©Geol. Bundesanstalt, Wien; download unter www.geologie.ac.at

Archiv für Lagerstättenforschung in den Ostalpen	Sonderband 2 Festschrift O. M. FRIEDRICH	109—121	Leoben 1974

Eine neue Methode der Thermolumineszenzuntersuchung und ihre mögliche Anwendung in der Lagerstättenerkundung

Von Johann Georg HADITSCH (Graz)

Werden bestimmte Minerale erhitzt, so können sie bei bestimmten Temperaturen in verschiedenen Farben und mit unterschiedlicher Intensität aufleuchten. Diese Erscheinung, die beispielsweise der Flußspat, Feldspat, Kalkspat, der Wollastonit und der Zirkon zeigen, nennt man bekanntlicherweise „Thermolumineszenz". Die häufigsten Farben sind gelbe, rote, grüne und blaue mit einem oft beträchtlichen Weißgehalt. Es hat sich schon sehr bald nach Beginn derartiger Lumineszenzuntersuchungen herausgestellt, daß die Farbe weder für eine bestimmte Mineralart noch selbst für ein bestimmtes Mineral eines einzelnen Vorkommens charakteristisch ist; es zeigte sich nämlich, daß Minerale derselben Art sehr verschiedene Farben zeigen können und daß sich auch die Farbe einer einzelnen Probe mit steigender Temperatur ändern kann.

Die Minerale einer Art können auch unterschiedlich stark thermolumineszieren. So gibt es beispielsweise Flußspäte, die kaum, andere, die wieder sehr hell aufleuchten. Allgemein gilt die Ansicht, daß die Intensität umso größer ist, je rascher die Erhitzung erfolgt.

Wie unten noch näher gezeigt werden wird, übt auch die Korngröße des Probenpulvers einen gewissen Einfluß auf die Intensität der Thermolumineszenz aus.

Seit einigen Jahren wird versucht, die Thermolumineszenz verschiedener Substanzen einigen Zweigen der Technik nutzbar zu machen, so auch seit Beginn der fünfziger Jahre einem Zweig der Angewandten Geowissenschaften, nämlich der Lagerstättenuntersuchung. Bis heute hat sich aber diese Methode in der Lagerstättenerkundung und -erschließung keinen Platz sichern können, und das trotz der einfachen, billigen und rasch ausführbaren Feldmethoden, die wir vor allem G. ZESCHKE verdanken. Während nämlich im mineralogischen Laboratorium üblicherweise das isolierte und auf 0,1—0,5 mm zer-

©Geol. Bundesanstalt, Wien; download unter www.geologie.ac.at

kleinerte Mineralkorn auf einem 50 μ dicken Blech mit rund 40 A und einer Geschwindigkeit von 0,8 bis 60° C/sec. aufgeheizt und nach dem Einsetzen der Rotglut und dem Abschalten des Stromes die Lichtintensität mit Hilfe eines Kathoden-Oszillographen photographisch festgehalten wird, schlug ZESCHKE für den Gebrauch im Felde ein weniger aufwendiges Verfahren vor. Dieses gestattet allerdings nur ein grob-quantitatives Abschätzen der Intensität nach fünf Klassen (sehr stark, stark, mittel, schwach, null). Besonders für schwach lumineszierende Minerale oder Mineralgemische oder selbst für stark leuchtende Minerale in einer sterilen Umgebung (z. B.: spurenhafter Flußspat in einem nicht lumineszierenden Kalk)[1]) ist diese Methode unbrauchbar. Sie ist auch dort nicht zu verwenden, wo es auf eine genaue Korrelation Intensität / Temperatur oder überhaupt Lumineszenz / Temperatur ankommt. Es galt demnach, nach einer Methode zu suchen, die nicht so zeitraubend und umständlich wie die zuerst geschilderte ist, die aber dennoch genauere Ergebnisse als die Prospektionsmethode ZESCHKEs liefert. Die Möglichkeit, geringe Probemengen bei genau bestimmbaren Temperaturen zu beobachten, ist uns heute durch den Mikroskop-Heiztisch, und die, auch geringe Lichtintensitäten zu messen, durch die modernen Photometer geboten. Damit können wir aber auch — allerdings nicht unmittelbar im Felde, aber doch mit einem relativ geringen Aufwand — quantitative Thermolumineszenzmessungen, beispielsweise auch für die Lagerstättensuche und -erschließung, einsetzen.

Die Geräte, mit denen die folgenden Ergebnisse erzielt wurden, sind nahezu ausschließlich solche der Firma E. LEITZ (Wetzlar). Die Untersuchungen wurden am Institut für Mineralogie und Gesteinskunde der Montanistischen Hochschule Leoben durchgeführt. Der Heiztisch und ein Photometer wurden in besonders entgegenkommender Weise von der Firma LEITZ leihweise zur Verfügung gestellt.

Der ehemaligen Wissenschaftlichen Hilfskraft des oben genannten Institutes, Herrn Dipl.-Ing. Ingomar MÜLLER, bin ich für vielfältige Hilfe zu großem Dank verpflichtet.

Apparatur und Untersuchungsgang

Die verwendete Apparatur bestand aus drei Teilen, nämlich

A) dem Mikroskop,

B) dem Heiztisch, und

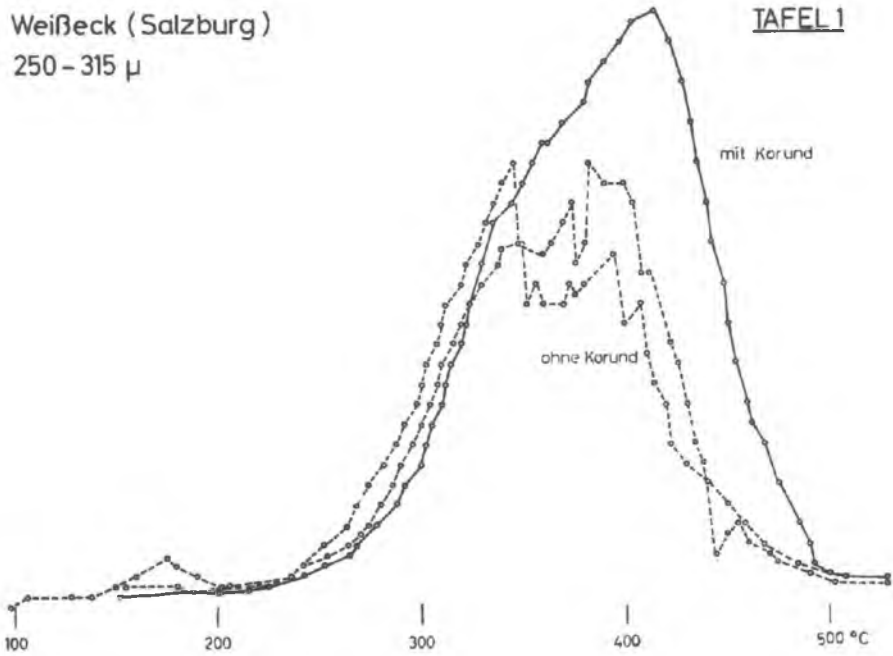
C) dem Mikroskop-Photometer.

[1]) Ein derartiger Fall könnte sich etwa bei der Untersuchung von Bohrschmantproben aus der näheren oder weiteren Umgebung einer Lagerstätte oder von deren Ausgehendem ergeben.

©Geol. Bundesanstalt, Wien; download unter www.geologie.ac.at

Als *Mikroskop* diente ein Ortholux mit einem Aristophot-Grundgestell, Periplan GF 10 x-Okularen und dem Objektiv P 5,6/0,15.

Der *Heiztisch* (LEITZ 1350) war während der Untersuchungen mit Wasser gekühlt. Es wurde kein Schutzgas verwendet, also bei normaler Atmosphäre gearbeitet. Der Transformator hatte eine Leistung von 300 VA. Als Probenhalter wurde eine planparallele Kupferscheibe mit einem Durchmesser von 6,5 mm benutzt. Sie hatte zentral eine etwa 0,7 mm tiefe Bohrung mit einem Durchmesser von 2 mm. Dementsprechend konnte der Probenhalter etwa 2 mm^3 Material fassen und betrug die für die Messungen zur Verfügung stehende Fläche beiläufig 3 mm^2. Da ohne Schutzgas gearbeitet wurde, war es, um eine gute Temperaturübertragung vom Heiztisch zur Probe zu gewährleisten, notwendig, den Probenhalter nach jedem Versuch kurz zu polieren. Die Probe wurde allgemein nur lose in den Halter eingefüllt und hernach unter sanftem Druck glattgestrichen. Die Meßfläche wurde bei eingeschaltetem Analysator scharfgestellt. Da sich bald herausstellte, daß durch Dekrepitation Material aus dem Halter geschleudert wurde und sich so beträchtliche Fehler ergaben (Tafel 1), wurden die Proben durch ein 0,4 mm dickes, farbloses Korundplättchen (Durchmesser: 7 mm) abgedeckt.



©Geol. Bundesanstalt, Wien; download unter www.geologie.ac.at

Es ist eine Erfahrungstatsache, daß ein Mineral umso besser aufleuchtet, je rascher es aufgeheizt wird. Deshalb wählte man bisher Aufheizgeschwindigkeiten bis zu 60° C/sec. Die Aufheizzeit war daher normalerweise auch schon nach 10 Sekunden zu Ende. Derartig große Geschwindigkeiten konnten wegen der relativ trägen Temperaturübertragung vom Heiztisch über den Probenhalter zur Probe nicht angewandt werden. Durch mehrere Versuche konnte bewiesen werden, daß die höchstzulässige Heizgeschwindigkeit für Flußspat-Proben der oben angegebenen Menge bei 500° C/12 min. (entsprechend etwa 40° C/min.) liegt.

Lumineszenzmessungen können bei vollkommen geöffneter Photometerblende bis zu 620° C durchgeführt werden. Über dieser Temperatur muß wegen des Glühens des Heiztisches mit kleineren Blendenöffnungen gearbeitet werden[2]).

Da die Messungen natürlich in einem abgedunkelten Raum erfolgten, war für das Temperaturanzeigegerät eine eigene, gegen das Mikroskop abgeschirmte Beleuchtung nötig. Die Eichung des Anzeigegerätes erfolgte mit Kaliumbichromat pro analysi (Schmelzpunkt: 394° C) und reinstem Silber (Schmelzpunkt: 961° C). Mit Kaliumbichromat wurde auch die höchstzulässige Aufheizgeschwindigkeit bestimmt, indem ein Körnchen auf die Probenoberfläche aufgebracht und die Heizgeschwindigkeit solange variiert wurde, bis die Schmelztemperatur korrekt angezeigt wurde[3]).

Das *Mikroskop-Photometer* MPV arbeitete mit einem Photovervielfacher RCA 1 P 21. Es wurde mit ungefiltertem („weißem") Licht gearbeitet. Das Versorgungsgerät (110—240 V, 50—60 Hz) stammte von der Fa. LEITZ. Als Anzeigegerät diente ein Lichtmarken-Galvanometer der Firma NORMA. Es wurde für die Messungen auf die Empfindlichkeit von 0,002 μA/Skt. eingestellt. Bei völlig geöffneter Blende betrug das Meßfeld (bei der gewählten Vergrößerung) 0,4 mm², also nur rund 1/8 der Probenoberfläche. Für die Messungen wurden die Stufen 5 und 7 des Reglers verwendet. Damit die erhaltenen Werte jederzeit reproduzierbar sind, wurden diese Stufen mittels der Glühkurve des Korundplättchens geeicht (Tabelle 1). Der Verlauf der beiden Eichkurven ist erwartungsgemäß ähnlich. Der frühere Beginn und der am unteren Ende steilere Anstieg der Kurve für die Reglerstufe 7[4]) ist leicht verständlich.

[2]) Beim Flußspat ist dies nicht nötig, da er normalerweise zwischen 150 und 550° C aufleuchtet. Eine interessante Ausnahme macht lediglich der Spat vom Weißeck in Salzburg, dessen 400—500 μ großen Körner bereits bei 25° C zu leuchten begannen. Jedenfalls lumineszieren die Mehrzahl der in Frage kommenden Minerale unter 620° C, sodaß meist die volle Blendenöffnung genutzt werden kann.
[3]) Die Stromstärke lag für Flußspatproben bei 5 A.
[4]) So waren beispielsweise für die Stufe 5 bei 650° C erst 6 Skalenteile abzulesen, wogegen bei der gleichen Temperatur für die Stufe 7 bereits 100 Skalenteile zu verzeichnen waren.

©Geol. Bundesanstalt, Wien; download unter www.geologie.ac.at

Tabelle 1

Skalenteile	Stufe 5 °C	Stufe 7 °C
1	576	—
2	605	510
3	625	525
4	635	540
5	643	550
6	650	555
7	655	560
8	660	564
9	665	568
10	670	570
12	678	574
14	682	578
16	686	582
18	690	586
20	695	590
25	705	600
30	715	605
35	723	610
40	730	614
45	735	617
50	740	620
55	745	623
60	750	626

Die Proben wurden teils händisch in einem Mörser (Weißeck/Salzburg, Rio Piracicaba/Brasilien), teils maschinell in einer Fliehkraft-Kugelmühle mit einem Cr-Stahl — Mahlbecher und Wolframcarbid — Mahlkugeln (Pulverisette 6 der Fa. FRITSCH) gemahlen und hernach gesiebt. Es wurden von jeder Probe jeweils nur vier Siebklassen (250—315 μ, 315—400 μ, 400—500 μ, 500—630 μ) untersucht. Es erscheint mir wesentlich darauf hinzuweisen, daß die Intensität der Lumineszenz bei allen Proben sehr wesentlich von der Korngröße des untersuchten Materials abhing. Bei manchen Flußspäten nahm die Intensität mit zunehmender Korngröße ab, bei anderen wieder zu (Taf. 2—7). Dieser Konnex Korngröße/Intensität bedeutet, daß eine beliebig zerkleinerte und nicht weiter klassierte Probe (also eine Probe der bisher üblichen Art) nur Thermolumineszenzwerte zu liefern imstande ist, die von den Anteilen an den verschiedenen Kornklassen bestimmt werden. Es ist leicht einzusehen, daß bei derartigen Mischproben das Ergebnis sehr deutlich von der Mahlbarkeit des Materials, den Eigenschaften der Mühle und der Mahldauer bestimmt

©Geol. Bundesanstalt, Wien; download unter www.geologie.ac.at

wird. Für qualitative Bestimmungen wird in vielen Fällen eine unklassierte Probe auch hinkünftig ausreichen, für quantitative Untersuchungen, wie z. B. die Gehaltsbestimmung einer lumineszierenden Phase in einer nicht oder wesentlich geringer lumineszierenden Umgebung, sind aber korngrößenmäßig exakt definierte Proben unerläßlich. Derartige quantitative Untersuchungen erhalten in jenen Fällen einen besonderen Wert, in denen das mengenmäßige Verhältnis eines lumineszierenden Minerals zu den anderen Gesteinskomponenten einen Hinweis auf die Lage der Probe zu einem Lagerstättenkörper gestattet, also beispielsweise dann, wenn aus Bohrschmant- oder Kernproben Lage- und Annäherungsindices abgeleitet werden sollen[5]).

Meßergebnisse

Es wurden Proben folgender Flußspatvorkommen untersucht:

1. Sulzbach bei Donaustauf (Umgebung von Regensburg),
2. Grube Beihilfe (Halsbrücke, Freiberg/Sachsen),
3. Weißeck (Land Salzburg),
4. Rabenstein/Sarntal (Südtirol),
5. Santa Luzia, Paraiba do Norte (Brasilien),
6. Rio Piracicaba (Minas Geraes, Brasilien).

Der Spat von *Sulzbach* (Tafel 2) zeigte die größten Intensitäten dieser Versuchsreihe: Bei der Reglerstufe 5 konnten für die Korngrößen zwischen 250 und 630 μ zwischen 28 und 65 Skalenteile abgelesen werden. Die einzelnen Kurven zeigen ein gut übereinstimmendes Gesamtbild. Sie haben — mit Ausnahme der Kurve für die Kornklasse 315—400 μ — einen asymmetrisch gebauten Gipfel. Demgegenüber lassen sich beim Flußspat der *Grube Beihilfe* (Tafel 3) deutlich drei verschiedene Peaks feststellen. Der violette Flußspat vom *Weißeck* (Tafel 4) ist, geradeso wie der von *Rabenstein* (Tafel 5) oder der violette von *Santa Luzia* (Tafel 6), durch zwei Peaks gekennzeichnet. Beim grünen Spat von *Rio Piracicaba* (Tafel 7) ist ein Gipfel deutlich ausgebildet, ein weiterer erscheint zwischen 260 und 290° C angedeutet.

Bei den Intensitäten fallen die starken Unterschiede auf den ersten Blick auf. Die Tabelle 2 gibt eine Zusammenstellung für die stärksten Intensitäten:

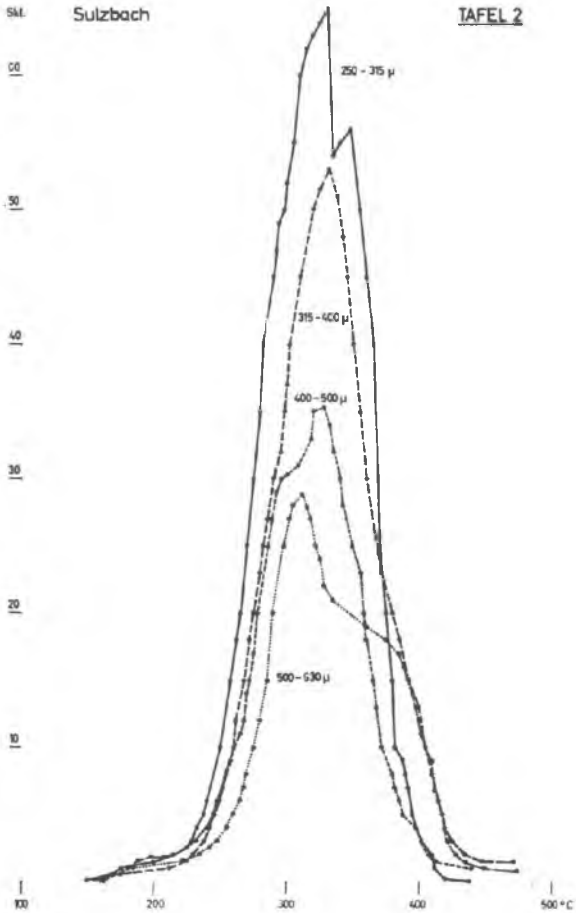
[5]) Der Lageindex ist eine aus der Mineralassoziation, dem Chemismus, aus tektonischen oder anderen Daten abgeleitete Meßziffer, die die Lage einer Probe in Bezug auf einen geologischen Körper oder einen Teil eines solchen angibt. Die Differenz des Lageindices zweier Proben ergibt einen positiven oder negativen Annäherungsindex. Dieser zeigt die Zu- oder Abnahme der betrachteten Daten von einer Probe zur anderen und damit die Annäherung oder Entfernung von einem geologischen Körper, beispielsweise von einer Lagerstätte, von einem Intrusionskörper, usw.

©Geol. Bundesanstalt, Wien; download unter www.geologie.ac.at

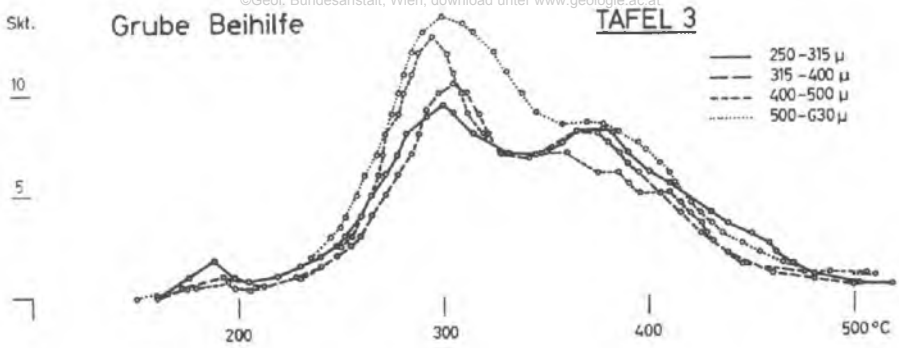
Tabelle 2

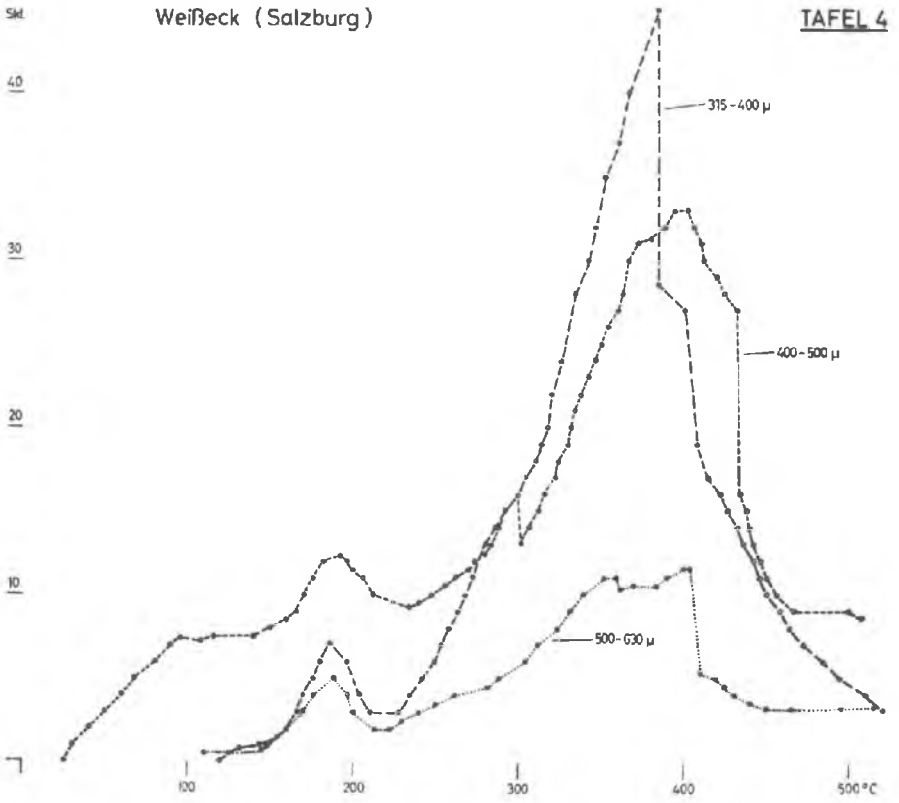
Fundort	Skt: bei Reglerstellung 5
Sulzbach	65
Grube Beihilfe	13,8
Weißeck	45
Rabenstein	4
Santa Luzia	42,7
Rio Piracicaba	7

Aus dieser Tabelle ist klar ersichtlich, daß die Stärke der Thermolumineszenz selbst für nur eine Mineralart in weiten Grenzen variieren kann.

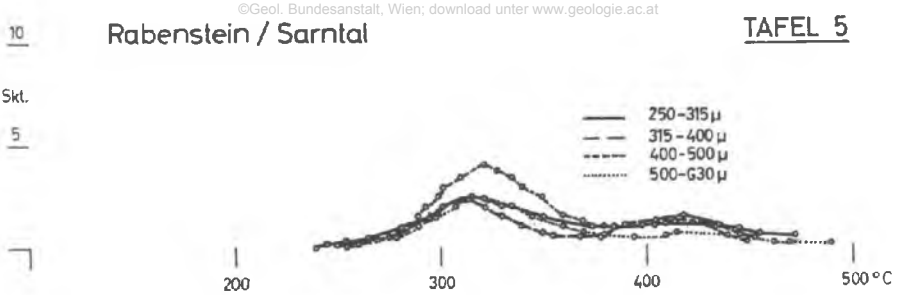


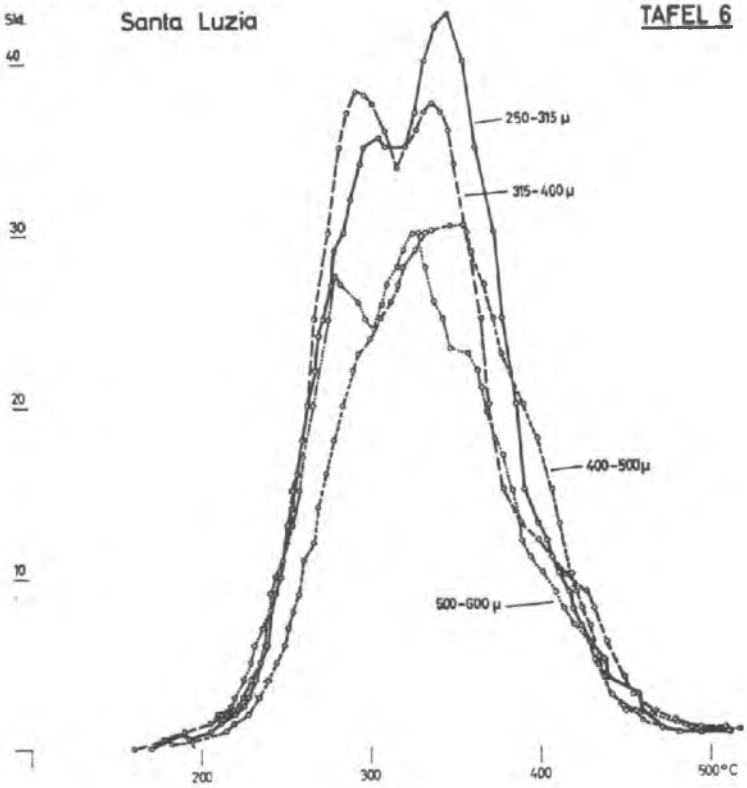
©Geol. Bundesanstalt, Wien; download unter www.geologie.ac.at



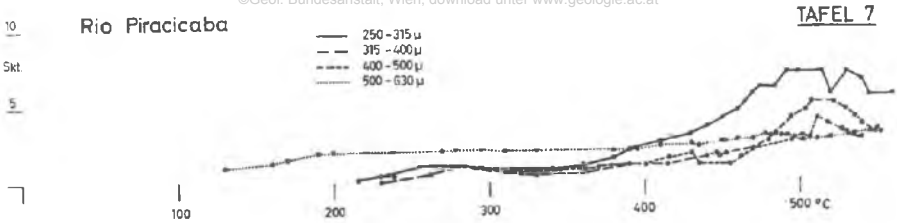


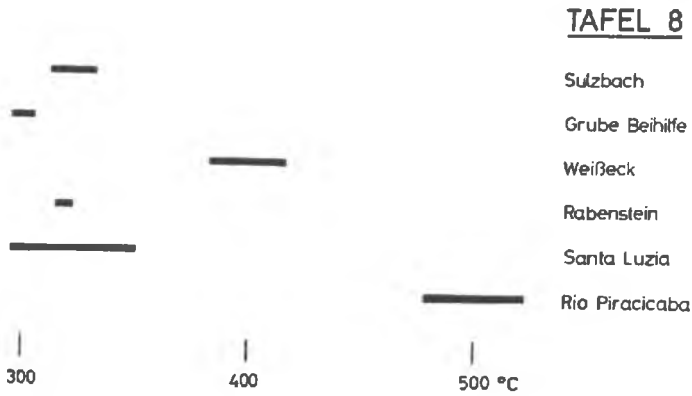
©Geol. Bundesanstalt, Wien; download unter www.geologie.ac.at





©Geol. Bundesanstalt, Wien; download unter www.geologie.ac.at



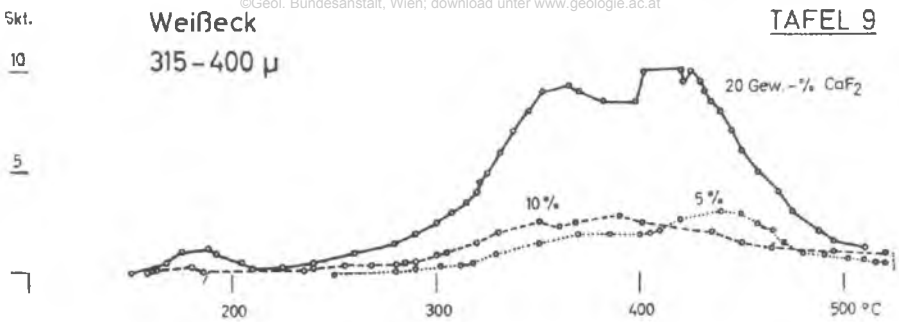


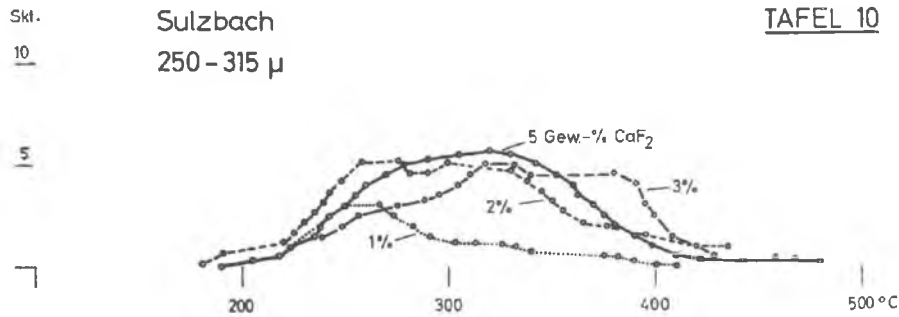
Wie die Tafel 8 verrät, ist auch die Lage der Kurvengipfel von Probe zu Probe verschieden. Dies bedeutet, daß die Meßergebnisse einer Probe nicht übertragbar sind, was wieder von wesentlicher Bedeutung für die Anwendung dieser Methode (beispielsweise in der Prospektion) ist.

Um eine Aussage über die für die Lagerstättenuntersuchung so wichtige untere Nachweisgrenze von Flußspat machen zu können, wurde der Flußspat verschiedener Vorkommen in einem wechselnden Verhältnis mit Kalkspat intensiv gemischt. Vor den Messungen wurde durch einen Blindversuch sichergestellt, daß der dabei verwendete Kalkspat (von Oberzeiring/Steiermark) nicht lumineszieren. Für die Mischungen wurden die Korngrößen 250—315 µ und 315—400 µ ausgewählt. Als charakteristische Beispiele seien im Folgenden die Tafeln 9 und 10 gebracht.

Ein Vergleich der Tafel 9 mit den Tafeln 1 und 4 zeigt, daß die Kurvengipfel in Bezug auf die Lage und die relative Stärke voll übereinstimmen. In der 10 %-Kurve kommt sogar der kleine Peak bei 180° C noch zum Ausdruck. Natürlich ist dieser Gipfel in der 20 %-Kurve deutlicher und liegt schon bei einem Skalenteil. Der Intensitätsunterschied zwischen der 20 %- und der

©Geol. Bundesanstalt, Wien; download unter www.geologie.ac.at





10 %-Kurve ist auffallend hoch, wogegen es zwischen der 10 %- und der 5 %-Kurve gar keinen gibt. Dieser Befund ist leicht erklärbar, wenn man das Verhältnis der Korngröße zum Meßfeld in Betracht zieht. Dann sieht man nämlich, daß für die oben genannten Konzentrationen die gewählte Kornfraktion zu grob war. Das gleiche Mißverhältnis ist auch für die mangelnden Intensitätsunterschiede in den Kurven der Tafel 10 verantwortlich. Hier liegen alle maximalen Intensitäten der 5 %-, 3 %- und 2 %-Kurven im Bereich zwischen 5 und 6 Skalenteilen und nur die 1 %-Kurve weist den anderen gegenüber eine Differenz von 2 Skalenteilen auf. Ansonsten zeigt auch ein Vergleich der Tafeln 10 und 2 hinsichtlich der Lage der Kurvengipfel eine vorzügliche Übereinstimmung. Die Versuche mit dem Sulzbacher Material haben auch bewiesen, daß mit der hier geschilderten Meßmethode Flußspat selbst in der nur so geringen Konzentration von 1 Gew.-% eindeutig nachweisbar ist.

Zeitbedarf

Die Probenvorbereitung (Mahlen, Sieben usw.) erforderte im Durchschnitt pro Probe eine Zeit von zehn Minuten, die Untersuchung unter dem Mikroskop

©Geol. Bundesanstalt, Wien; download unter www.geologie.ac.at

vom Beginn des Aufheizens bis zum Wiedererreichen der Anfangstemperatur eine solche von durchschnittlich fünfzehn Minuten. Für die Untersuchungen waren zwei Mann erforderlich:

a) einer zur Kontrolle der Aufheizgeschwindigkeit und der Temperatur,

b) der andere für das Ablesen des Galvanometers und für die Protokollführung.

Aus dem Gesagten geht hervor, daß nach dieser Methode zwei Mann in acht Stunden rund 20 Proben untersuchen können. Selbstverständlich könnte ein Mann bei einer Verwendung eines Schreibers anstelle des Galvanometers eingespart werden.

Folgerungen für die Anwendung der Thermolumineszenzmessungen in der Lagerstättensuche und -erkundung

1) Die Thermolumineszenzmessungen mit Hilfe eines Heiztisches und eines Photometers sind zum Nachweis von Flußspat bestens geeignet. Für diesen Nachweis genügen geringste Probenmengen (nach unseren Ergebnissen müßte 1 mm^3 Material genügen), wie sie etwa bei Bohrungen in Form von Schmant anfallen.

2) Es kann mit relativ geringen Aufheizungsgeschwindigkeiten gearbeitet werden, was wieder eine ausgezeichnete Erfassung der Lumineszenzerscheinungen ermöglicht.

3) Es ist möglich, geringste Intensitäten nachzuweisen. Die untere Sichtgrenze eines normalsichtigen Menschen in einem stark abgedunkelten Raum liegt für die Reglerstellung 5 und einer Empfindlichkeit des Lichtmarken-Galvanometers von 0,002 µA/Skt. bei 1,0 bis 1,3 Skalenteilen, entsprechend dem Glühen eines Korundplättchens bei 576—585° C. Vom Mikroskop-Photometer sind Lumineszenzerscheinungen im Ausmaß von nur 0,2 Skalenteilen noch eindeutig erfaßbar. Diese Tatsache gestattet den Einsatz dieser Methode zum Nachweis geringstlumineszierender Substanzen oder von lumineszierendem Material in starker Verdünnung.

4) Neben dem qualitativen Nachweis ist auch eine quantitative Erfassung möglich. Dazu müssen aber einige Voraussetzungen gegeben sein:

a) Die Intensität ist sehr stark korngrößenabhängig, daher sind quantitative Untersuchungen nur an korngrößenmäßig gut definierten Proben zulässig.

b) Die Korngröße des zu untersuchenden Materials muß in einem entsprechenden Verhältnis zur Größe des Meßfeldes stehen. Eine mathematische Ableitung ergab für ein Meßfeld von 0,40 mm^2 und unter der Voraussetzung einer isometrischen Kornform und eines gleichen spezifischen Gewich-

©Geol. Bundesanstalt, Wien; download unter www.geologie.ac.at

tes der lumineszierenden Substanz und der nichtleuchtenden Umgebung und einem nachzuweisenden Gehalt von 1 % eine Korngröße von maximal 0,02 mm. Bei unterschiedlichen spezifischen Gewichten oder einem kleineren Meßfeld kann eine noch geringere maximale Korngröße erforderlich werden. In den meisten Fällen wird man wohl mit einer Korngröße von um 0,01 mm das Auslangen finden.

Da die Thermolumineszenz verschiedener Proben der gleichen Mineralart stark variieren kann, ist es bei Gehaltsbestimmungen zuerst notwendig, an einer reinen (hochprozentigen) Probe den Lumineszenztyp festzustellen. Es erscheint nach meinen Untersuchungen unvorstellbar, lediglich auf Grund der Lage und der Intensität der Peaks auf eine bestimmte Substanz schließen zu können.

Steht der Lumineszenztyp fest, so können über verschiedene Mischungen im interessierenden Bereich für die einzelnen Gehalte Eichkurven aufgestellt werden, anhand derer — nicht störende Beimengungen vorausgesetzt — der Halt (etwa einer Bohrmehlprobe im Hof einer Lagerstätte) an einer lumineszierenden Substanz leicht und rasch bestimmt werden kann.

Schlußbemerkungen

Diese Darstellung befaßte sich nur mit Untersuchungen im ungefilterten Licht. Wie schon aus der Einleitung hervorgeht, lumineszieren die verschiedenen Substanzen in den unterschiedlichsten Farben. Die Erfassung der spektralen Verteilung der Lumineszenz kann zu einer besseren Charakteristik verschiedener Substanzen beitragen.

Dieser Aufsatz behandelte auch nur Minerale, also nur in der Natur vorkommende Substanzen. Es gilt nun zu prüfen, ob die hier vorgestellte Methode nicht auch in der Glasindustrie oder in der Keramik mit Vorteil angewendet werden kann.

Schrifttum

ZESCHKE, G.: Prospektion und feldmäßige Beurteilung von Lagerstätten. — Springer-Verlag, Wien 1964 (darin weitere Schrifttumshinweise!).

Anschrift des Verfassers: Hochschulprofessor Dr. Johann Georg HADITSCH
Mariatrosterstraße 193
A-8043 Graz

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Archiv für Lagerstättenforschung in den Ostalpen

Jahr/Year: 1974

Band/Volume: SB_2

Autor(en)/Author(s): Haditsch Johann Georg

Artikel/Article: Eine neue Methode der Thermolumineszenzuntersuchung und ihre mögliche Anwendung in der Lagerstättenerkundung 109-121