieferen Löchern praktisch nicht wirkt.

Ein Zusatz von wenig Methansäure, um eventuell bindenden Kalk zu lösen, brachte keine erkennbare Gasentwicklung. Zuletzt wurden die Kugeln jeweils einzeln intensiv mit einer weichen Zahnbürste gereinigt. Auch dies führte nicht zur vollständigen Reinigung.

Nach dieser Reinigung besaßen die Pigmentkugeln noch eine Masse von 2.572 mg.

Das von den Kugeln abgetrennte Material setzte sich zusammen aus:

- Abgeschlämmtem Feinkorn aus dem Lehm,
- sehr feinen vermutlichen Quarzkörnern, wohl aus dem Lehm,
- kleinen blauen Pigmentkörnern, die sich zum Teil schon abgelöst im Lehm befanden,
- wenigen größeren Quarzsplittern, die von den Kugeln abgelöst worden waren,
- hellgrünen Partikeln,
- braunen Partikeln, sowohl vermutlich kristallin wie auch zersetzt

Die 6 Kugeln wurden danach mit dem Pistill im Mörser zerdrückt. Das gelang ziemlich leicht, 2 Kugeln erforderten stärkere Kraft. Die Bruchstücke (<0,5 mm) zeigten in den Hohlräumen hell- bis dunkelbraune Lehmkrusten.

Das zerkleinerte Material wurde wieder mit Ultraschall behandelt. Die Lehmkrusten ließen sich mit mehrmaliger Behandlung und Dekantieren weitgehend entfernen. Der Lehm setzte sich ziemlich gut ab. Das spricht gegen Reste eines zersetzten ehemaligen Glases.

Das gereinigte Pigment hatte noch eine Masse von 2.296,7 mg. Der Gesamtverlust betrug danach 414,1 mg. Das entspricht 15,3 %.

Vom abgetrennten Lehm, soweit er sich gut absetzte, wurden 238,4 mg ausgewogen. Dieser enthielt nur sehr wenig und besonders feinkörnigen Cuprorivaït. Bei der Reinigung der vollständigen Kugeln waren deutlich größere Partikel abgelöst worden.

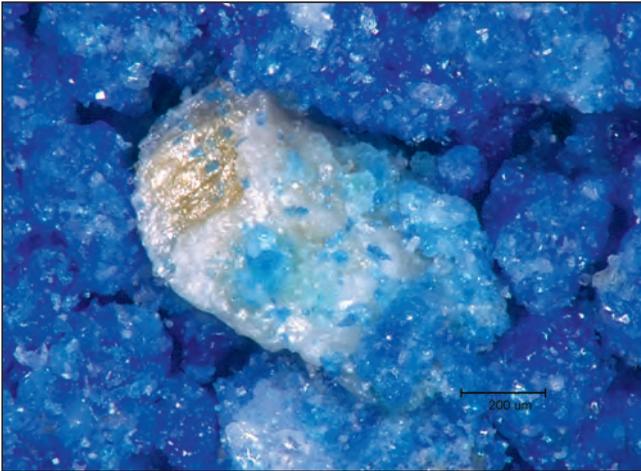


Bild 9: Ein von der Form her sehr typisch ausgebildeter Feldspat-Kristall, sehr wahrscheinlich ein Kalifeldspat. Von der Zusammensetzung her ist der Kalifeldspat bei entsprechender Temperatur leicht zu schmelzen. Es zeigt sich durchaus eine deutliche Schmelzkruste, die Temperatur war aber nicht hoch genug, den Kristall völlig zu schmelzen.

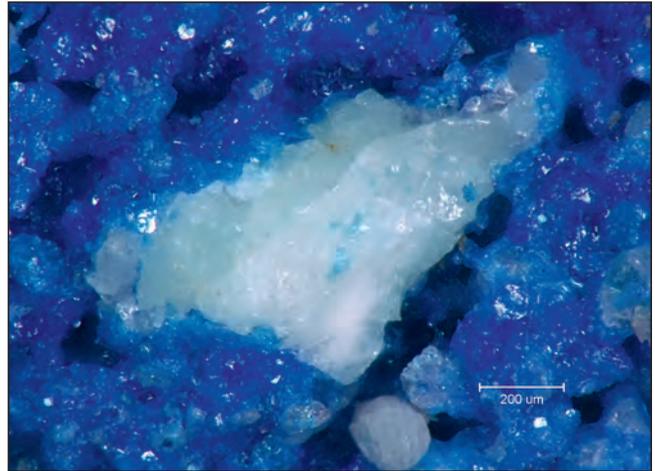


Bild 12: Die teilweise grünliche Färbung des Splitters in der Mitte deutet darauf hin, dass es hier zur Bildung eines Glases kam. Solche Gläser sind von HECK beschrieben.

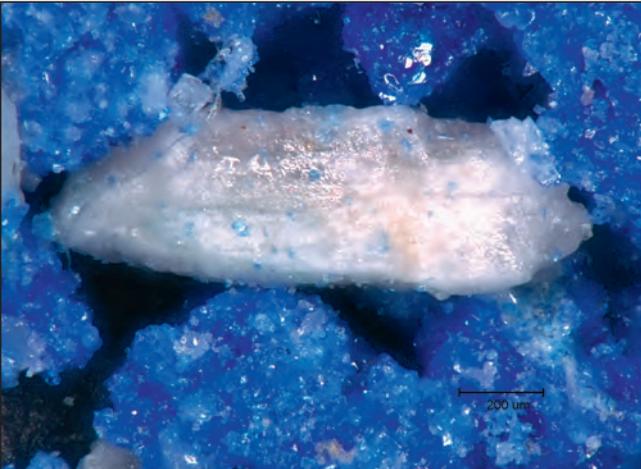


Bild 10: Ein weiterer Feldspat-Kristall mit Schmelzkruste. Auf dem Feldspat bildet sich offensichtlich keine Kruste von Cuprorivait.

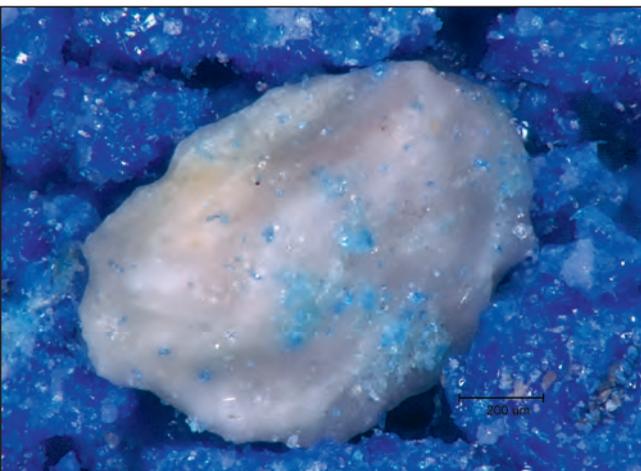


Bild 11: Ein weiteres Feldspat-Korn, wohl stärker angeschmolzen. Am Verlauf der Korngrenzen kann man gut erkennen, dass die Masse ursprünglich flüssig war.

Das gereinigte Material wurde im Mörser zerrieben. Die Korngröße lag weitgehend unter 0,05 mm. Während das grobe Korn tiefblau und strahlend erschien, war das Feinkorn hellblau und stumpf.

Nach dem Pulverisieren verblieben 2.267 mg, die zur Analyse an Actlabs gingen.

Diskussion der Präparation

Der Aluminium-Gehalt der Pigmentkugeln spielt für HECK eine wichtige Rolle. Die Präparation hat sicherlich Material entfernt, dessen Al-Gehalt vermutlich größer war, als der im analysierten Material. Man muss also erörtern, ob dies letztlich zu einer fehlerhaften Analyse geführt haben könnte.

Soweit kleine Partikel von Cuprorivait abgelöst wurden, entsprechen diese im Prinzip dem Material der Analyse, verringern zwar dessen Masse, aber nicht dessen Zusammensetzung.

Nun enthalten die Pigmentkugeln, wie von HECK beschrieben und untersucht, auch noch Glasphasen. Für Borg gibt Heck einen Al_2O_3 -Gehalt (umgerechnet aus dem Al-Gehalt bei HECK) von 7,48 % an. Bezogen auf den Gesamtverlust von 414,1 mg ergäben sich daraus grob 31 mg Al_2O_3 .

Die Analyse bei Actlabs ergab einen Gehalt von 2,09 % Al_2O_3 , für die analysierte Masse von 2.296,7 mg also insgesamt 47,38 mg. Addiert man die beiden Massen, so ergäbe sich eine Gesamtmasse von grob 78,4 mg, damit bezogen auf die Gesamtmasse von 2.710,8 mg ein Gehalt von 2,89 % Al_2O_3 .

Also, unter der Bedingungen, dass der von HECK ermittelte Gehalt stimmt und dass der gesamte Verlust bei der Aufbereitung aus zersetzter Glasphase bestanden hätte, wäre der richtige Al_2O_3 -Gehalt der Pigmentkugeln 2,89 % statt 2,09 %

Aus der bei HECK (1999, S.23) für die Pigmentkugeln von Borg angegebenen Analyse lässt sich ein Al_2O_3 -Gehalt von 6,3 % errechnen. Selbst die obige Korrektur würde nicht hinreichen, die Größenordnung des Analysenwertes bei HECK zu erzielen.

Nun lagen die Kugeln tatsächlich ursprünglich im Schlamm. Es ist also allenfalls darüber zu diskutieren, ob überhaupt ein Anteil an zersetztem Glas bei der Präparation entfernt worden sein kann oder nicht. Der nachgewiesene Quarz erscheint in der Röntgendiffraktometeraufnahme mit scharfen Reflexen. Das bei Zersetzung eines Glases freigewordene SiO_2 erschien im Diffraktogramm entweder noch amorph oder mit schlechter Kristallinität, das heißt mit breiten Peaks.

Der Verfasser schließt es nicht aus, dass bei der Präparation auch geringe Anteile vorhandener Glasphasen abgelöst worden sein könnten. Solche Mengen würden die Analyse nicht wesentlich verändern.

Optische Beobachtungen

Das gereinigte Material wurde unter einem Digital-Mikroskop durchmustert. Dabei fanden sich noch deutlich grüne Partien, mögliches Glas. Relativ häufig lag wohl Feldspat vor. Die großen Körner sind anscheinend angeschmolzen und besitzen eine Schmelzkruste, entweder noch als Glas oder bereits entglast. Sie besitzen jedenfalls keine scharfen Kanten.

Irgendwelche Glimmer oder Reste davon wurden nicht erkannt. Glimmer wären bei einer Herkunft von Wallerfangen zu erwarten.

Manche Einzelheiten sind ohne chemische Analytik nicht direkt deutbar.

Analysen

Analysen werden heute fast ausschließlich nur noch mit physikalischen Verfahren durchgeführt. Solche Verfahren weisen viele Fehlermöglichkeiten auf. Von einer guten Analytik muss man insbesondere verlangen:

- Aufschlussverfahren, die sicherstellen, dass die Probe vollständig gelöst und homogenisiert wird.
- Nachweisverfahren mit passendem Messbereich für den Gehalt der Probe.
- Mitgemessene Standards zur Kontrolle der Messgenauigkeit.

Die Analyse der Pigmentkugeln erfolgte bei Actlabs nach drei Programmen:

- Für die Hauptelemente „4 Litho“, ein Standardprogramm für Gesteine. Dafür wird die Probe mit Lithiumborat aufgeschmolzen und homogenisiert. Die Lösung wird für die Hauptelemente mit ICP, für die Spurenelemente mit MS gemessen.
- Für Zinn (Sn) wurde ebenfalls mit Lithiumborat aufgeschmolzen, aber der Schmelzkuchen mit XRF gemessen
- Für Cu wurde die Probe mit einem Gemisch aus vier Säuren gelöst und mit ICP-OES gemessen.

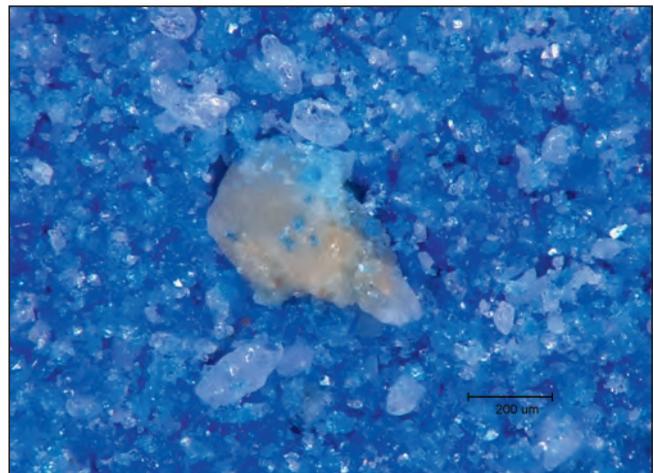


Bild 13: Ein ähnlicher Splitter mit möglicher Glasbildung.

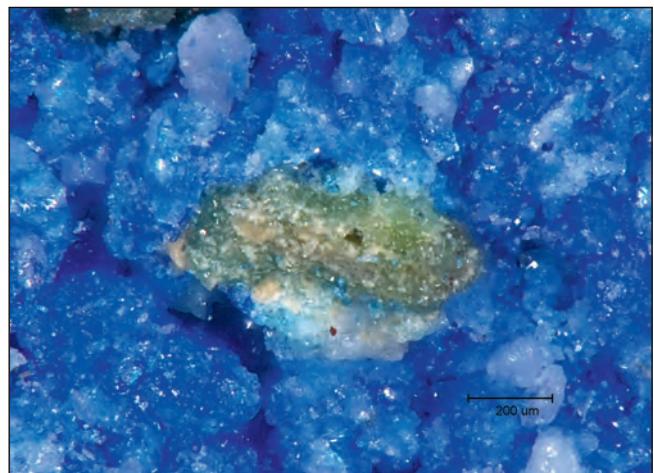


Bild 14: Ein eindeutiges Glas-Aggregat.

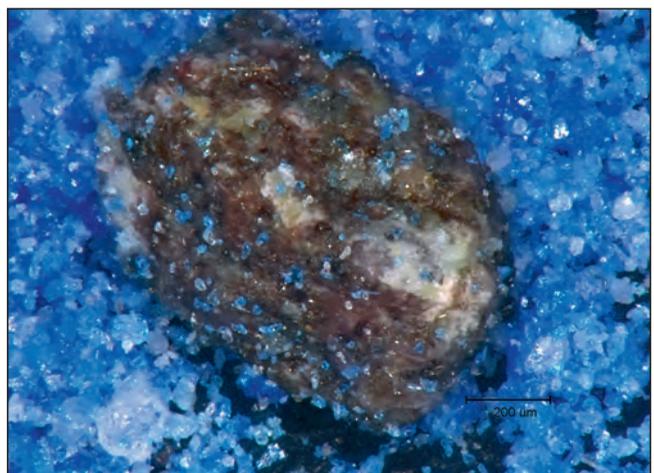


Bild 15: Ein Objekt mit dunkler vermutlicher Schmelzkruste. Da ein Abtrennen interessanter Komponenten die Analyse verfälscht hätte, ließen sich diese und andere Komponenten nicht bestimmen.

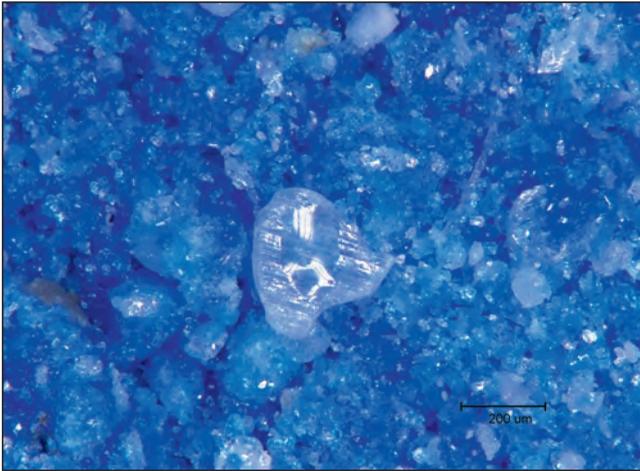


Bild 16: Ein eindeutiger Kristall mit Oberflächenstreifung, möglicherweise ein Quarz.

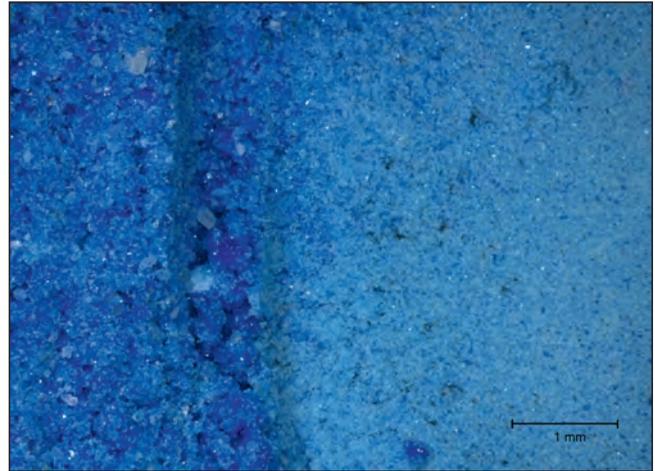
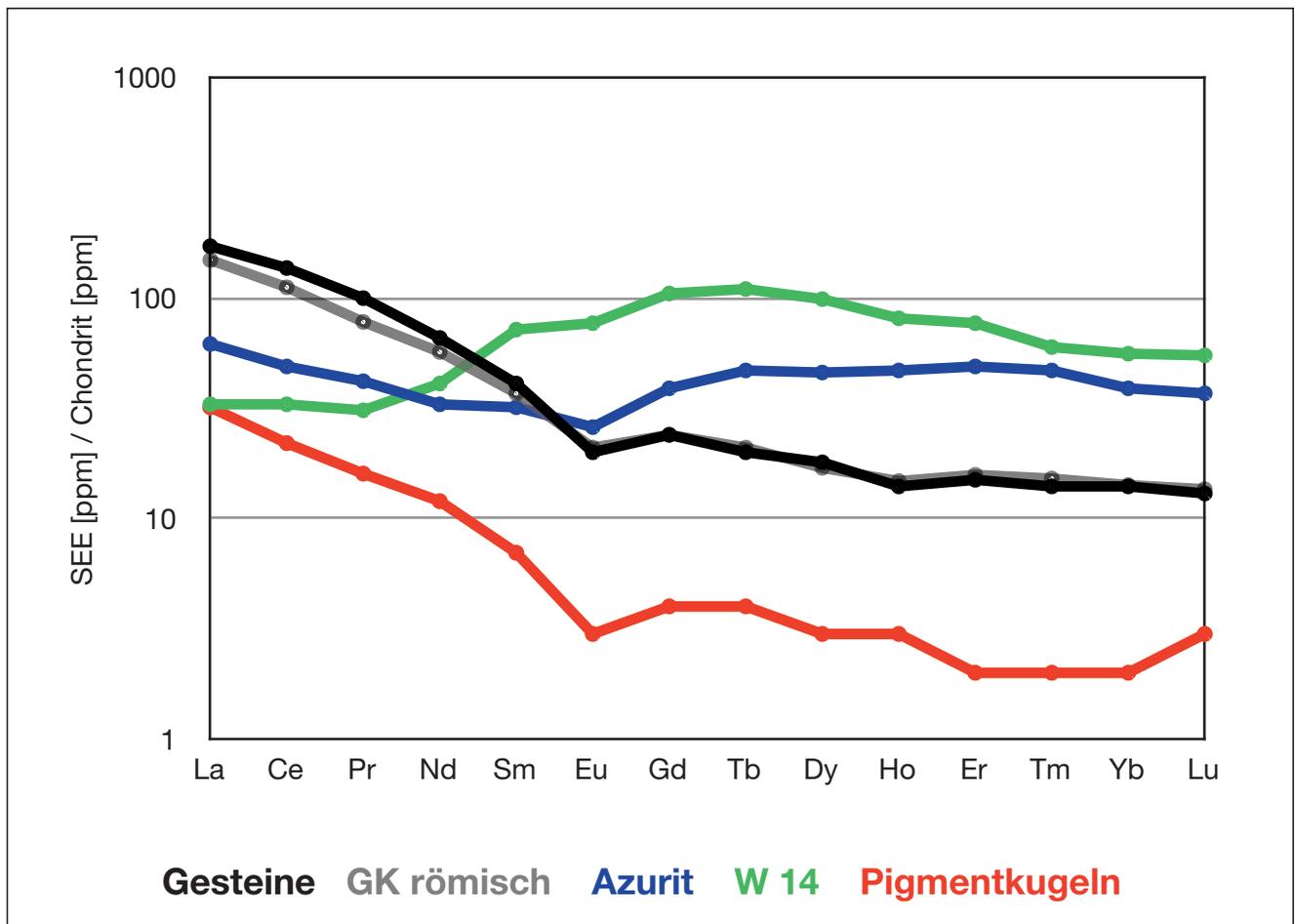


Bild 17: Vom Analysenmaterial findet sich während des Zerkleinerns im Mörser eine Partie größeren Ägyptisch Blaus neben bereits fein gemahltem. Es ist gut zu erkennen, dass die intensive Blaufärbung mit der Feinmahlung verschwindet.



Die Darstellung zeigt zunächst einmal Durchschnittswerte normaler Gesteine aus den Azurit-Vorkommen (schwarz). In Grau werden Durchschnittswerte von Analysen römischer Grobkeramik dargestellt (Tegulae). Der Vergleich zeigt, dass die hiesigen Sedimente einen einheitlichen Charakter haben. Die Bedeutung dieses Vergleichs liegt darin, dass die Nebengesteine von den unterschiedlichsten Orten immer in etwa eine solche Kurve liefern würden. Letztlich wird der SEE-Gehalt der Azurit-Proben durch die Gesteine bestimmt.

Der Durchschnittswert der mit Azurit mineralisierten Gesteine (blau) weicht davon etwas ab. Diese weisen weniger an leichten SEE (links), jedoch mehr an schweren SEE (rechts) auf.

Die Probe W 14 (Stollen im Blauwald) zeigt einen allgemein erhöhten SEE-Gehalt. Das ist für die Betrachtung hier ohne Bedeutung. Der Verfasser möchte aber die einzige abweichende Kurve nicht unterschlagen.

Die Pigmentkugeln weichen signifikant ab. Die SEE-Gehalte liegen grob um eine Zehnerpotenz unter denen der Gesteine, deren Kurvenverlauf sie in etwa entsprechen. Eine Produktion des Ägyptisch Blau aus Wallerfanger Azurit ist auszuschließen.

Die SEE-Gehalte sind in den Gesteinen weitgehend an das Feinkorn gebunden. Fehlendes Feinkorn bei der Quarz-Komponente und ein reiner Kalk ergeben zusammen eine Erklärung für die geringen SEE-Gehalte.

[Über die jeweiligen Messtechniken kann man sich im Internet bequem orientieren.]

Zu verwendeten Standards wenige Angaben:

	Ist	Soll
Sn	1,28 0,128	1,28 ppm 0,0
Cu	0,63 13,5	0,629 13,51
Al ₂ O ₃	1,87 12,89 15,63 16,51 17,50 18,28	1,80 % 13,00 15,40 16,50 17,50 18,34

Man erkennt, dass bei Al₂O₃ die Standards in Bereichen dicht liegen, die für die meisten Proben zu erwarten sind. Im Fall der Pigmentkugeln liegt in der Nähe des ermittelten Wertes von 2,09 % nur ein Standard, bei dem der Messwert um 3,9 % vom Sollwert abweicht. Diese Abweichung sollte bei der Berechnung des Ergebnisses berücksichtigt worden sein. Vernünftigerweise wird man davon ausgehen, dass ein sicherer Wert zwischen 2,0 und 2,2 % liegt. Da die Pigmentkugeln nicht homogen sind, bringt die Analyse lediglich eine etwas genauere Aussage zu diesen speziellen Kugeln, für andere würde das Ergebnis zumindest auf der 2. Kommastelle schon anders ausfallen, dann ist die Genauigkeit nur eine scheinbare.

Der Verfasser gibt diese Darstellung für den Laien um deutlich zu machen, dass man Analysen immer sehr kritisch betrachten muss. Sehr häufig haben angeführte Kommastellen keine Realität.

Bei den hier verwendeten Analysen nach dem Programm „4 Litho“ ist grundsätzlich anzumerken, dass die Genauigkeit der Hauptelemente sehr gut ist. Bei allen Spurenelementen

darf man nie dem reinen Zahlenwert Glauben schenken. Werte in der Nähe der Nachweisbarkeitsgrenze sollte man nicht als real ansehen, für höhere Werte gilt, dass sie die Größenordnung des realen Werts angeben.

Ergebnisse

Hauptelemente

Alle hier diskutierten Analysen sind in einer Tabelle zusammengefasst.

BP 1 (Blaupigment) enthält die Original-Analysenwerte, nur CuO und SnO₂ sind aus den im Original als Elemente angegebenen Werten (Cu 10,1 %, Sn 0,416 %) umgerechnet.

Es folgen dann die Analysen von Gesteinen und Azurit von Wallerfangen, die der Verfasser bereits veröffentlicht hat (MÜLLER 2010, S.68). Diese erscheinen hier in umgerechneter Form ohne die Gehalte an Azurit und dem normalen Glühverlust. Weiter wurde die Analyse W 12 um 10,71 % MnO gekürzt, die nicht zum Gesteinsbestand gehören.

Von diesen Vergleichsanalysen des Verfassers werden dann Maximum, Minimum und Mittelwert angegeben.

Es folgt die Analyse BP 1, gekürzt um Kupfer, sowie um Zinn und CaO, die beide nicht aus einem potentiell verwendeten Azurit von Wallerfangen stammen können. Das Na₂O wurde zwar belassen, stammt aber aus einer Zugabe von Soda.

Zuletzt finden sich die bereits bei MÜLLER (2010) diskutierten Azurit-Analysen von HECK in umgerechneter Form.

Bei allen umgerechneten Analysen ist zu beachten, dass diese auf jeweils 100 % bezogenen Analysen immer nur einen Teilbestand der ursprünglichen betreffen, die Werte daher durch die Umrechnung größer sind und nicht mit den Originalwerten verwechselt werden dürfen.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	Glühv.	CuO	SnO ₂	Summe
BP 1	71,22	2,09	0,66	0,02	0,36	8,87	2,08	0,68	0,101	0,04	0,57	12,64	0,528	99,86
	SiO ₂ *	Al ₂ O ₃ *	Fe ₂ O ₃ *	MnO*	MgO*	CaO*	Na ₂ O*	K ₂ O*	TiO ₂ *	P ₂ O ₅ *	Summe*			
W 1	86,8	6,6	1,0	0,02	0,22	0,15	0,14	4,4	0,49	0,14	100			
W 2	79,8	10,0	3,0	0,05	0,68	0,13	0,03	5,6	0,57	0,10	100			
W 3	57,2	23,1	9,2	0,02	1,79	0,27	0,24	6,7	0,98	0,43	100			
W 4	58,2	27,1	3,9	0,03	2,07	0,30	0,29	6,8	1,15	0,18	100			
W 5	59,6	24,8	4,8	0,03	2,32	0,22	0,29	6,7	1,09	0,12	100			
W 6	82,3	9,7	1,4	0,01	0,52	0,12	0,14	5,2	0,52	0,11	100			
W 7	79,0	10,5	3,1	0,06	0,81	0,48	0,24	4,6	0,84	0,40	100			
W 8	80,7	6,3	8,1	0,12	0,23	0,10	0,16	3,9	0,26	0,18	100			
W 9	74,0	12,6	5,2	0,11	1,20	0,66	0,22	4,6	0,77	0,66	100			
W 10	68,3	17,4	4,4	0,08	2,08	0,68	0,28	5,5	0,95	0,37	100			
W 11	61,2	21,9	5,8	0,04	2,53	0,53	0,23	6,5	0,99	0,31	100			
W 12	58,7	23,3	5,4	0,00	2,92	1,50	0,31	6,5	1,05	0,35	100			
W 13	76,3	11,8	4,2	0,04	1,00	0,31	0,17	5,1	0,69	0,43	100			
W 14	85,1	7,5	1,5	0,02	0,40	0,38	0,15	4,0	0,32	0,63	100			
W 15	66,5	17,8	4,4	0,38	1,56	0,93	0,22	5,7	0,91	1,56	100			

Maximum	86,8	27,1	9,2	0,4	2,9	1,5	0,3	6,8	1,2	1,6	100			
Minimum	57,2	6,3	1,0	0,0	0,2	0,1	0,0	3,9	0,3	0,1	100			
Mittelwert	71,6	15,5	4,4	0,1	1,4	0,5	0,2	5,4	0,8	0,4	100			
BP 1	92,2	2,7	0,9	0,03	0,47	0,00	2,69	0,9	0,13	0,05	100			
HUM 01	80,7	15,8						3,6			100			
HUM 03	80,2	16,5						3,3			100			
KER 02	80,7	14,8						4,5			100			
EMM 01	86,4	10,4						3,1			100			

HECK (1999, S.31) gibt folgende Rezeptur:

- 3 Teile Azuritsand,
- 3 Teile Quarz,
- 2 Teile Soda,
- 1 Teil Marmor.

Die Gehalte an SiO₂* in den vier Azurit-Analysen von HECK liegen in der Größenordnung des Verfassers. Durch die Zugabe von reinem Quarz wäre verständlich, dass in den Pigmentkugeln von Borg der SiO₂*-Gehalt höher liegt.

Die Al₂O₃*-Gehalte der Azurit-Proben von HECK liegen in der Größenordnung derer des Verfassers. In den Pigmentkugeln von Borg liegt der Gehalt aber so niedrig, dass er durch die Zugabe von reinem Quarz nicht zu erklären ist. Er müsste in der Größenordnung von 7 % liegen, erreicht aber nur 2,7 %.

Auch die K₂O*-Gehalte der Azuritproben von HECK liegen im Bereich derer des Verfassers. Die Zugabe reinen Quarzes ließe noch einen Wert von etwa 1,8 % zu, das wäre immerhin das Doppelte des wirklich vorliegenden Wertes.

Für weitere Elemente lassen sich nur noch die Durchschnittswerte des Verfassers mit der Analyse der Pigmentkugeln vergleichen. Man muss feststellen:

- Durchschnittlich 4,4 % Fe₂O₃* in Wallerfangen stehen lediglich 0,9 % in Borg gegenüber.
- Statt durchschnittlich 1,4 % MgO* in Wallerfangen finden sich in Borg nur 0,47 %.
- Durchschnittlich 0,8 % TiO₂* in Wallerfangen werden in Borg nur durch 0,13 % vertreten.
- Dem durchschnittlichen P₂O₅*-Gehalt in Wallerfangen von 0,4 % entspricht in Borg lediglich ein Wert von 0,05 %.

Das Kernargument in der Argumentation für die Herkunft des Kupfers in den Pigmentkugeln war ein angeblich festes

Atom-, also auch Massenverhältnis sowohl im Azurit von Wallerfangen wie in den Pigmentkugeln von Borg.

Nach HECK ist im Ägyptisch Blau von Borg das Verhältnis nach der EDX-Analyse

$$\text{Cu} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 1,384 : 1.$$

Aus der neuen Vollanalyse ergibt sich jedoch

$$\text{Cu} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 10,1 : 2,09 = 4,82 : 1.$$

In Wallerfangen liegt das entsprechende Verhältnis bei den Analysen des Verfassers zwischen 5,16 und 8,10.

Dieses angeblich gleiche Verhältnis — die Kernaussage von HECK — hat einen anderen Wert als von ihm gemessen und liegt noch nicht einmal innerhalb der Spanne der Werte von Wallerfangen.

Es gibt nur eine, absolut klare Aussage:

Die Pigmentkugeln von Borg können nach den Hauptelementen sowohl im Vergleich mit den Azurit-Analysen von HECK selbst, wie im Vergleich mit denen des Verfassers nicht nach dem Rezept von HECK aus Wallerfanger Azurit entstanden sein.

Spurenelemente

Das gewählte Analysenprogramm liefert Werte für 45 Spurenelemente. Das ist eine große Zahl, doch sind von diesen meist nur wenige wirklich aussagekräftig. Die untenstehende Tabelle führt alle, mit Ausnahme des Cu auf. Von den Analysen des Verfassers werden nicht die Einzelwerte sondern nur Minimum, Maximum und Mittelwert angegeben. In den Fällen, in denen Einzelwerte unter den Nachweisgrenzen liegen, kann weder ein Minimum noch ein Mittelwert angegeben werden.

Alle Angaben der Tabelle sind ppm (Millionstel, 1000 ppm = 0,1 %).

	Rb	Cs	Be	Sr	Ba	Ga	In	Tl	Ge	Sn	Pb	As	Sb	Bi	Ag
Nachweisgrenze	2	0.5	1	2	3	1	0.2	0.1	1	1	5	5	0.5	0.4	0.5
W1-W15 Minimum	56	3,2		32	185	4		0,2			5				
W1-W15 Maximum	248	45,8	9	388	3862	42	<0,2	12,8	3	6	25	568	105	92,5	0,8
W1-W15 Mittelwert	128	19,6		144	944	16,7		2,04			11				
BP 1	33	2,3	<1	81	87	2	3	<0.1	1		1.290	89	>200	3,7	6,3

	Zn	Sc	Y	Zr	Hf	V	Nb	Ta	Cr	Mo	W	Co	Ni	Th	U
Nachweisgrenze	30	1	2	4	0.2	5	1	0.1	20	2	1	1	20	0.1	0.1
W1-W15 Minimum	40	2	15	73	2,2	20	2	0,2	0	5		4	0	2,9	2
W1-W15 Maximum	1130	23	134	267	7,4	244	17	1,7	120	7	7	>1000	340	16,4	18,5
W1-W15 Mittelwert	287	12,2	58,8	168	5,13	74,9	8,87	0,9		6,33				9,95	6,02
BP 1	50	2	5	133	2,9	26	4	0,3	<20	<2	<1	7	40	3,1	1,1

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
Nachweisgrenze	0.1	0.1	0.05	0.1	0.1	0.05	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.05	0.1	0.04	
W1-W15 Minimum	10,3	25,4	3,35	11,9	3,4	0,76	3,4	0,5	3,1	0,6	1,7	0,24	1,6	0,23	
W1-W15 Maximum	91,2	193	21,2	65,2	14,1	5,69	27,2	5,2	31,8	5,8	16,1	2,38	11,7	1,81	
W1-W15 Mittelwert	36,5	76,6	8,81	30,7	7,73	1,96	9,46	1,82	11,4	2,35	6,99	1,00	5,63	0,83	
BP 1	9,9	17,6	2,01	7	1,3	0,23	1,1	0,2	0,9	0,2	0,5	0,07	0,5	0,09	

Es geht an dieser Stelle nicht um eine Betrachtung der Elemente selbst, sondern nur darum, ob zwischen dem angeblichen Ausgangsmaterial der Pigmentkugeln und diesen klare Unterschiede zu erkennen sind. Daher bleiben alle Elemente außer Betracht, bei denen der Analysenwert für die Pigmentkugeln innerhalb oder knapp unterhalb der Spannen für die Azurit- und Gesteinsproben liegen.

Da Lanthan und die Seltenerelemente (SEE) sinnvollerweise als Gruppe zu behandeln sind, verbleiben noch Rb, Cs, Ba, Ga, In, Sn, Pb, Sb, Ag und Y.

Rubidium und Caesium vertreten immer Kalium. Da es an K in den Pigmentkugeln mangelt, so liegen entsprechend Rb und Cs niedriger, liefern letztlich also kein eigenständiges Argument. Entsprechendes gilt für das Gallium, das ausschließlich an Stelle von Aluminium auftritt.

Barium tritt in Wallerfangen ganz wesentlich als Baryt im Porenvolumen der Sandsteine auf, die Gehalte können sehr stark wechseln. Aus diesem Grund erscheint Ba letztlich als ungeeignet.

Indium liegt in Wallerfangen immer unter der Nachweisgrenze, in den Pigmentkugeln dagegen beim 15-fachen der Nachweisgrenze. Das ist sehr wenig, erscheint aber als realer Wert. Als Spurenelement findet sich In in Sulfiden, könnte

also auf eine Gewinnung des Kupfers aus Sulfiden sprechen. Dies hat die Qualität eines Hinweises, nicht einer Beweisführung.

Zinn ist in Wallerfangen fast nicht nachweisbar, in den Pigmentkugeln von Borg dagegen in beachtlicher Menge (0,416 %). HECK hat diesen Sn-Gehalt als erster erkannt und dafür eine Erklärung im Sinne seiner Vorstellungen gegeben. Die Diskussion darüber findet sich bereits bei MÜLLER (2010, S.34-35).

Von großer Bedeutung ist dann das Blei. In den untersuchten Proben aus Wallerfangen betragen die maximalen Gehalte 25 ppm, dagegen finden sich in den Pigmentkugeln 1.290 ppm, das entspricht 0,13%. Ein Standard mit einem Soll von 1600 ppm wird noch mit einem Ist von 1550 ppm gemessen, sodass der Wert für die Pigmentkugeln als real zu sehen ist.

Zur Deutung dieses Gehaltes gibt es zwei Möglichkeiten:
 — Das Kupfer stammt aus einem Mischerz, das auch Blei enthält.
 — Das silberhaltige Kupfer wurde mit Blei entsilbert.

Keine der beiden Möglichkeiten ist mit Wallerfangen vereinbar.

Die Antimon-Gehalte liegen in Wallerfangen teilweise unter der Nachweisgrenze und gehen bis 10,4 ppm. Allerdings weist auch ein Sandstein ohne Azurit einen Sb-Gehalt von 105 ppm auf. Die Pigmentkugeln aus Borg übersteigen mit ihrem Sb-Gehalt die Obergrenze des Nachweisbereiches von 200 ppm, der Gehalt liegt also in jedem Falle höher und bedürfte einer gesonderten Analyse.

Bei Silber erreichen in Wallerfangen lediglich zwei Proben die Nachweisbarkeitsgrenze. Für Borg erscheint aber ein Wert, der absolut gesehen sehr niedrig ist, dennoch deutlich über der Nachweisgrenze liegt.

Mit einem Durchschnitt von fast 59 ppm für das Yttrium liegen die Proben von Wallerfangen um das Zehnfache über dem Gehalt in den Pigmentkugeln. Das entspricht in etwa auch den noch abschließend zu besprechenden Lanthan und Seltenerdelementen.

Für diese gibt es eine für den Laien zunächst ungewohnte Darstellungsweise. Es werden nicht die realen Werte dargestellt sondern Verhältnisse. Bei diesen Verhältnissen bezieht man den Gehalt des jeweiligen Elements auf einen Standardgehalt, der dem Durchschnitt in Chondriten aus dem Weltall entspricht. Der Vorteil dieser Darstellung liegt in einer einfachen Kurve statt einer Sägezahnkurve.

Siehe Diagramm S. 50

Fazit

Der Verfasser hat in seiner Arbeit (MÜLLER 2010) an Hand der verfügbaren Analysen aufgezeigt, dass die Analysen von HECK an Wallerfanger Azurit nur einem kleinen Ausschnitt der Variationsbreite des Vorkommens entsprechen, wegen der benutzten Analysenmethode nicht belastbar sind, und dass die Pigmentkugeln aus Borg nicht aus Wallerfanger Azurit hergestellt worden sein könnten.

Die bisherige Argumentation des Verfassers scheint nicht immer zu überzeugen. So auch nicht KÖRLIN (2011 S.187) in deren neuester Arbeit zu Wallerfangen: „Seit Jahren wird hier vom DBM römischer Azurit-Bergbau untersucht, der in den Jahrhunderten n. Chr. der Herstellung von Ägyptisch Blau gedient hat.“

Die neue Analyse der Pigmentkugeln von Borg ergänzt und verdichtet die bisherige Argumentation.

Für eine Verarbeitung von Azurit aus Wallerfangen zu Ägyptisch Blau kann sprechen, dass beide Kupfer und Quarz enthalten, mehr aber nicht.

- Das zentrale Argument von HECK war ein konstantes Verhältnis von Cu : Al₂O₃ sowohl in Wallerfangen wie in den Pigmentkugeln von Borg.
Soll nach HECK: Cu : Al₂O₃ = 1,384 : 1.
Ist in Wallerfangen Cu : Al₂O₃ = 5,16 : 1 bis 8,10 : 1.
Ist in Borg Cu : Al₂O₃ = 4,82 : 1.

- In Borg müsste ein Mindestgehalt an Al₂O₃* von 7 % vorliegen, es sind jedoch nur 2,7 %.
- K₂O* müsste wenigstens 1,8 % erreichen, es sind aber nur 0,9 %.

Weiter	Wallerfangen	Borg
Fe ₂ O ₃ *	4,4 %	0,9%
MgO*	1,4 %	0,47 %
TiO ₂ *	0,8 %	0,13 %
P ₂ O ₅ *	0,4 %	0,05 %
Sn	nicht nachweisbar	0,416 %
Pb	durchschnittlich 25 ppm	1.290 ppm
Y	durchschnittlich 59 ppm	5 ppm

- Lanthan und SEE in Wallerfangen etwa die vierfachen Gehalte bei leichten SEE und fast das Zehnfache bei schweren SEE.

Nun hat HECK (1999, S.15) dargelegt, dass die Gewinnung von metallischem Kupfer aus Wallerfanger Azurit für die Römer ein „fürchterliches Verlustgeschäft gewesen wäre.“ KÖRLIN (2010, S.186-187) hat diese Argumentation übernommen.

KÖRLIN weiß, dass über Jahrhunderte der Azurit aus Wallerfangen zu Ägyptisch Blau verarbeitet wurde. Da darf man nun doch fragen, mit welchen Produktionsverfahren die Römer es geschafft haben aus dem Chemismus des Wallerfanger Azurits den gänzlich anderen der Pigmentkugeln von Borg herzuleiten.

In der Wissenschaft sollte man beweisen, nicht glauben oder wissen.

„Wallerfanger Blau“, eine Begriffsklärung.

Die Bezeichnungen für den im Mittelalter in Wallerfangen gewonnenen Azurit wurden in allen bekannten zeitnahen Dokumenten nie mit dem Ortsnamen Wallerfangen verknüpft. Daran änderte sich auch in späteren Jahrhunderten nichts.

Soweit der Verfasser dies übersieht, taucht der Begriff erstmals bei HECK (1998) im Titel einer Veröffentlichung auf. Er wurde dann übernommen in einer „Jugendforsch“-Arbeit, die auch den Weg ins Internet fand.

In die Archäologie eingeführt wurde der Begriff durch HENZ (2007, S.36):

„Zum Vorschein kamen auch mehrere Gefäßfragmente mit Spuren von anhaftendem Farbpulver, darunter auch das bekannte Azurit, das so genannte Wallerfanger Blau, aus dem römischen Bergwerksstollen des Emilianus.“

Da Azurit als solcher benannt wurde, ist also noch das ursprüngliche Mineral gemeint wie bei HECK.

Bei HENZ (2009, S.57) findet sich:
„Besonders das Blau wurde intensiv untersucht und stellte sich als das sog. Wallerfanger Blau aus dem Emilianus-Bergwerkstollen bei Wallerfangen im Saarland heraus.“

Auch hier dürfte der Leser noch vermuten, dass es sich bei Wallerfanger Blau um Azurit handeln sollte.

KÖRLIN (2010, S.186-188) übernimmt vollständig die These von HECK, dass der Azurit aus dem römischen Bergbau in Wallerfangen zur Produktion von Ägyptisch Blau diene. Sie benutzt den Begriff „Wallerfanger Blau“ eindeutig für das angebliche Endprodukt „Ägyptisch Blau“.. Gleichzeitig findet sich bei ihr aber auch noch der Begriff „Wallerfanger Azurit“ (S.187, Abb.22 und S.188, Zeile 3):

„[...] Farbe/Wandmalerei, die aus Wallerfanger Azurit hergestellt wurden.“

„[...] Pigmentreste bzw. Wandmalereien, die aus Wallerfanger Azurit hergestellt wurden.“

Nimmt man die Aussage sprachlich genau, so wurde der Azurit einerseits für ein Pigment (Ägyptisch Blau) wie auch direkt für Wandmalerei verwendet.

Damit geht Eindeutigkeit verloren. Es existieren nun die Begriffe:

Wallerfanger Azurit,

- normalerweise als das Mineral zu verstehen,
- bei KÖRLIN aber als Synonym für Ägyptisch Blau zumindest misszuverstehen.

Wallerfanger Blau,

- bei HECK als das Mineral Azurit zu verstehen,
- bei KÖRLIN aber Synonym für Ägyptisch Blau.

Der Begriff „Wallerfanger Blau“ hat Eingang ins Internet gefunden und wird wohl nicht mehr aus der Welt zu schaffen sein. Wer ihn aber unbedingt benutzen will, der sollte genau angeben, in welchem Sinne er diesen verstanden haben will.

Am Ende dieser Betrachtung darf sich der Leser noch fragen, was denn nun die „intensive Untersuchung“ des blauen Farbstoffs im Wareswald nachgewiesen hat, Azurit oder Ägyptisch Blau, bei HENZ zunächst Azurit, bei KÖRLIN dann Ägyptisch Blau.

Literatur

HECK, Ludwig: Wallerfanger Blau—von den Tücken der Quellen. — Unsere Heimat, Jhrg. 23, Heft 2, S.79-84; Saarlouis 1998.

HECK, L[u]dwig:

Blau pigmentkugeln aus der römischen Villa von Borg. Frühe chemische Industrie auf der Basis des Azuritbergbaus zwischen Mosel und Saar. — Metalla, Jahrg.6, Heft 1, S.13-39; Bochum 1999.

HECK, Ludwig:

Ex caeruleo fit, quod vocatur lomentum—Blauer Lidschatten aus den römischen Bergwerken an der Saar. — in: ECHT, Rudolf (Hrsg.): Beiträge zur Eisenzeit und zur Gallo-Römischen Zeit im Saar-Mosel-Raum. — Saarbrücker Studien und Materialien zur Altertumskunde, Band 9, S.235-262; Bonn 2003.

HECK, Ludwig:

„Ein Gewand mit Azzurro della Magna oder Ultramarin oder einen Mantel unserer lieben Frau zu machen“ — das blaue Pigment in der farbigen Fassung der Madonnenstatue in der Stiftskirche St. Arnual. — in: HERRMANN, Hans-Walter, SELMER, Jan (Hrsg.): Leben und Sterben in einem mittelalterlichen Kollegiatstift. Archäologische und baugeschichtliche Untersuchungen im ehemaligen Stift St. Arnual in Saarbrücken.S. 479-492; Saarbrücken 2007

HECK, Ludwig:

Glas/Cuprorivaat-Pigment — eine neue Variante von Ägyptisch Blau aus den römischen Bergwerken an der Saar. — in:THOMAS, Renate: Die Gladiatoren vom Appellhofplatz in Köln. — Kölner Jahrbuch, Band 41, S.339-435 (HECK S.426-435); Köln 2008.

HECK, Ludwig:

EMILIANUS & Co, Hansenberg, 1. Der Rohstoff. — Unsere Heimat, Jhrg. 35, Heft 1, S.1-13; Saarlouis 2010.

HENZ, Klaus-Peter:

Ein Herr, der etwas zu sagen hatte. — Alsweiler Almanach, S.32-37; Heusweiler 2007.

HENZ, K[laus]-P[eter]:

Verehrung des Mars im Wareswald? — Archäologie in Deutschland, Jhrg.2009, Heft 1, S.57-58; Stuttgart.

HEWER, Katrin,
GERGEN, Vanessa:

Wall[!]fanger Blau — Gewinnung — Untersuchung — Anwendung in der Malerei. — Arbeit für „Jugend forscht“; 2005. <http://www.dgzfp.de/Portals/24/IZ/PDF/Jugend%20forscht/Saarlouis%20050815.pdf>.

KÖRLIN, Gabriele:

Luxusgut Blau — Römischer Azuritbergbau in Wallerfangen/Saar. — Der Anschnitt, Jahrg.62, Heft 4, S.174-189; Bochum 2010.

KÖRLIN, Gabriele:

Forschungsprojekt: Römischer Bergbau in Deutschland — Römischer Azurit-Bergbau in Wallerfangen. — Deutsches Bergbau-Museum Bochum, Jahresbericht 2010, S.187-188; Bochum 2011.

MÜLLER, Gerhard:

Wallerfangen. Römischer Bergbau auf Azurit und die Produktion von Ägyptisch Blau. — Saarbrücken 2010 (Selbstverlag).