TEXTE
154/2020

Screening-Methoden zum kostengünstigen Nachweis einer Versorgung mit organischer Substanz auf Ackerböden und Grünland

Abschlussbericht

Für Mensch & Umwelt

Umwelt Bundesamt

TEXTE 154/2020

Ressortforschungsplan des Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit

Forschungskennzahl 3716 73 208 0

FB000264

Screening-Methoden zum kostengünstigen Nachweis einer Versorgung mit organischer Substanz auf Ackerböden und Grünland

Abschlussbericht

von

Malte Ortner, Sören Thiele-Bruhn
Fachbereich VI - Raum- und Umweltwissenschaften - Bodenkunde, Universität Trier

Michael Seidel, Sebastian Semella, Michael Vohland
Fakultät für Physik und Geowissenschaften, Institut für Geographie, Geoinformatik und Fernerkundung
Universität Leipzig

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

Impressum

Herausgeber
Umweltbundesamt
Wörlitzer Platz 1
06844 Dessau-Roßlau
Tel: +49 340-2103-0
Fax: +49 340-2103-2285
buergerservice@uba.de
Internet: http://www.umweltbundesamt.de/

/umweltbundesamt.de
/Umwelt Bundesamt

Durchführung der Studie:
Bodenkunde- Fachbereich VI Raum- und Umweltwissenschaften – Universität Trier
Universitätsring 15
54296 Trier

Abschlussdatum:
Oktober 2019

Redaktion:
Fachgebiet II 2.7 Bodenzustand, Bodenmonitoring
Dr. Marc Marx

Publikationen als pdf:
http://www.umweltbundesamt.de/publikationen

ISSN 1862-4804

Dessau-Roßlau, August 2020

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autorinnen und Autoren.

Kurzzusammenfassung

Die organische Bodensubstanz (OBS) steuert maßgeblich die Ökosystemleistungen von Böden. Die Untersuchung der Gehalte, Vorräte und Qualität von organischem Kohlenstoff (C_{org}) in Böden und von Bodenparametern, die zur OBS-Stabilisierung beitragen, ist daher fundamental und Aufgabe z.B. der Bodendauerbeobachtung. Spektroskopische Methoden, v.a. Verfahren im Bereich der sichtbaren Wellenlängen (Vis), des Nahen Infrarot (NIR) und des Mittleren Infrarot (MIR), bieten sich als Alternative zu chemischen Verfahren der Bodenanalyse an. Vorteile der Bodenspektroskopie sind die schnelle Durchführbarkeit und Reproduzierbarkeit von Messungen, ein geringer Aufwand in der Probenaufbereitung und die Abschätzung mehrerer Zielgrößen in einer Messung. So resultieren v.a. bei großen Probenzahlen Kostenvorteile, nicht zuletzt durch die Möglichkeit digitale Archive anzulegen.

Ziel dieser Studie war es, die Eignung spektroskopischer Verfahren im Vergleich zu laboranalytischen Methoden zu testen. Parallel zu einer ausführlichen Literaturstudie wurden in einer Gelände- und Laborstudie Oberböden unterschiedlichen Stoffbestands (150 Acker- und 50 Grünlandstandorte) in vier Teilgebieten unterschiedlicher geologischer Ausgangssubstrate der Bodenbildung untersucht. C_{org}-Gehalte und OBS-Fraktionen unterschiedlicher Stabilität wurden mittels Spektroskopie sehr gut erfasst; z.B. lag die Detektionsschwelle auf der Feldskala mit kombinierten VisNIR-MIR- Geländemessungen bei 0,15 - 0,29% C_{org}. Insbesondere mit MIR-Daten oder auch kombinierten VisNIR-MIR-Daten wurden insgesamt – auch im Gelände auf der Regionalskala – die besten Ergebnisse erzielt. Die Bestimmung langfristiger Trends der Entwicklung des C_{org}-Gehaltes erscheint somit möglich. Die direkte Schätzung der C_{org}-Vorräte fiel deutlich ungenauer aus. Heterogene Stoffverteilungen wurden auf der Feldskala gut erfasst. Die dafür entwickelten Schätzmodelle konnten auch auf Basis externer Spektralbibliotheken erfolgreich kalibriert werden.

Der Einsatz der Bodenspektroskopie synergistisch zu den ‘klassischen‘ laboranalytischen Methoden kann empfohlen werden, insbesondere die Anwendung der MIR-Spektroskopie und die Auswertung der spektroskopischen Daten setzen jedoch Expertenwissen voraus. Es werden Handlungsempfehlungen für die Nutzung spektroskopischer Methoden zum zeitlich und räumlich hochaufgelösten, langfristigen Monitoring (bzw. zur Dauerbeobachtung) relevanter Bodenkenngrößen gegeben.

Abstract

Soil organic matter (SOM) largely controls the ecosystem services of soils. The study of content, storage and quality of organic carbon (C_{org}) in soils and soil parameters contributing to SOM stabilization is therefore fundamental and a task of the permanent soil observation. Spectroscopic methods especially methods in the range of visible wavelengths (Vis), the near infrared (NIR) and the middle infrared (MIR) are an alternative to chemical methods of soil analysis. Advantages of soil spectroscopy are the fast feasibility and reproducibility of measurements, lower efforts in sample preparation and the analysis of several target parameters in one measurement. This results in cost efficiency especially for large sample sets, not least due to the possibility of creating digital archives.

The aim of this study was to test the suitability of spectroscopic methods in comparison to laboratory analytical methods. In parallel to a detailed literature study, topsoils with different material composition (150 arable and 50 grassland sites) were investigated in a field and laboratory study in four subregions of different parent material of soil formation. Soil organic carbon (SOC, deutsch: C_{org}) contents and SOM fractions of different stability were well detected by spectroscopy; for example the detection threshold on the field scale with combined VisNIR-MIR field measurements was 0.15 - 0.29 % C_{org}. Overall best results were achieved with MIR data or combined VisNIR-MIR data, which also applies to analysis in the field on a regional scale. The determination of long-term trends in the development of C_{org}-storage thus appears to be possible. Yet, the direct estimation of C_{org}-storage was much less accurate. Heterogeneous substance distributions were well recorded on the field scale. The estimation models developed for this purpose could also be successfully calibrated based on external spectral libraries.

The use of soil spectroscopy in synergy with the 'classical' laboratory analytical methods can be recommended, but in particular the application of MIR spectroscopy and the analysis of spectroscopic data require expert knowledge. Recommendations for action are given for the use of spectroscopic methods for temporally and spatially resolved, long-term monitoring (or permanent observation) of relevant soil parameters.

Inhaltsverzeichnis

Kurzzusammenfassung 5
Abstract 6
Abbildungsverzeichnis 9
Tabellenverzeichnis 11
Gleichungsverzeichnis 12
Abkürzungsverzeichnis 13
Zusammenfassung 15
Summary 25
1 Einleitung 34
2 Literaturstudie: Anwendung spektroskopischer Feld- und Labor-Verfahren zur Bestimmung der C_{org}-Gehalte und -Vorräte sowie der C_{org}-Stabilisierung in Böden 38
2.1 Allgemeine Bedeutung der organischen Substanz im Boden 38
2.2 Randbedingungen der Sequestrierung organischer Bodensubstanz 40
2.3 Stabilisierung organischer Bodensubstanz durch Interaktion mit der Mineralphase 42
2.4 Mechanismen der Interaktionen 44
2.5 C_{org}-Vorräte im Boden 46
2.6 Thermogravimetrie von Böden zur Charakterisierung von OBS und C_{org} 52
2.7 Einsatz und Potentiale spektroskopischer Methoden (VisNIR und MIR) in der Bodenanalyse 60
2.8 Vor- und Nachteile spektroskopischer Verfahren im Vergleich mit konventionellen Methoden 68
2.9 Technische Lösungen in der Spektroskopie einschließlich der „on -the-go“ Messung 72
3 Methodisches Vorgehen zur Anwendung von spektroskopischen Verfahren zum Vergleich von *in situ* und Labormessungen mit laboranalytischen Verfahren 74
3.1 Untersuchungsgebiet 74
3.2 Geländearbeit 76
3.3 Experimentelle Arbeiten 77
3.3.1 Laboranalytische Bestimmung bodenphysikalischer und -chemischer Parameter 77
3.3.2 Spektroskopie 80
4 Anwendung spektroskopischer Methoden zum Vergleich von *in situ* und Labormessungen sowie laboranalytischen Verfahren 86
4.1 Laboranalytische Ergebnisse 86
4.1.1 pH-Werte und Carbonatgehalte 86
4.1.2 Gehalte und Vorräte an organischem Kohlenstoff und Stickstoff sowie qualitative Charakteristika der organischen Bodensubstanz in den Oberböden 89

4.1.3 Pedogene Eisen-, Mangan- und Aluminiumoxide 94
4.1.4 Bodenart – Ton- und Feinschluffgehalt, Skelettanteil – sowie Trockenrohdichten 96
4.2 Regressionsmodelle zur Erklärung des C_{org}-Gehalts der untersuchten Böden 98
4.2.1 Bivariate Regressionsmodelle zur Erklärung des C_{org}-Gehaltes 98
4.2.2 Multiple Regressionsmodelle 103
4.2.3 Regressionsmodelle zur Erklärung der Massenverluste der Thermogravimetrie 106
4.3 Multivariate statistische Modelle zur Ermittlung der Einflussgrößen auf die C_{org}-Akkumulation und -Stabilisierung im Boden 113
4.4 Ermittlung der Unterschiedlichkeit der Böden der vier untersuchten geologischen Teilgebiete und ihre wesentlichen Einflussgrößen 117
4.5 Spektroskopische Auswertung 122
4.5.1 Spektrale Eigenschaften des regionalen Probenkollektivs 122
4.5.2 Zielgrößen C_{org}, Trockenrohdichte und C_{org}-Vorräte 127
4.5.3 Zielgrößen pedogene Oxide und Korngrößenklassen 134
4.5.4 Zielgrößen thermogravimetrisch erfasste OBS-Fraktionen 138
4.6 Einfluss von Messunsicherheiten auf die Reproduktion spektralmodellierter Gehaltswerte 144
4.6.1 Auswirkung ungenauer Laborreferenzwerte auf die Vorhersagegenauigkeit 145
4.6.2 Einfluss der Messabweichungen bei der Spektrenaufzeichnung auf die Vorhersage 148
4.6.3 Vorhersageunsicherheit auf Grundlage des Fehlers des statistischen Modells 150
4.7 Spektroskopische Modellierung der C_{org} Gehalte auf der Feldskala 153
5 Fazit 162
6 Literaturverzeichnis 166
A Anhang 187
Danksagung 190

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Bearbeitungsschritte für die Analyse von Bodenproben 68
Abbildung 2: Darstellung der unterschiedlichen Probenzustände des Hauptdatensatzes 81
Abbildung 3: Boxplots zur Verteilung der pH-Werte 87
Abbildung 4: Boxplots zur Verteilung der Corg-Gehalte 90
Abbildung 5: Darstellung der gemittelten Massenverlustskurven 92
Abbildung 6: Boxplots zur Verteilung der pedogenen Oxide 95
Abbildung 7: Boxplots der Gehalte an Feinschluff 97
Abbildung 8: Zusammensetzung der Bodentextur 97
Abbildung 9: Corg-Gehalte [%] in Abhängigkeit der Totalgehalte an Stickstoff [%] 100
Abbildung 10: Corg-Gehalte [%] in Abhängigkeit der Totalgehalte an Stickstoff für Acker- und Grünlandstandorte 100
Abbildung 11: Corg-Gehalte [%] in Abhängigkeit der Gehalte an Fed (A) sowie Ald (B) [g/kg]. 101
Abbildung 12: Corg-Gehalte [%] in Abhängigkeit der Gehalte an Feinschluff (A) und Ton (B) [%]. 102
Abbildung 13: Corg-Gehalte [%] in Abhängigkeit von der Masse der Corg-Vorräte [t/ha] für Acker- (A) und Grünlandstandorte (B). 103
Abbildung 14: Massenverluste der Temperaturintervalle 200 - 550 °C (A) sowie 340 - 350 °C (B) in Abhängigkeit von Corg [%] 106
Abbildung 15: Random Forest Regression zur Schätzung von Corg-Gehaltswerten 114
Abbildung 16: Random Forest Regressionen von Gehalten der OBS-Fraktionen 116
Abbildung 17: Hauptkomponentenanalyse des Hauptdatensatzes nach Geologie I 118
Abbildung 18: Hauptkomponentenanalyse des Hauptdatensatzes nach Geologie II 119
Abbildung 19: Hauptkomponentenanalyse des Hauptdatensatzes nach Bodenarten 119
Abbildung 20: Hauptkomponentenanalyse des Hauptdatensatzes nach Bodennutzung 120
Abbildung 21: VisNIR- und MIR-Spektren des Probenkollektivs (Laborspektren) 123
Abbildung 22: PCA Streudiagramm für die VisNIR- und MIR-Spektren 124
Abbildung 23: VisNIR- und MIR-Spektren des Probenkollektivs (Geländespektren) 126
Abbildung 24: Korrelationsspektren von Corg-Gehalt, -Vorrat und Trockenrohdichte (VisNIR, MIR) 128
Abbildung 25: Ergebnisse der spektralen Modellierung der Zielgrößen Corg – Gehalt, Corg – Vorrat und Trockenrohdichte (VisNIR, MIR). 129
Abbildung 26: Validierung der beiden Modellierungsstrategien zur Schätzung der Corg-Vorräte 133
Abbildung 27: Korrelationsspektren der pedogenen Oxide Fed, Mnd, Ald 134
Abbildung 28: Ergebnisse der spektralen Modellierung der Zielgrößen Fed und Ald 135
Abbildung 29: Korrelationsspektren der Korngrößenklassen Sand, Feinschluff, Ton (VisNIR, MIR) 136

Abbildung 30: Ergebnisse der spektralen Modellierung der Zielgrößen Sand, Feinschluff und Ton 137
Abbildung 31: Korrelationsmatrix (mit Bestimmtheitsmaß) der TGA-Massenverluste 139
Abbildung 32: Korrelationsspektren der OBS-Fraktionen OBSlabil, OBSinter und OBSstabil 140
Abbildung 33: Verteilung und Zusammenhang des NTSI 142
Abbildung 34:Einfluss von Messunsicherheiten der Referenzanalytik auf die Präzision der Corg-Gehaltsmodellierung 147
Abbildung 35: Veranschaulichung der mittleren, relativen Standardabweichung von spektralen Einzelmessungen ausgewählter Messkombinationen 148
Abbildung 36: RMSE der Modellvalidierung in Abhängigkeit der Anzahl eingebrachter Messwiederholungen 150
Abbildung 37: Einfluss von Unsicherheiten auf Grundlage des statistischen Modells auf die Präzision der Corg-Gehaltsmodellierung 152
Abbildung 38: Kartographische Darstellung der Untersuchungsflächen der Feldstudie 154
Abbildung 39: Vergleich der Corg-Verteilung [%] in Feldstudie und Hauptdatensatz 155
Abbildung 40: VisNIR- und MIR-Feldspektren der Feldstudie und des Hauptdatensatzes 156
Abbildung 41: PCA Streudiagramme der ersten beiden HK der Spektren der Feldstudie 156
Abbildung 42: Ergebnisse der unabhängigen Validierung für Corg-Gehalte der Feldstudie 159
Abbildung 43: Einfluss des Spiking auf Gütemaße der rekalibrierten Schätzmodelle 160
Abbildung 44: Gruppierung des Datensatzes nach angebauter Frucht 187

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Formeln zur Berechnung der Corg-Vorräte 51
Tabelle 2: Zuordnung von OBS (bzw. Corg) Fraktionen zu Temperaturintervallen 57
Tabelle 3: Spektroskopisch erfassbare Bodeneigenschaften 60
Tabelle 4: Standortspezifische geopgraphische Informationen 76
Tabelle 5: Technische Eigenschaften der eingesetzten Spektrometer 80
Tabelle 6: Gütemaße zur Evaluierung der spektroskopischen Schätzmodelle 84
Tabelle 7: Mittelwerte und Standardabweichungen des Hauptdatensatzes 88
Tabelle 8: Bestimmtheitsmaße ausgewählter bivariater Regressionen 99
Tabelle 9: Übersicht zu multiplen Regressionen verschiedener Bodenparameter 104
Tabelle 10: Bestimmtheitsmaße der Regression ausgewählter Bodenparameter gegen die Massenverluste in ausgewählten Temperaturintervallen 107
Tabelle 11: Bestimmtheitsmaße der Regressionen der thermischen OBS-Fraktionen in Böden zu ausgewählten Bodenparametern 110
Tabelle 12: Bestimmtheitsmaße (R^2) der Regressionen der thermischen OBS-Fraktionen in Böden zu ausgewählten Bodenparametern für die Bodennutzung 111
Tabelle 13: Multiple Regressionen zur Erklärung von Massenverluste 112
Tabelle 14: Ladungen der Parameter auf die Hauptkomponenten 117
Tabelle 15: Korrelationen der bodenspektroskopisch betrachteten Zielgrößen 127
Tabelle 16: Gütemaße der Validierung der spektroskopischen Schätzmodelle für die TGA-Fraktionen 143
Tabelle 17: Messunsicherheit der Corg-Doppelbestimmung 145
Tabelle 18: Mediane der probespezifischen Variationskoeffizienten für X-Fehler 149
Tabelle 19: Gegenüberstellung der Mediane der Variationskoeffizienten 151
Tabelle 20: Gütemaße Validierung der spektroskopischen Schätzmodelle für drei Untersuchungsflächen 157
Tabelle 21: Median und Schiefe des Hauptdatensatzes 188
Tabelle 22: Minimun und Maximum des Datensatzes 189

Gleichungsverzeichnis

GL. 1 Trockenrodichte (Variante 1) 51
GL. 2 C_{org}-Vorrat (Variante 1) 51
GL. 3 Trockenrohdichte (Variante 2) 51
GL. 4 C_{org}-Vorrat (Variante 2) 51
GL. 5 C_{org}-Vorrat (Variante 3) 51
GL. 6 C_{org}-Vorrat (Variante 4) 51
GL. 7 Feinboden Vorrat 51
GL. 8 C_{org}-Vorrat (Variante Feinboden) 51
GL. 9 I-Index 54
GL. 10 R-Index 54
GL. 11 Trockenrohdichte 77
GL. 12 C_{org}-Vorrat 77
GL. 13 Umrechnung von Reflektanz in Absorbanz 82
GL. 14 Bestimmtheitsmaß (R^2) 84
GL. 15 Mittlerer quadratischer Fehler (RMSE) 84
GL. 16 Mittlerer Fehler (bias) 84
GL. 17 Ratio of Performance to Deviation (RPD) 84
GL. 18 Variationskoeffizient 84
GL. 19 NTSI 142
GL. 20 Messunsicherheit 145

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Begriffsdefinition
A	Absorbanzen
AAS	Atomabsorptionsspektrometer
Al_d	Dithionitlöslisches Aluminium
BC	engl. Black Carbon
C_{anorg}	Anorganischer Kohlenstoff (Kohlenstoff in Carbonaten)
C_{org}	Organischer Kohlenstoff
DOC	Gelöster organischer Kohlenstoff (engl. Dissolved organic carbon)
DSC-T50	Differentielle Scanning Kalorimetrie -T50 (Index bei dem 50% der Masse verloren sind)
DWD	Deutscher Wetterdienst
GM	Zustand der spektral gemessenen Bodenproben: on-site Gelände Mischprobe
GO	Zustand der spektral gemessenen Bodenproben: *in situ* Geländeoberfläche
Fe_d	Dithionitlöslisches Eisen
fU	Feinschluff
HKA/PCA	Hauptkomponentenanalyse (engl. Principal component analysis)
I-Index	Index für den labilen C_{org} bestimmt durch die Rock-Eval Pyrolyse
KAK	Kationenaustauschkapazität
LF	Leichte Fraktion (engl. Light fraction)
LG	Zustand der spektral gemessenen Bodenproben: getrocknet und gemahlen
LS	Zustand der spektral gemessenen Bodenproben: getrocknet und gesiebt
Lt2	Schwach toniger Lehm
Lu	Schluffiger Lehm
MIR	Mittleres Infrarot
Mn_d	Dithionitlöslisches Mangan
N	Stickstoff
NIR	Nahes Infrarot
OBS	Organische Bodensubstanz
Pg	Petagramm (1×1012 kg = 1 Gt)
PLS	Partial Least Squares Analyse
PLSR	Partial Least Squares Regressionsanalyse
POM	Partikuläre organische Substanz
R	Reflexionswerte
R^2	Bestimmtheitsmaß der Regressionsanalyse
rLF	Relative Luftfeuchte
RPD	Verhältnis von Leistung zu Abweichung (engl. Ratio of performance to deviation)
Rp-Index	Index für den thermostabilen C_{org}-Anteil an C_{org} gesamt

Abkürzung	Begriffsdefinition
Rpm	Umdrehungen pro Minute (engl. Revolution per minute)
RMSE	Mittlerer quadratischer Fehler (engl. Root mean square error)
Sl3	Mittel lehmiger Sand
Sl4	Stark lehmiger Sand
snv	Standard normal variate Transformation (spektrale Vorverarbeitung)
SSA	Spezifische Oberfläche (engl. Specific surface Area)
St2	Schwach toniger Sand
T	Ton
TC	Gesamter Kohlenstoff
TGA	Thermogravimetrie (engl. Thermogravimetric Analysis)
UBA	Umweltbundesamt
Vis	Sichtbares Licht
VisNIR	Kombinierter Spektralbereich: Sichtbares Licht und nahes Infrarot
VK	Variationskoeffizienten
IR	Infrarot
DRIFT-MIR	Diffuse Reflexions Infrarot Fourier Transformations Spektroskopie-Mittleres Infrarot
RF	Random Forest
LUCAS	Land Use and Coverage Area frame Survey
ICRAF	Internationales Zentrum für Forschung der Agroforstwirtschaft (engl. International Center for Research in Agroforestry
ISRIC	Internationales Bodenreferenz und Informationszentrum (engl. International Soil Reference and Information Centre)
RaCA	'Rapid Carbon Assessment'-Kampagne des United States Department of Agriculture
R-Index	Index für den stabilen C_{org} bestimmt durch die Rock-Eval Pyrolyse

Zusammenfassung

Kap. 1

Ziel dieses Forschungsvorhabens war es, die Eignung von spektroskopischen Methoden im Vergleich zu laboranalytischen Methoden zu testen. Dies umfasste die spektroskopische Bestimmung von Gehalten an organischem Kohlenstoff (C_{org}) wie auch C_{org}–Vorräten sowie von Bodenparametern, die mit der Stabilisierung von C_{org} im Boden im Zusammenhang stehen. Durch zusätzliche Analyse mittels Thermogravimetrie wurden Fraktionen der organischen Bodensubstanz (OBS) unterschiedlicher Stabilität bzw. Stabilisierung oder Sequestrierung in Böden erfasst, um weitergehend zu prüfen, welche der untersuchten Bodenparameter insbesondere Einfluss auf die Stabilisierung der OBS nehmen und inwieweit auch die OBS-Fraktionen unterschiedlicher Stabilität mittels Spektroskopie abgebildet werden. Dabei war zu prüfen, ob sich die Spektroskopie gerade bei Studien mit einem hohen Probenaufkommen als arbeits- und kostensparende Alternative eignet. Dazu wurden in einem Untersuchungsgebiet mit vier Teilgebieten unterschiedlicher geologischer Ausgangsmaterialen an 200 Standorten Messungen mit mobilen Spektrometern *on-site* sowohl *in situ* wie an homogenisierten Proben durchgeführt und die Messungen an entnommenen Proben im Labor nach unterschiedlicher Probenvorbereitung (gesiebt sowie zusätzlich gemahlen) wiederholt. Parallel wurden nasschemische Analysen an diesen 200 Proben sowie thermogravimetrische Analysen an 100 Proben durchgeführt.

Außerdem ist die heterogene Zusammensetzung von Böden und deren Verteilung in einer Fläche eine Herausforderung für die Skalierung von Ergebnissen auf Feld- bzw. Landschaftsskala. Die Erfassung heterogener Flächen erfordert möglichst hochaufgelöste Beprobungen von Flächen. Hier war zu prüfen, ob spektroskopische Verfahren eine ausreichend präzise und effiziente Alternative sind und welcher Aufwand für die Spektrenaufnahme und –Kalibration zur Abbildung der Flächenheterogenität notwendig ist. Dies wurde an drei Ackerflächen durch Untersuchung von jeweils 35 Proben ermittelt.

Kap. 2

Die **organische Bodensubstanz** (OBS) umfasst die Gesamtheit der organischen Bestandteile im Boden. Sie setzt sich aus abgestorbener und organismischer Materie sowie deren Zersetzungs- und Umwandlungsprodukten zusammen. Aufgrund ihrer zentralen Rolle für grundlegende Bodenfunktionen und Ökosystemleistungen ist die OBS eine Schlüsselkomponente des Bodens. Durch die OBS werden zum Beispiel die Bodenfruchtbarkeit, die Wasserretention sowie Kreisläufe und Speicherung von Nährstoffen maßgeblich bestimmt. Basierend auf diesen Funktionen bilden Böden die Grundlage alle terrestrischen Ökosysteme und haben einen entscheidenden Einfluss auf Stoffflüsse und deren Dynamik. Zudem stellt die Gesamtheit der OBS in der globalen, terrestrischen Umwelt das mengenmäßig bedeutsame Reservoir an Kohlenstoff dar. Die globalen Vorräte des in der OBS gespeicherten C_{org} werden, mit großen Abweichungen zwischen Berechnungsmodellen, auf 510 bis 3040 Pg C geschätzt. Zudem nehmen Böden in der Funktion als potenzielle Senke, Reservoir oder auch Quelle erheblicher Mengen klimawirksamer Treibhausgase im atmosphärischen Kohlenstoffkreislauf und Klimasystem der Erde eine gewichtige Funktion ein. Die Bewirtschaftung von Böden beeinflusst die OBS. Je nach Bodenmanagement oder Landnutzungswandel kann es zu relevanten Verlusten oder auch Zunahmen an OBS kommen. Die Effekte solcher Landnutzungsänderungen oder Bewirtschaftungsmaßnahmen wirken dabei über Skalen hinweg von der Aggregatebene bis zu Landschaften. Sie sind entsprechend analytisch zu erfassen.

Aktuelle Erkenntnisse zeigen, dass für die **Stabilisierung von organischen Verbindungen im Boden** weniger die Molekularstruktur der OBS bzw. ihre Rekalzitranz, sondern der Schutz durch

Bildung organo-mineralischer Verbindungen relevant ist. Dabei wird angenommen, dass die OBS sich in einem fortschreitenden Bildungs- und Umsetzungsprozess befindet, der schlussendlich in einem Abbau mündet. Insbesondere Mikroorganismen sind für die Zersetzung von OBS verantwortlich, aber auch umgekehrt für die Stabilisierung von OBS, da z.B. die mikrobielle Nekromasse selbst sequestriert werden kann und so zum C_{org}-Gehalt von Böden beiträgt. Immobilisierungsprozesse z.B. an Mineraloberflächen und in Aggregaten führen zu einer zeitlichen Retention der OBS, die in Abhängigkeit zu Randbedingungen wie der Temperatur, Bodenfeuchte und physikochemischen Eigenschaften von Böden steht. Nicht zuletzt erschweren bzw. verzögern die Stabilisierungsprozesse die Zugänglichkeit und damit den biologischen Abbau der OBS. Entsprechend wird die OBS zunehmend als ein Kontinuum von schrittweise zersetzen organischen Stoffen betrachtet. OBS-Gehalte weisen eine recht hohe und teils kleinräumige Variabilität auf, die sich im Zuge der Bodenentwicklung insbesondere durch Horizont- und Strukturbildung (Aggregatbildung) manifestieren. Biota (Pflanzen und Bodenorganismen) verstärken diese räumlichen Unterschiede. Die Prozesse der Stabilisierung der OBS sind unter anderem abhängig von bodenbildenden Prozessen sowie von physikochemischen Eigenschaften wie dem pH oder Redoxverhältnissen. Verschiedene Mechanismen der Stabilisierung der OBS sind bekannt und ihre Bedeutung belegt. Verschiedene Prozesse wirken gemeinsam und interagieren bei der OBS-Stabilisierung und Bildung der OBS-Vorräte.

Um das Verständnis über Veränderungen im Kohlenstoff-Pool der Böden zu erweitern und die Folgen des fortschreitenden globalen Klima- und Landnutzungswandels korrekt abschätzen zu können, müssen solche Einflüsse und deren Folgen für die Dynamik der OBS weiter untersucht werden. Veränderungen der OBS-Gehalte bzw. -Vorräte sind in ihrer Dynamik allerdings langsam und die absoluten Änderungen mitunter nur gering. So vergehen oft Zeiträume von mehreren Dekaden, ehe sich aufgrund einer Nutzungsänderung ein neues Fließgleichgewicht mit einem bestimmten C_{org}-Gehalt bzw. -Vorrat einstellt. Eine verlässliche Bestimmung dieser Veränderungen ist folglich nur durch den langjährigen Betrieb von Dauerversuchsflächen und Bodenmonitoringflächen mit zeitlich und räumlich gut aufgelösten Bodenuntersuchungen möglich, was entsprechend die Analyse einer hohen Anzahl an Proben erfordert. Die langen Beobachtungszeiträume erfordern zudem die durchgängige Anwendung vergleichbarer bzw. standardisierter Messmethoden, die auch zukünftig verfügbar sind und deren Ergebnisse auch in Kombination mit Daten neuerer Verfahren verwendet werden können.

Zu den international verbreiteten Standardverfahren der chemischen **Konzentrationsbestimmung von OBS-Gehalten** gehören nasschemische Verfahren wie die Walkley-Black-Methode (in Deutschland als Lichterfeldermethode bekannt) oder die trockene Verbrennung bzw. Veraschung. Diese Methoden gelten jedoch aufgrund von mehrstufigen Analyseverfahren mit sorgfältiger Probenvorbereitung und bei nasschemischen Verfahren zusätzlichen, diversen Reaktionszeiten sowie der Verwendung von Chemikalien als zeit- und kostenintensiv. Die Verfahren sind zudem destruktiv; das untersuchte Probematerial wird bei der Messung zerstört und kann nicht für weitere Analysen oder eine Archivierung genutzt werden. Zudem gewährleistet auch eine Archivierung von Böden nicht zwangsläufig, dass diese unverändert bleiben. Gerade die Gehalte und Qualität der OBS können sich, selbst bei geeigneter Lagerung über einen längeren Zeitraum verändern.

Um nicht nur C_{org} quantitativ zu bestimmen, sondern auch **qualitative Informationen über die OBS** zu gewinnen, stehen verschiedene Analysentechniken zur Verfügung. Mittels Thermogravimetrie werden OBS-Fraktionen unterschiedlicher thermischer Stabilität bestimmt, die als Fraktionen unterschiedlicher Stabilisierung im Boden zu interpretieren sind. Außerdem können weitere Bodenparameter erfasst werden (z.B. C_{anorg}, Gehalte von N und Ton). Es ist zu prüfen, inwieweit die mittels Thermogravimetrie ermittelten, labilen bzw. stabilen C_{org}-Gehalte auch aus Spektren der VisNIR- bzw. MIR-Spektroskopie abgeleitet werden können. Damit könnten

anhand von spektroskopischen Datensätzen auch Aussagen über die Stabilisierung der OBS getroffen werden.

Als Alternative zu den genannten Standardverfahren haben sich in den letzten zwei Jahrzehnten **spektroskopische Methoden** zur Bestimmung von OBS-Konzentrationen etabliert. Verfahren der Spektroskopie nutzen die spektrale Charakteristik eines Untersuchungsobjektes und analysieren diese in Bezug zur verwendeten Wellenlänge, Masse oder Energie. Für die Untersuchung von Böden werden am häufigsten spektroskopische Verfahren genutzt, die Spektren im Bereich der sichtbaren Wellenlängen (Vis), des Nahen Infrarot (NIR) und des Mittleren Infrarot (MIR) aufzeichnen. Die Untersuchung von Böden mit VisNIR-MIR-Spektroskopie ermöglicht es, mit einer einzelnen Messung eine Vielzahl unterschiedlicher Bodeneigenschaften quantitativ sowie qualitativ zu erfassen. Dies betrifft alle Bodenkomponenten, die mit der Strahlung des elektromagnetischen Spektrums interagieren (z.B. diverse Minerale, biochemische Verbindungen, biologische Gewebe). Viele weitere Eigenschaften können indirekt über Regressionen zu den vorgenannten Komponenten abgeleitet werden (z.B. Nährstoffgehalte und mikrobielle Aktivitäten in Böden). Weitere Vorteile der Spektroskopie sind verkürzte, zeitsparende Methoden, die Einsatzfähigkeit im Gelände und die Möglichkeit zur digitalen Archievierung der gewonnenen Spektren, die weitere Auswertungen zu einem beliebigen, späteren Zeitpunkt erlaubt. Dies können auch Stoffinformationen sein, die zum Zeitpunkt der Datenaufnahme noch nicht berücksichtigt wurden. Des Weiteren ist die VisNIR-MIR-Spektroskopie nicht destruktiv und gilt im Vergleich mit den chemischen Methoden als das kosteneffizientere und schnellere Verfahren. Die VisNIR-Spektroskopie und hyperspektrale Bildgebung liefern zwar weniger genaue Ergebnisse als die C_{org}-Elementaranalyse, andererseits sind sie das ca. 10fach kostengünstigere Verfahren. Die Diskrepanz der Kosten nimmt mit der Probenzahl zu und kann bei mehreren hundert Proben Einsparungen um bis zu 2/3 gegenüber den ‘klassischen‘ Methoden bedeuten.

Der **Informationsgehalt von Spektren** ist komplex, da sich die spektralen Merkmale mehrerer Bodenkonstituenten in dem gemessenen Signal ausdrücken und eventuell überlagern. Dadurch können mehrere Bodenparameter gleichzeitig aus einem Spektrum abgeleitet werden. Dies verlangt jedoch geeignete multivariat-statistische Berechnungsmodelle, um aus dem multikollinearen Merkmalsraum die wichtigsten Informationen in Bezug auf die jeweilige Zielgröße zu extrahieren und für die nachfolgende Schätzung zu nutzen. Die jeweils gewählte multivariate Modell-Kalibrationsmethode ist bedeutsam hinsichtlich der erreichbaren Schätzgüte. Die Kalibration spektroskopischer Schätzmodelle basiert auf einer Mindestanzahl von Proben, für die parallel (nass-)chemisch ermittelte Referenzwerte der Zielgröße vorliegen müssen. Die Erstellung von Kalibrationsmodellen wird zunehmend dadurch erleichtert, dass insbesondere für den VisNIR-Bereich umfangreiche Spektralbibliotheken unterschiedlicher räumlicher Skalierung, von lokal bis global, zur Verfügung stehen.

Spektroskopische Messungen können flexibel im Gelände und Labor sowohl an unveränderten Bodenoberflächen (*in situ*) als auch an intensiv aufbereiteten Proben durchgeführt werden. Dabei ist zu beachten, dass spektroskopische Messungen im Gelände und Labor systematische unterschiedliche Ergebnisse liefern; durch jeden Aufbereitungsschritt von Probenmaterial ändert sich auch das Reflexionsverhalten der Probe. Besonders ist die Bodenfeuchte zu beachten. Feuchte und trockene Bodenproben haben unterschiedliche Reflexionscharakteristika, sodass spektrale Schätzmodelle spezifisch für Proben einer bestimmten Feuchte sind. Allerdings kann die Bodenfeuchte selbst aus der spektralen Information abgeleitet werden, sodass das Spektrum die Information zur notwendigen Modellkorrektur liefern kann. Ein noch offenes Defizit ist das Fehlen einheitlicher Referenzstandards und Messprotokolle, wie sie in der chemischen Analytik vorliegen, und für eine exakte und vergleichbare Spektroskopie notwendig sind.

Der Arbeitsaufwand für die C_{org}-Bestimmung kann außer durch eine reduzierte Probenaufbereitung vor allem mit technischen Hilfsmitteln und mobilen Sensoren reduziert werden. **„On the go" Sensoren** machen aufwendige Probennahmen überflüssig, da sie Bodenparametern an jeder Stelle eines Felds detektieren können, indem sie mit Hilfe einer entsprechenden Plattform über die Fläche bewegt werden (z.B. mit einem Traktor). Die klassische Punktmessung z.B. mit einem Feldspektroradiometer wird demnach ersetzt durch ein permanent messendes System (mit kontinuierlicher Spektrenaufzeichnung). Entsprechende technische Ansätze gibt es im Vis- und IR-Wellenlängenbereich, die zur Messung von C_{org}, Bodentextur und Leitfähigkeit eingesetzt werden. Störgrößen wie diffuser Lichteinfall oder Staub werden durch abgedunkelte bzw. geschlossene Messkammern mit künstlicher Lichtquelle und entsprechender Messoptik zur kontinuierlichen Messung minimiert. Allgemein erlauben Messkammern eine Standardisierung der vorgenommenen Geländemessungen unter Reduzierung wirksamer Störfaktoren. Um Rauigkeitseffekte zu reduzieren, werden Walzen zur mechanischen Glättung der Bodenoberfläche eingesetzt. Nach wie vor limitieren jedoch technische Schwierigkeiten, neben dem Kostenfaktor, die Möglichkeiten der Sensorkombination.

Als alternatives, jedoch diskontinuierlich messendes Verfahren (Punktmessung) können spektrale Messungen direkt an Bohrkernen von Böden vorgenommen werden. Im Vergleich zu traditionellen Verfahren der C_{org}-Analyse liefert diese Vorgehensweise detaillierte Informationen über die C_{org}-Verteilung in Ober- und Unterböden bei deutlicher Kosten- und Zeitersparnis.

Auch **fernerkundliche Verfahren** bieten die Möglichkeit der direkten und gleichzeitig flächenhaften spektroskopischen Messung von diversen Bodeneigenschaften. Dazu wurden bisher v.a. abbildende Hyperspektralsystemen („imaging spectroscopy") eingesetzt, die auf lokaler Ebene typischerweise flugzeuggetragene oder auf Drohnen montierte Sensoren nutzen. Vorteilhaft ist dabei die schnelle Gewinnung von räumlich und (mit Einschränkung) spektral hochaufgelösten Daten. Limitierend für alle fernerkundlichen Verfahren, die in Distanz zur Bodenoberfläche arbeiten, wirken Vegetation bzw. Ernterückstände auf der erfassten Fläche. Spektrale Entmischungsalgorithmen bieten jedoch bei nur partieller Bedeckung des Bodens eine Möglichkeit, den spektralen Einfluss der Nicht-Boden-Anteile aus der integrierten fernerkundlichen Messung herauszurechnen.

Kap. 3

Die Untersuchungen wurden in der Region Trier im Westen von Rheinland-Pfalz durchgeführt. Dort wurden vier Teilgebiete unterschiedlicher geologischer Ausgangssubstrate der Bodenbildung ausgewählt. Die Teilgebiete umfassen die Ausgangssubstrate Tonschiefer des Devon, Sandsteine des Lias, schluffige Sandsteine des Rotliegenden sowie Kalkstein des Muschelkalks. Die Teilgebiete werden im Folgenden mit den Begriffen „Devon", „Lias", „Rotliegend" und „Muschelkalk" bezeichnet. Innerhalb jedes Teilgebietes wurden die Ah- oder Ap-Horizonte von Böden mit unterschiedlichem Stoffbestand sowie unterschiedlicher landwirtschaftlicher Nutzung (Ackerland, Grünland) beprobt. Insgesamt wurden 150 Acker- und 50 Grünlandstandorte beprobt und untersucht.

Zur Erfassung der Heterogenität von Ackerflächen wurde in den Teilgebieten Devon, Lias und Rotliegend jeweils eine, bereits aufgrund des Reliefs möglichst heterogene Ackerfläche ausgewählt. Anhand eines Punkterasters wurde an jeweils 35 gleichmäßig verteilten Punkten mittels Split-Tube-Probennehmer je eine Bodenprobe entnommen und im Anschluss spektral eingemessen.

Die spektroskopischen Messungen wurden *in situ* an der Oberfläche sowie an im Gelände homogenisierten Proben durchgeführt. Für Messungen im Bereich des sichtbaren Lichts (Vis) und des nahen Infrarot (NIR) wurde das Spektrometer ASD FieldSpec 4 verwendet (Messbereich

von 350 – 2500 nm). Zur Messung im Wellenlängenbereich des mittleren Infrarot (MIR) wurde das Spektrometer Agilent FTIR 4300 Handheld genutzt (Wellenlängenbereich von 2500 - 15000 nm). Beide Spektrometer können als Feld- und Laborspektrometer eingesetzt werden.

Parallel wurden chemische Bodenanalysen zur Bestimmung des C_{org} und weiterer Bodenparameter durchgeführt (Steingehalt, Trockenrohdichte, pH, C_{anorg}, N, dithionitlösliches Eisen (Fe_d), Mangan (Mn_d) und Aluminium (Al_d) und die Bodentextur). Mittels Thermogravimetrie wurden an 100 ausgewählten Bodenproben die temperaturabhängigen Massenverluste bestimmt und verschiedenen Fraktionen zugeordnet (u.a. labiler und stabiler C_{org}).

Zur Auswertung der Ergebnisse wurden unterschiedliche Verfahren der deskriptiven Statistik, Korrelations- und Regressionsanalyse, multivariaten Analyse sowie ANOVA und Mittelwertvergleiche angewendet.

Kap. 4

Kap. 4.1-4.4

Die **C_{org}-Gehalte im Oberboden** der untersuchten Böden lagen im Mittel bei 1,94 ± 0,87 % mit einer Variationsbreite von 0,38 % bis 5,23 %. Dabei stiegen die C_{org}-Gehalte der Böden der vier Teilgebieten in der Reihenfolge an: Rotliegend < Lias ≤ Muschelkalk < Devon. mittels Thermogravimetrie wurde **die OBS genauer charakterisiert** sowie weitere Bodeneigenschaften erfasst. Entsprechend den Literaturangaben und durch Korrelationen mit eigenen Daten bestätigt, wurden Massenverluste in unterschiedlichen Temperaturintervallen bestimmt, die den Gehalt an C_{org}, den N-Gehalt, den Tongehalt bzw. den Gehalt an Ton-Humus-Komplexe repräsentieren. Außerdem wurden damit quantitative Informationen über die labile und stabile (im Boden sequestrierte) Fraktion der OBS gewonnen. Entsprechend waren Korrelationen von Bodenparametern, die einen Einfluss auf die Sequestrierung von C_{org} haben, zur stabilen Fraktion deutlich enger als zur labilen Fraktion.

Die **C_{org}-Vorräte** reichen in den untersuchten Oberböden von 10 bis 125 t/ha mit nur geringen Unterschieden zwischen den Teilgebieten. Lediglich die C_{org}-Vorräte der Böden des Gebietes Rotliegend sind signifikant niedriger als in den anderen drei Teilgebieten. Insgesamt entsprechen die Vorräte üblichen Werten, wenn auch die, in der Bodenzustandserhebung Landwirtschaft ermittelten, maximalen Vorräte deutlich höher liegen. Dies ist (1.) auf größere Beprobungstiefen und (2.) auf ein breiteres Probenkollektiv unter Einschluss von besonders humusreichen, wasserbeeinflussten Böden zurückzuführen. Die Bodennutzung führt zu signifikant unterschiedlichen C_{org}-Vorräten mit 51 t/ha als mittlerer C_{org}-Vorrat in Ackerböden und 36 t/ha in Grünlandböden. Die im Durchschnitt geringeren C_{org}-Vorräte unter Grünland widersprechen den Ergebnissen diverser Studien. Sie sind unter anderem auf eine geringere Horizontmächtigkeit bei den meisten Grünlandstandorten im Vergleich zu den Ackerstandorten zurückzuführen sowie darauf, dass flachgründige Standorte im Untersuchungsgebiet vorrangig und selektiv als Grünland genutzt werden.

Die Böden der Teilgebiete unterscheidet sich zudem hinsichtlich der **Bodentextur und dem Gehalt an pedogenen Oxiden**. Die Bodentextur variiert von sandigen Bodenarten in den Teilgebieten Lias und Rotliegend hin zu lehmig-schluffig und lehmig-tonigen Bodenarten in den Teilgebieten Muschelkalk und Devon. Die Gehalte der pedogenen Oxide korrelierten eng mit den Tongehalten. Die Zusammenhänge zwischen diesen und weiteren Bodenparameter zu den C_{org}-Gehalten und –Fraktionen wurden durch lineare Regressionen (bivariat und multiple Regressionen) sowie Random Forest Modelle dargestellt. Es wurde ersichtlich, dass insbesondere Parameter der mineralischen Matrix Einfluss auf die C_{org}-Gehalte haben, jedoch weniger als Einzelparameter, sondern vielmehr im Zusammenwirken mit anderen Parametern.

Der unterschiedliche Stoffbestand der Böden der vier Teilgebiete bildet sich durch Clusterbildungen v.a. nach dem geologischen Herkunftsgebiet ab. Den stärksten Einfluss haben dabei Parameter der Mineralmatrix der Böden, das heißt Texturparameter und Gehalte der pedogenen Oxide. Die landwirtschaftliche Bodennutzung hat ebenfalls einen Einfluss, dieser führt im Datensatz allerdings zu keiner Gruppierung.

Kap. 4.5-4.7

Der experimentell-spektroskopische Teil bezieht sich einerseits auf den regionalen Datensatz mit den vier Teilgebieten Devon, Lias, Rotliegend und Muschelkalk (**Regionalskala**), andererseits auf die exemplarisch in den Teilgebieten Devon, Lias und Rotliegend ausgewählten Ackerflächen (**Feldskala**).

Auf Basis des regionalen Datensatzes wurde die generelle Eignung spektroskopischer Schätzmodelle zur quantitativen Analyse von drei thematisch gegliederten Parametergruppen getestet:

- Zur ersten Gruppe gehörten die zentralen Parameter C_{org}-Gehalt in %, die Trockenrohdichte in g/cm^3 sowie die daraus resultierenden C_{org}-Vorräte in t/ha.
- Die zweite Gruppe beinhaltete Zielgrößen, welchen in der statistischen Auswertung der laboranalytischen Ergebnisse dieser Studie eine Relevanz bezüglich C_{org}-Stabilisierung nachgewiesen wurde: dithionitlösliche Eisen- und Aluminiumoxide [mg/kg] sowie die Korngrößenklassen Sand, Feinschluff und Ton [%].
- In der dritten Gruppe wurde getestet, inwiefern die thermogravimetrisch erhobenen OBS-Fraktionen OBS_{labil} und OBS_{stabil} [mg] sowie ein Index aus beiden Fraktionen direkt geschätzt werden können.

Insgesamt standen in den beiden betrachteten Spektralbereichen VisNIR und MIR jeweils vier Datensätze zur Verfügung: *in situ* und *on-site* Messungen im Gelände (eingemessene Bodenoberfläche bzw. homogenisierte, feldfrische Mischprobe) sowie Labormessungen an getrockneten und gesiebten (< 2 mm) Proben bzw. an getrockneten und mittels Kugelmühle gemahlenen Proben.

Zur Entwicklung der **multivariaten Schätzmodelle** für oben genannte Bodenparameter wurde für alle Datensätze die Partial Least Squares-Regression in Kombination mit *bootstrap aggregation* (kurz: bagging-PLSR) eingesetzt. Die Güte aller Schätzmodelle wurde anhand eines vorher definierten Validierungssets extern evaluiert. Auf Basis dieser Gütekriterien erwies sich der Einsatz von MIR-Spektroskopie generell als die geeignetere Methode im Vergleich zur VisNIR-Spektroskopie. Unabhängig davon, ob im Gelände oder unter standardisierten Bedingungen im Labor gemessen wurde, waren die Schätzergebnisse für die Standardparameter C_{org} [%], die pedogenen Oxide [g/kg] sowie die Korngrößenklassen [%] auf Basis der MIR-Spektren im direkten Vergleich stets genauer als die der VisNIR-basierten Modelle. Die im Gelände erreichten Genauigkeiten der MIR-basierten Modelle konnten dabei sowohl für C_{org} als auch für die Korngrößenklassen als gut eingestuft werden (RPD ≥ 2). Eine Kombination beider Spektralbereiche erwies sich vor allem in den Geländemessungen für C_{org} [%] als vorteilhaft. Die dort erreichten Genauigkeiten (RMSE ≤ 0,35%) übertrafen die Schätzergebnisse laborbasierter VisNIR-Modelle (RMSE ≥ 0,37%).

Die direkte Schätzung der C_{org}-Vorräte [t/ha] fiel im Vergleich zu den C_{org}-Gehalten deutlich ungenauer aus. Als Alternative wurde getestet, die C_{org}-Vorräte nachträglich mittels geschätzter C_{org}-Gehalte und konventionell ermittelten Trockenrohdichten und Steingehalten zu berechnen. Die Genauigkeit der so durchgeführten Vorratsschätzung war lediglich von der Güte der

Schätzergebnisse der C_{org}-Gehalte abhängig. Dementsprechend war auch hier über alle eingemessenen Probenzustände die Kombination von VisNIR und MIR die genaueste Variante ($1{,}62 \leq RPD \leq 2{,}0$). Dieses Verfahren verdeutlicht das Potential, mittels Spektroskopie auch Zeitreihen für C_{org}-Vorratsuntersuchungen kosten- und zeiteffizient zu begleiten.

Darüber hinaus konnten mittels MIR-Spektroskopie sehr genaue Schätzungen von thermogravimetrisch analysierten, labilen und stabilen OBS-Fraktionen (OBS_{labil}, OBS_{stabil}) erreicht werden. Die Ergebnisse anhand der *on-site* eingemessenen Mischproben erreichten hierbei schon als sehr gut einzustufende Schätzgenauigkeiten von RPD = 4,02 für OBS_{labil} und RPD = 5,29 für OBS_{stabil}. Diese Genauigkeit konnte unter standardisierten Laborbedingungen an gemahlenem Probenmaterial noch einmal erhöht werden mit RPD = 4,33 für OBS_{labil} und RPD = 6,44 für OBS_{stabil}. Auch bei Nutzung des VisNIR-Bereichs konnten anhand der feldfrischen Mischproben für beide Fraktionen gute Ergebnisse erreicht werden mit $RPD \geq 2{,}64$. Der auf beiden Fraktionen basierende Index erwies sich ebenfalls als geeignete Schätzgröße vor allem für die MIR-Spektroskopie.

Zusätzlich zur generellen Bewertung der Modelle über die entsprechenden Gütemaße wurden die Auswirkung spezifischer Mess- und Modellungenauigkeiten auf die Schätzergebnisse der C_{org}-Gehalte [%] untersucht. Dabei wurden die drei folgenden Fehlerquellen näher beleuchtet: Messabweichungen der Laborreferenzwerte (Y-Fehler), Abweichungen in den spektralen Messwiederholungen (X-Fehler) und mangelnde Repräsentativität in der Modellkalibrierung, welche sich beispielsweise auf die Zusammenstellung der Kalibrationsproben bezieht. Die Simulation des Y-Fehlers orientierte sich dabei anhand der aus der Doppelbestimmung der Referenzwerte abgeleiteten Messunsicherheit, während für die Simulation des X-Fehlers die spektrale Variation zwischen den Einzelmessungen einer Probe als Grundlage diente. Für die Annäherung der Vorhersageunsicherheit auf Grundlage der Modellkalibration wurden die ausgegeben Werte sämtlicher Durchläufe der bagging-PLSR betrachtet.

Im Hinblick auf die Unsicherheiten in den analytisch ermittelten Referenzwerten konnte festgestellt werden, dass sie signifikant höhere RMSE-Werte in der Validierung hervorriefen. Allerdings hatten diese Unsicherheiten bei ausreichend großen Datensätzen ($n > 100$) einen nur geringen Effekt im Hinblick auf die Güte und die Stabilität des kalibrierten Modells. Spektrale Messunsicherheiten hatten einen vergleichsweise größeren Effekt auf die Vorhersage; diese Effekte konnten jedoch über Messwiederholungen deutlich reduziert werden. Insgesamt bewirkten die genannten Unsicherheiten für alle spektralen Datensätze eine Zunahme des RMSE in der Vorhersage von 0,04 – 0,10%, Labormessungen erwiesen sich im Vergleich zu Feldmessungen als robuster. Im Hinblick auf eine optimierte Kalibration von spektroskopischen Modellen ist es empfehlenswert, sowohl Spektren als auch Referenzwerte mit mehreren Wiederholungen einzumessen, um die Unsicherheit aus der Streuung der Messwerte bzw. der Variabilität der gemessenen Spektren zu minimieren. Für die Spektralmessungen gilt, dass unterschiedliche Teilproben der jeweils betrachteten Bodenprobe eingemessen werden sollten.

Zusätzlich zur Analyse des regionalen Hauptdatensatzes wurde in einer Feldstudie mit drei Ackerflächen (Teilgebiete Devon, Lias, Rotliegend) untersucht, inwiefern spektroskopische Feldmessungen (*on-site*-Messungen mit feldfrischen Mischproben) in der Lage sind, die Variabilität von C_{org} bei typischen Feldgrößen der Untersuchungsregion abzubilden. Die Spektren der pro Fläche mittels Rasterbeprobung gewonnenen und analysierten 35 Proben flossen nachfolgend in unterschiedliche Modellierungsansätze ein. Dabei wurden pro Fläche 20 Proben zur Vorhersage genutzt, die Modellkalibration erfolgte entweder mit allen Daten der Einheiten Devon, Lias, Rotliegend aus dem Hauptdatensatz oder nur mit den Proben des Hauptdatensatzes, die jeweils der geologischen Einheit des untersuchten Feldes entsprachen. Pro Fläche wurden 15 Proben für eine Rekalibration im Rahmen des sogenannten Spiking

zurückgehalten. Ohne diese lokalen Proben wurden in der Vorhersage zum Teil zufriedenstellende Bestimmtheitsmaße erzielt, die Schätzungen wiesen jedoch in der Regel einen systematischen Fehler (bias) auf. Die Rekalibrierung der Modelle, dieses Mal unter Einschluss der wenigen (5-15) lokalen Spiking-Proben, führte nachfolgend zu deutlich verbesserten Schätzgüten (insbesondere für die beiden Flächen in den Teilgebieten Lias und Rotliegend).

Aus den erzielten Ergebnissen lässt sich schlussfolgern, dass die Heterogenität der C_{org}-Verteilung auf den untersuchten Flächen bereits mit Schätzmodellen erfasst werden kann, die lediglich mit externen Proben (vergleichbarer Herkunft) kalibriert wurden. Für quantitativ genaue Abschätzungen der C_{org}-Gehalte auf Flächen, die nicht Bestandteil des Kalibrationsdatensatzes waren, ist es jedoch sinnvoll, Rekalibrationen mit lokalen Proben durchzuführen, was aufgrund der niedrigen Anzahl der benötigten Spiking-Proben mit einem nur geringen zusätzlichen Kostenaufwand verbunden ist.

Kap. 5

Bodenkomponenten und Mechanismen der C_{org}-Stabilisierung und Bodenmanagement-Maßnahmen zur C_{org}-Stabilisierung.

Die C_{org}-Gehalte der untersuchten Böden wurden vor allem durch die mineralische Bodenmatrix gesteuert. Multiple Regressionsmodelle mit den Parametern Feinschluff- und Tongehalt sowie Gehalte an Fe_d, Mn_d, Al_d lieferten eine gute Prognose der C_{org}-Gehalte. Einen nachrangigen Einfluss auf die OBS hatten der pH-Wert und Carbonat-Gehalt (C_{anorg}) als Parameter der Bodenazidität. Die mittels thermogravimetrischer Analyse bestimmte, stabile OBS-Fraktion wurde ebenfalls vorrangig durch die Interaktion mit der Mineralmatrix des Bodens gesteuert, wohingegen die labile Fraktion stärker durch die Landnutzung bestimmt wurde. In Abhängigkeit von der Landnutzung ergaben sich für den gesamten Datensatz im Mittel höhere C_{org}-Gehalte und Unterschiede in der OBS-Stabilisierung für Grünland- gegenüber Ackerböden. So waren, anders als bei den C_{org}-Gehalten, die C_{org}-Vorräte in Grünlandböden im Durchschnitt geringer als in Ackerböden. Dies wurde unter anderem auf eine selektive Nutzung flachgründiger und steinreicher Böden als Grünland zurückgeführt. Aus diesen Ergebnissen konnten Mechanismen und Einflussgrößen auf die OBS-Sequestrierung abgeleitet werden. Daraus ergeben sich einige grundlegende Maßnahmen zur C_{org}-Stabilisierung bzw. zum Bodenmanagement. Dies sind vor allem eine nachhaltige Humuswirtschaft und eine pH-Wert-Optimierung, wohingegen die Eigenschaften der Mineralmatrix des Bodens die natürlichen Grenzen für eine OBS-Akkumulation setzen.

Bewertung der Eignung von spektroskopischen Verfahren als Screening-Methoden für Bodenparameter, Vor- und Nachteile gegenüber konventionellen Methoden.

Die Ergebnisse dieser Studie bestätigen die Eignung laborspektroskopischer Verfahren zur Quantifizierung von C_{org} bzw. von Standardgrößen, die im Kontext der C_{org}-Stabilisierung bedeutsam sind (pedogene Eisen- und Aluminiumoxide, Texturklasse, Feinschluff und Ton). Quantitative Abschätzungen verschiedener Bodenparameter sind auch durch spektroskopische Messungen mit Handheld MIR-Instrumenten im Gelände möglich. Für die genannten Größen stellt die Bodenspektroskopie demzufolge eine geeignete Methode dar, um Datenreihen verschiedener Untersuchungen, seien es erste Erhebungen oder langfristige Monitoring-programme, räumlich und zeitlich zu verdichten. Die Bodenspektroskopie ist als synergistisches Verfahren zur Ergänzung bzw. Aufwertung klassischer laboranalytischer Methoden in allen Teilbereichen bodenkundlicher Analysen, von der Datenerhebung im Gelände bis zur statistischen Datenauswertung, zu verstehen.

Allgemeine Vorteile der Bodenspektroskopie sind die schnelle Durchführbarkeit von Messungen und deren Reproduzierbarkeit, ein geringer Aufwand in der Probenaufbereitung und die Möglichkeit, mehrere Zielgrößen über eine einzige Messung abzuschätzen. So ergeben sich gerade bei großen Probenzahlen deutliche Kostenvorteile pro Probe, nicht zuletzt durch die Möglichkeit ein digitales Archiv anzulegen. Dies ersetzt die Nachteile der Archivierung realer Bodenproben. Allerdings erfordern die Auswertung spektroskopischer Daten wie auch die Anwendung der MIR-Spektroskopie Expertenwissen.

Schätzungenauigkeiten bei der Spektroskopie resultieren aus Unsicherheiten bei der spektralen Messung und in der Referenzanalytik. Spektrale Messunsicherheiten können durch eine Vergrößerung der Zahl der Messwiederholungen reduziert werden; Ungenauigkeiten in der Referenzanalytik relativieren sich bei zunehmender Größe des Kalibrationsdatensatzes. Die mittels Spektroskopie erzielbaren Schätzgenauigkeiten sind aber insbesondere mit der Güte der zugrundeliegenden Schätzmodelle verknüpft. Diese müssen empirisch kalibriert werden, sodass erzielbare Genauigkeiten nicht von der Genauigkeit der Referenzanalytik zu trennen sind.

Ist die Genauigkeit der spektroskopischen Methoden, die im Feld („on the go“) eingesetzt werden, ausreichend, um Trendabschätzungen hinsichtlich der C_{org}-Entwicklung zu erlauben?

Im Vergleich zu Labormessungen mit aufbereitetem Probenmaterial nehmen die Unsicherheiten spektroskopischer Messungen im Gelände zu. Dennoch werden insbesondere mit MIR-Daten und kombinierten VisNIR-MIR-Daten auch im Gelände gute Schätzergebnisse auf der Regional-skala erzielt. Die Abschätzung langfristiger Trends der Entwicklung des C_{org}-Gehaltes erscheint möglich, insofern es sich um Trends mit Veränderungen im Bereich bzw. oberhalb der durch den RMSE definierten Detektionsschwelle handelt (RMSE-Werte der Feldstudie mit kombinierten VisNIR-MIR-Feldspektren: 0,15 - 0,29%). Dabei sind weitere methodische Entwicklungen im Hinblick auf eine verbesserte Operationalität der Methodik notwendig. Für die MIR-Gelände-spektroskopie ist dies vor allem die Entwicklung von Algorithmen bzw. mathematischen Ansätzen zur Kompensation von äußeren Störgrößen (insbesondere von variablen Wassergehalten).

Welchen Beitrag kann die Spektroskopie zur Erstellung eines repräsentativen Beprobungsschemas einer Fläche leisten?

Die Bodenspektroskopie bietet die Möglichkeit, Flächen in einem engen Beprobungsraster und mit potenziell hoher zeitlicher Wiederholungsrate zu erfassen. Dabei kann die Variabilität der spektralen Information als Indikator für die relative Heterogenität der untersuchten spektral wirksamen Bodenkenngrößen herangezogen werden. Nicht zuletzt sind Schätzungen auf der Feldskala auch mit Modellen durchführbar, die lediglich mit Hilfe externer Spektralbibliotheken, also ohne lokal ermittelte Referenzwerte, kalibriert wurden. Die Genauigkeit einer lokalen Vorhersage kann durch Spiking deutlich weiter verbessert werden. Dabei wird eine geringe Anzahl (ca. 5-15) lokal gemessener Proben (mit entsprechender Referenzanalytik) in das jeweilige Kalibrationsmodell aufgenommen.

Es ergeben sich folgende Handlungsempfehlungen für die Nutzung spektroskopischer Methoden zum zeitlich und räumlich hochaufgelösten, langfristigen Monitoring (bzw. zur Dauerbeobachtung) relevanter Bodenkenngrößen: (i) (Pre-)Screening der Fläche mit mobiler IR-Spektroskopie zur Erfassung der räumlichen Variabilität der Zielgröße, (ii) Auswahl eines repräsentativen Probensatzes zur laboranalytischen Auswertung und zum Aufbau einer Kalibrationsdatenbank, (iii) Kalibration und Validierung multivariater Schätzmodelle, (iv) Rückkopplung im Sinne einer sukzessiven Reduzierung der laboranalytisch bestimmten Bodenkennwerte durch Aufbau einer Spektraldatenbank.

Summary

Chap. 1

The aim of this research project was to test the suitability of spectroscopic methods in comparison to laboratory analytical methods. This included the spectroscopic determination of organic carbon (C_{org}) as well as C_{org}-storage and soil parameters related to the stabilization of C_{org} in soil. By additional analysis using thermogravimetry, soil organic matter (SOM) fractions of different stability, respectively stabilization or sequestration in soils were recorded in order to further investigate which of the studied soil parameters particularly influence the stabilization of SOM and to what extent the SOM fractions of different stability are determined by spectroscopy. It was the aim to examine whether spectroscopy is suitable as a labor-saving and cost-saving alternative, especially for studies with a high sample volume. For this purpose, in an investigation area with four subareas of different geological parent materials, analyses were carried out with mobile spectrometers used *on-site* and *in situ* as well as on homogenized samples. Measurements were repeated in the laboratory after different sample preparation (sieved and additionally ground). In parallel, wet chemical analyses were performed on these 200 samples and thermogravimetric analyses on 100 samples.

In addition, the heterogeneous composition of soils and their distribution over an area is a challenge for the scaling of results on field or landscape scale. The detection of heterogeneous surfaces requires the highest possible resolved sampling of areas. In this study, it had to be investigated whether spectroscopic methods are a sufficiently precise and efficient alternative and what effort is required for the spectral recording and calibration for determination of the surface heterogeneity. This was examined on three arable fields by analyzing 35 samples each.

Chap. 2

Soil organic matter (SOM) comprises the total of the organic components in the soil. It is composed of dead and organismic matter as well as their decomposition and conversion products. SOM is a key component of the soil because of its central role in basic soil functions and ecosystem services. For example, SOM significantly determines soil fertility, water retention, and nutrient cycling and storage. Based on these functions, soils form the basis of all terrestrial ecosystems and have a fundamental impact on material fluxes and their dynamics. In addition, the totality of SOM in the global, terrestrial environment represents the quantitatively most significant reservoir of carbon. The global reserves of C_{org} stored in SOM are estimated to make up 510 to 3040 Pg C, with large differences between calculation models. Besides, soils play an important role as a potential sink, reservoir or source of significant amounts of climate-relevant greenhouse gases in the atmospheric carbon cycle and Earth's climate system. The management of soils affects SOM. Depending on land management or land-use change, there may be relevant losses or increases in SOM. The effects of such land-use change or management measures act across scales from the aggregate level to landscapes. They have to be analyzed and recorded.

Recent findings show that the **stabilization of organic compounds in soil** is less dependent on the molecular structure of SOM or its recalcitrance, but depends on the protection by formation of organo-mineral compounds. It is assumed that SOM is in an ongoing process of formation and transformation, which finally leads to degradation. In particular, microorganisms are responsible for the decomposition of SOM, but at the same time also for the stabilization of SOM, since e.g. the microbial necrotic mass itself can be sequestered, thus contributing to the C_{org} content of soils. Immobilization processes, e.g. on mineral surfaces and in aggregates lead to a

temporal retention of SOM, which depends on boundary conditions such as the temperature, soil moisture and physicochemical properties of soils. Not last, stabilization processes hinder or delay the accessibility and thus the biodegradation of SOM. Accordingly, SOM is increasingly considered as a continuum of organic substances that gradually decompose. SOM contents have a rather high and partly small-scale variability, which manifests itself in the course of soil development in particular by horizon and structure formation (aggregate formation). Biota (plants and soil organisms) reinforce these spatial differences. The processes of stabilization of SOM are dependent, among other things, on soil-forming processes and physicochemical properties such as pH or redox conditions. Various mechanisms of stabilization of SOM are known and their importance has been demonstrated. Different processes work together and interact in SOM stabilization and SOM storage.

In order to increase the understanding of changes in the carbon pool of soils and to be able to correctly assess the consequences of the ongoing global climate change and land-use change, such influences and their effects on the dynamics of the SOM require further investigation. However, changes in SOM contents or storage are slow in their dynamics and the absolute changes are occasionally small. Frequently, periods of several decades pass before a new steady-state balance with a certain C_{org} content or storage arises due to a change in soil use. A reliable determination of these changes is therefore only possible through the operation of long-term trials and soil monitoring areas with temporally and spatially well-resolved soil analyzes. Accordingly, this requires the analysis of a large number of samples. The long observation periods also ask for the consistent use of comparable or standardized analytical methods, which will also be available in the future and whose results can be used in combination with data from novel methods.

The internationally accepted chemical standard methods for the **determination of the SOM content** include wet-chemical methods such as the Walkley-Black method (known in Germany as the Lichterfelder method) or dry combustion. However, these methods are considered time-consuming and costly due to multi-step analytical procedures that require careful sample preparation. Furthermore, wet-chemical procedures depend on additional, diverse reaction times and the use of chemicals. The procedures are also destructive; the tested sample material is destroyed during the measurement and cannot be used for further analysis or archiving. In addition, archiving soils does not necessarily ensure that they remain unchanged. Especially the contents and quality of SOM can change over a longer period even under suitable storage conditions.

In order not only to quantify C_{org} but also to obtain **qualitative information about SOM**, various analytical techniques are available. Through thermogravimetry, SOM fractions of different thermal stability are determined, which are regarded as fractions of different stabilization in soil. Other soil parameters can be detected simultaneously (e.g., C_{inorg}, contents of N and clay). It has to be tested to what extent the labile or stable C_{org} contents determined by thermogravimetry can also be derived from spectra of VisNIR or MIR spectroscopy. This would enable to assess the stabilization of SOM based on spectroscopic datasets.

As an alternative to the standard methods mentioned, spectroscopic methods for the determination of SOM concentrations have been established in the last two decades. Methods of spectroscopy exploit the spectral characteristics of an object under investigation and analyze these in relation to the wavelength, mass or energy used. In soil spectroscopy, most techniques are based on wavelengths in the visible light (Vis), Near Infrared (NIR), and Mid-Infrared (MIR) range. The examination of soils with VisNIR-MIR spectroscopy enables to measure a large number of different soil properties both quantitatively and qualitatively with a single measurement. This applies to all soil components that interact with the radiation of the

electromagnetic spectrum (e.g., various minerals, biochemical compounds, biological tissues). Many other properties can be indirectly estimated by regressions to the aforementioned components (e.g. nutrient contents and microbial activities in soils). Other advantages of spectroscopy are reduced, time-saving methods, the option to measure directly in the field and the possibility of digital archiving of the acquired spectra, which allows further analysis at any later time. This may include information on compounds that were not considered at the time of data acquisition. Furthermore, VisNIR-MIR spectroscopy is non-destructive, faster and more cost-effective than chemical methods. Although VisNIR spectroscopy and hyperspectral imaging provide less accurate results than C_{org} elemental analysis, they are about 10 times less costly. The discrepancy of costs increases with the number of samples and can mean savings of up to 2/3 over the 'classical' methods for sample sets of several hundred samples.

The **information content of spectra** is complex since the spectral features of several soil constituents express themselves in the measured signal and possibly overlap. This allows to derive several soil parameters simultaneously from one spectrum. However, this requires appropriate multivariate-statistical calculation models to extract from the multicollinear feature space the most important information in relation to the respective target variable and to use it for subsequent estimation. The chosen multivariate model calibration method is significant in terms of the achievable estimation quality. The calibration of spectroscopic estimation models is based on a minimum number of samples for which parallel (wet) chemically determined reference values of the target parameter must be available. The creation of calibration models is increasingly facilitated by the availability of extensive spectral libraries of different spatial scales, from local to global, especially for the VisNIR area.

Spectroscopic measurements can be carried out flexibly in the field and in the laboratory both on unchanged soil surfaces (*in situ*) and on intensively processed samples. It should be noted that spectroscopic measurements in the field and laboratory systematically provide different results. Furthermore, each processing step of sample material alters the reflection behavior of the sample. Especially the soil moisture must be considered. Wet and dry soil samples have different reflection characteristics, so that spectral estimation models are specific to samples of a certain moisture. However, the soil moisture itself can be deduced from the spectral information, so that the spectrum can provide the information for the necessary model correction. One remaining deficit is the lack of uniform reference standards and measurement protocols, such as those found in chemical analysis, which are necessary for accurate and comparable spectroscopy.

The workload for the C_{org} determination can be reduced by a reduced sample preparation and especially with technical aids and mobile sensors. **"On the go" sensors** eliminate the need for laborious sampling because they can detect soil parameters at any point in a field by moving them across the surface using an appropriate platform (such as a tractor). The classical point measurement e.g. with a field spectroradiometer is therefore replaced by a permanent measuring system (with continuous recording of spectra). Corresponding technical approaches exist in the Vis and IR wavelength ranges, which are used to measure C_{org}, soil texture, and soil conductivity. Disturbances such as diffuse light or dust are minimized by darkened or closed measuring chambers with an artificial light source and corresponding measuring optics for continuous measurement. In general, measuring chambers allow a standardization of the field measurements made while reducing effective interference factors. To reduce roughness effects, rollers are used for mechanical smoothing of the soil surface. As before, however, technical difficulties, in addition to the cost factor, limit the possibilities of the sensor combination.

As an alternative, but discontinuous measuring method (point measurement), spectral measurements can be made directly on soil cores. Compared to traditional methods of C_{org}

analysis, this cost and time saving procedure provides detailed information about the C_{org} distribution in topsoils and subsoils.

Remote sensing techniques also offer the possibility of direct and simultaneous spectroscopic measurements of various soil properties. Previously, especially imaging spectroscopy systems were used for this purpose that typically use airborne or drone-mounted sensors at the local level. The advantage here is the rapid acquisition of spatially and (with limitation) spectrally high-resolution data. All remote-sensing methods working in distance to the soil surface are limited by vegetation or crop residues on the investigation area. However, spectral demixing algorithms, with only partial coverage of the soil, provide a way to exclude the spectral influence of non-soil fractions from the integrated remote sensing measurement.

Chap. 3

The investigations were carried out in the Trier region in the west of Rhineland-Palatinate. There, four subregions of different geological parent substrates of soil formation were selected. The subdivisions include the initial substrates of the clay shale of the Devon, sandstones of the Lias, silty red sandstones (Rotliegend) and limestone of the shell limestone (Muschelkalk). The subdomains are hereinafter referred by the terms "Devon", "Lias", "Rotliegend" and "Muschelkalk". Within each subregion, the Ah or Ap horizons of soils with different composition and different agricultural uses (arable land, grassland) were sampled. A total of 150 arable and 50 grassland sites were sampled and examined.

In order to determine the heterogeneity of agricultural land, arable fields were selected in the Devon, Lias, and Rotliegend subregions with expected high heterogeneity due to a heterogeneous relief. Using a point grid, soil samples were taken from 35 evenly distributed points using a split-tube sampler and subsequently spectrally measured.

The spectroscopic measurements were carried out *in situ* on the surface and samples homogenized in the field. For measurements in the range of the visible light (Vis) and the near-infrared (NIR), the ASD FieldSpec 4 spectrometer was used (measuring range of 350 - 2500 nm). For measurement in the mid-infrared wavelength range (MIR), the Agilent FTIR 4300 Handheld spectrometer was used (wavelength range from 2500 to 15000 nm). Both spectrometers can be used as field and laboratory spectrometers.

In parallel, chemical soil analyzes were carried out to determine C_{org} and other soil parameters (C_{inorg}, total N, pH, dithionite soluble iron (Fe_d), manganese (Mn_d) and aluminum (Al_d), soil texture, stone content, and dry bulk density). Concerning the thermogravimetric analyses, the temperature-dependent mass losses were determined on 100 selected soil samples and assigned to different fractions (such as labile and stable C_{org}).

Different methods of descriptive statistics, correlation and regression analysis, multivariate analysis as well as ANOVA and mean value comparisons were used to evaluate the results.

Chap. 4

Chap. 4.1-4.4

The **C_{org} contents in the topsoil** of the examined soils averaged 1.94 ± 0.87 % with a variation range of 0.38 % to 5.23 %. The C_{org} contents of the soils of the four subregions increased in the following order: Rotliegend < Lias ≤ Muschelkalk < Devon. By means of thermogravimetry the **SOM was characterized more precisely** and further soil properties were recorded. Corresponding to the literature and confirmed by correlations with own data, mass losses were determined at different temperature intervals, which represent the content of C_{org}, the N content, the clay content or the content of clay-humus complexes. In addition, quantitative information was obtained on the labile and stable (sequestered) soil fraction of the SOM. Correspondingly, correlations of soil parameters, which influence the sequestration of C_{org}, were much closer to the stable fraction than to the labile SOM fraction.

The **C_{org} stocks** range from 10 to 125 t/ha in the examined topsoils with only minor differences between the subregions. Only the C_{org} storage of the soils of the Rotliegend area are significantly lower than in the other three subregions. Overall, inventories correspond to usual values, even though the maximum inventories determined in the 'Bodenzustandserhebung Landwirtschaft' (Soil Survey Agriculture) are significantly higher. This is due (1) to larger sampling depths and (2) to a broader sample collective including particularly humus-rich, water-influenced soils. Land use results in significantly different C_{org} stocks of 51 t/ha as a medium C_{org} storage in arable land and 36 t/ha in grassland soils. The lower average C_{org} storage under grassland contradict the results of various studies. Among other things, they can be attributed to a lower horizon thickness in most grassland locations compared to arable sites and to the fact that shallow locations in the study area were used primarily and selectively as grassland.

The soils of the subregions also differ in terms of **soil texture and the content of pedogenic oxides**. The soil texture varies from sandy soil types in the subregions Lias and Rotliegend to loamy-silty and loamy-clay soil types in the subregions Muschelkalk and Devon. The contents of the pedogenic oxides correlated closely with the clay content. The correlations between these and other soil parameters for C_{org} contents and fractions were presented by linear regressions (bivariate and multiple regressions) as well as random forest models. It became apparent that in particular, parameters of the mineral matrix have an influence on the C_{org} contents, but it is rather regressions with multiple and interacting parameters that are significant.

The different composition of the soils of the four subregions results in cluster formations that are especially based on the geological properties of the sampling subregion. The strongest influence have parameters of the mineral matrix of the soils, i.e. texture parameters and contents of pedogenic oxides. Agricultural land use also has an impact, but this leads to no grouping in the dataset.

Chap. 4.5-4.7

The experimental spectroscopic part included, on the one hand, the regional data set with the four sub-regions Devon, Lias, Rotliegend and Muschelkalk (regional scale) and, on the other hand, exemplarily selected arable sites in the sub-regions Devon, Lias and Rotliegend (field scale).

Based on the regional data set, the general suitability of spectroscopic estimation models for the quantitative analysis of three thematically structured parameter groups was tested:

- The first group included the key parameters C_{org} content in %, soil bulk density in g/cm^3 and the corresponding C_{org} stocks in t/ha.
- The second group contained target parameters that were demonstrated to be relevant with regard to C_{org} stabilization in the statistical evaluation of the analytical results of this study: dithionite-soluble iron and aluminum oxides [mg/kg] as well as the grain size classes sand, fine silt and clay [%].
- In the third group, it was tested to what extent the thermogravimetrically determined OBS fractions OBS_{labile} and OBS_{stable} [mg], as well as an index of both fractions, can be directly estimated spectroscopically.
- In total, four data sets were available in each of the two considered spectral ranges (VisNIR and MIR): *in situ* and on-site measurements in the field (measured on the soil surface or homogenized, freshly mixed sample) as well as laboratory measurements on dried and sieved (< 2 mm) samples and dried samples ground with a ball mill, respectively.

For the development of multivariate estimation models for the soil parameters mentioned above, the partial least squares regression (PLSR) approach in combination with bootstrap aggregation (bagging-PLSR) was employed for all data sets. The quality of all estimation models was externally evaluated using a previously defined validation set. Based on these quality criteria, MIR spectroscopy generally proved to be the more suitable method compared to VisNIR spectroscopy. Regardless of whether measurements were collected in the field or under standardized conditions in the laboratory, estimation results for the soil parameters C_{org} [%], pedogenic oxides [mg/kg] and soil texture classes [%] based on MIR spectra were always more accurate than those of VisNIR-based models in direct comparison. The accuracy of the MIR-based models achieved in the field could be rated as good for both C_{org} and all soil texture classes (RPD ≥ 2). A combination of both spectral ranges proved to be particularly beneficial for C_{org} [%] estimates based on field measurements. The accuracies achieved in this case (RMSE ≤ 0.35%) exceeded the prediction results of laboratory-based VisNIR models (RMSE ≥ 0.37%), for example.

The direct estimation of C_{org} stocks [t/ha], however, was considerably less accurate in comparison to C_{org} contents. As an alternative, it was tested whether it is possible to calculate C_{org} stocks with estimated C_{org} contents and conventionally determined soil bulk densities and stone contents.

Estimation results for stocks derived this way were only dependent on the accuracy of the estimated C_{org} contents. Accordingly, the combination of VisNIR and MIR spectra achieved the most accurate results across all variants of measured sample states (1.62 ≤ RPD ≤ 2.0). This approach illustrates the potential of using soil spectroscopy to accompany long-term campaigns for C_{org} inventories in a cost- and time-efficient manner.

In addition, very accurate estimates of thermogravimetrically-determined unstable and stable OBS fractions (OBS_{labile}, OBS_{stable}) could be obtained with MIR spectroscopy. The results obtained based on the mixed samples measured on-site already achieved estimation accuracies of RPD = 4.02 for OBS_{labile} and RPD = 5.29 for OBS_{stable}, which can be classified as very good. This accuracy could be further increased under standardized laboratory conditions on ground sample material with RPD = 4.33 for OBS_{labile} and RPD = 6.44 for OBS_{stable}. Even when using the VisNIR range, good results could be achieved with RPD ≥ 2.64 for both fractions using the field-fresh mixed

samples for both fractions. The index based on both fractions also proved to be a suitable target estimate, especially for MIR spectroscopy.

In addition to the general evaluation of the spectroscopic models through common quality criteria, the effect of specific measurement and model inaccuracies on the estimation results of C_{org} contents [%] was investigated. The following three sources of error were examined in more detail: Measurement deviations of the laboratory reference values (Y-error), deviations in the spectral measurement repetitions (X-error) and a lack of representativeness in the model calibration, which refers, for example, to the composition of the calibration samples. The simulation of the Y-error was based on the measurement uncertainty derived from the two repeated measurements of the reference values, while the simulation of the X-error was based on the spectral variation between the individual measurements of a soil sample. For the approximation of prediction uncertainty based on model calibration, the output values of all bagging-PLSR runs were considered.

Concerning the uncertainties in the analytically determined reference values, it was found that they produced significantly higher RMSE values in the validation. However, with sufficiently large data sets (n > 100), these uncertainties had only a minor effect on the quality and stability of the calibrated models. Spectral measurement uncertainties had a comparatively greater effect on predictions; however, these effects could be significantly reduced by repeated measurements. All in all, the uncertainties mentioned resulted in an increase of the RMSE in the prediction of about 0.04 – 0.10% for C_{org} for all spectral data sets; laboratory measurements proved to be more robust compared to field measurements. Regarding an optimized calibration of spectroscopic models, it is recommended to measure both spectra and reference values with several repetitions to minimize the uncertainty resulting from the variation of the measured reference values or the variability of the measured spectra. For spectral measurements, different subsamples of the soil sample under consideration should be measured.

In addition to the analysis of the regional data set, a field study encompassing three arable sites (Devon, Lias, Rotliegend) was conducted to investigate whether spectroscopic field measurements (on-site measurements with field-fresh mixed samples) are capable of mapping the variability of C_{org} at typical field sizes in the study region.

For this purpose, 35 soil samples per area were collected on a regular sampling grid for chemical analysis and also measured spectrally in the field. These spectra were subsequently used in different modelling approaches. Model calibration was carried out either with all data of the units Devon, Lias, Rotliegend from the regional data set or only with the samples of the regional data set that correspond to the geological unit of the examined field in each case. For each site, 15 samples were retained for recalibration within the framework of a so-called spiking approach. Without these local samples, partially satisfactory coefficients of determination were obtained in the prediction, but the estimates generally showed a systematic bias. The recalibration of the models, this time including only a few (5-15) local spiking samples, subsequently led to significantly improved estimates (in particular for the two areas in the Lias and Rotliegend sub-regions).

From the results obtained, it can be concluded that the spatial heterogeneity of the C_{org} distribution in the investigated areas can already be determined with estimation models that were calibrated only with external samples (of comparable origin). However, for accurate quantitative estimations of C_{org} contents at sites that were not part of the calibration data set, it makes sense to perform recalibrations with local soil samples, which is associated with low additional costs due to the low number of spiking samples required.

Chap. 5

Soil components and mechanisms of C_{org} stabilization; soil management measures for C_{org} stabilization

The C_{org} contents of the soils examined were mainly governed by the mineral soil matrix. Multiple regression models with the parameters fine silt and clay content, as well as contents of Fe_d, Mn_d, Al_d gave a good prognosis of the C_{org} contents. The pH value and carbonate content (C_{inorg}) as parameters of soil acidity had a subordinate influence on the SOM. The stable SOM fraction determined by thermogravimetric analysis was also primarily controlled by interaction with the mineral matrix of the soil, whereas the labile fraction was more strongly determined by land use. Depending on the land use, the overall data set showed higher C_{org} contents and differences in SOM stabilization for grassland versus arable soils. In contrast to the C_{org} contents, the C_{org} stocks in grassland soils were on average lower than in arable soils. This was attributed, among other things, to the selective use of shallow and stone-rich soils as grassland. Mechanisms and factors influencing SOM sequestration could be derived from these findings. This results in some basic measures for C_{org} stabilization or soil management. These are above all a sustainable humus management and pH optimization, whereas the properties of the mineral matrix of the soil set the natural limits for SOM accumulation.

Assessment of the suitability of spectroscopic methods as screening methods for soil parameters, advantages, and disadvantages compared to conventional methods.

The results of this study confirm the suitability of laboratory spectroscopic methods for the quantification of C_{org} or soil properties which are important in the context of C_{org} stabilization (pedogenic iron and aluminum oxides, texture class, fine silt, and clay). Quantitative estimations of different soil parameters are also possible directly in the field using spectroscopic measurements with handheld MIR instruments. For the properties mentioned, soil spectroscopy, is therefore, a suitable method for supplementing data series of investigations in terms of space and time, be it initial surveys or long-term monitoring programs. Soil spectroscopy can be regarded as a synergistic technique for supplementing or upgrading traditional laboratory analytical methods in all disciplines of soil analysis and from data collection in the field to statistical data analysis.

The general advantages of soil spectroscopy are the rapid feasibility of measurements and their reproducibility, low sample preparation effort and the ability to estimate multiple parameters over a single measurement. This results in significant cost advantages per sample, especially in combination with large sample sets, not least due to the possibility of creating a digital archive. The latter omits the disadvantages of archiving real soil samples. However, the analysis of spectroscopic data, as well as the application of MIR spectroscopy requires expert knowledge.

Estimation inaccuracies in spectroscopy result from uncertainties in the spectral measurement and reference analysis. Spectral measurement uncertainties can be reduced by increasing the number of measurement repetitions; inaccuracies in the reference analysis are relativized with increasing size of the calibration data set. However, the estimation accuracies that can be achieved through spectroscopy are linked in particular to the quality of the underlying estimation models. These have to be empirically calibrated so that achievable accuracies cannot be separated from the accuracy of the reference analysis.

Is the accuracy of the spectroscopic methods used in the field ("on the go") sufficient to allow trend estimates regarding the C_{org} development?

Compared to laboratory measurements with processed samples, higher uncertainties of spectroscopic measurements are found in the field. Nevertheless, especially with MIR data and combined VisNIR-MIR data, good estimation results on the regional scale are also achieved *on-site*. The estimation of long-term trends in the development of the C_{org} content seems possible, insofar trend related changes are in the range or above the detection threshold defined by the RMSE (RMSE values of the field study with combined VisNIR-MIR field spectra: 0.15 - 0.29 %). Further methodological developments with regard to an improved operationality of the methodology are necessary. For MIR field spectroscopy, this is above all the development of algorithms or mathematical approaches for the compensation of external disturbances (in particular of variable soil water contents).

What contribution can spectroscopy make to create a representative sampling scheme of an area?

Soil spectroscopy offers the option of analyzing areas in a narrow sampling grid with potentially high temporal repetition rates. In this case, the variability of the spectral information can be used as an indicator of the relative heterogeneity of the examined spectrally effective soil parameters. Last but not least, estimates on the field scale can also be carried out with models calibrated only with the aid of external spectral libraries, i.e. without locally determined reference values. The accuracy of a local prediction can be further improved by spiking. In this case, a small number (approximately 5-15) of locally measured samples (with appropriate reference analysis) are included in the respective calibration model.

The following recommendations can be given for the use of spectroscopic methods for temporally and spatially high-resolution, long-term monitoring (or permanent observation) of relevant soil parameters result: (i) (pre-) screening of the area with mobile IR spectroscopy to record the spatial variability of the target size, (ii) selection of a representative set of samples for laboratory analytical evaluation and setup of a calibration database, (iii) calibration and validation of multivariate estimation models, (iv) feedback in the sense of a successive reduction of the laboratory-determined soil properties by creating a spectral database.

1 Einleitung

Die organische Bodensubstanz (OBS) umfasst die Gesamtheit der organischen Bestandteile des Bodens, welche sich aus abgestorbener organischer Materie sowie deren Zersetzungs- und Umwandlungsprodukten zusammensetzt (Kögel-Knabner et al., 2008a; Schmidt et al., 2011; Lehmann und Kleber, 2015). Die OBS ist eine, wenn nicht die Schlüsselkomponente des Bodens, da sie eine zentrale Rolle für alle grundlegenden Bodenfunktionen und Ökosystemleistungen einnimmt. Beispiele hierfür sind die Bodenfruchtbarkeit, der Rückhalt von Wasser, Schutz vor Erosion, die Stabilisierung des Bodengefüges, sowie die Pufferung und Retention von Nähr- und Schadstoffen. Aufgrund dieser Funktionen bilden Böden die Grundlage aller terrestrischen Ökosysteme und nehmen entscheidenden Einfluss auf Stoffflüsse und deren Dynamik (Amelung et al., 2018). Da Kohlenstoff der wesentlichste Baustein organischer Verbindungen ist und trotz der Unterschiedlichkeit der zahlreichen molekularen Einzelkomponenten der OBS in einem recht festen Massenanteil darin vorkommt, wird zur Quantifizierung der OBS üblicherweise der organische Kohlenstoffgehalt (C_{org}) analytisch bestimmt. Im Sinne dieser Definition wird im Folgenden der Begriff C_{org} für OBS verwendet.

Darüber hinaus stellt die Gesamtheit der OBS in der globalen, terrestrischen Umwelt das mengenmäßig bedeutsamste Reservoir an Kohlenstoff dar (Schimel, 1995). Schätzungen der globalen Vorräte des in der OBS gespeicherten, organischen Kohlenstoffs reichen von 510 bis 3040 Pg C, mit großen Abweichungen zwischen den Berechnungen mit unterschiedlichen Erdsystemmodellen (Todd-Brown et al., 2013; Hararuk et al., 2015). Als potenzielle Senke oder auch Quelle großer Mengen klimawirksamer Treibhausgase nehmen sie folglich auch im atmosphärischen Kohlenstoffkreislauf und im Klimasystem der Erde eine gewichtige Funktion ein (Lal, 2004; Schmidt et al., 2011). Aus diesem Grund sind die Prozesse der Stabilisierung von OBS und die Reservoir-Funktion landwirtschaftlich genutzter Böden Gegenstand langjähriger, intensiver Forschung, wenngleich das Potential der Maßnahmen bei der landwirtschaftlichen Bodennutzung und -bearbeitung zur Kohlenstoffspeicherung (Sequestrierung) und damit zum Klimaschutz noch kontrovers diskutiert wird (Lal, 2004; Smith, 2004; Powlson et al., 2014; Lal, 2015).

Es ist jedoch gesichert, dass die organischen Komponenten in Böden durch die Einflussnahme des Menschen vielseitige Veränderungen erfahren. So führt beispielsweise ein Landnutzungswechsel von Ackerland zu Grünland oder zu Forst in der Regel zu einer Zunahme der Kohlenstoff-Vorräte, während die umgekehrte Landnutzungsänderung von Grünland oder Forst zu Ackerland in einem Verlust von C_{org} im Boden mündet (Guo und Gifford, 2002; Don et al., 2011; Poeplau und Don, 2013). Auch das Management der Flächen oder die Art der Bodenbearbeitung wirken sich auf die Sequestrierung von OBS aus. So bewirkt eine konservative Bodenbearbeitung mit geringem Pflugeinsatz im Vergleich zur konventionellen Bodenbestellung eine Anreicherung größerer Mengen an OBS (Conant et al., 2001; Lal, 2004; Smith, 2004; Lal, 2015). Auch ein Fruchtwechsel verändert die Qualität der OBS und ihre Gehalte im Boden (Liu et al., 2006). Der Einfluss von Landnutzung bzw. der Bodenbearbeitung auf C_{org}-Vorräte ist nicht auf eine Skala begrenzt, so führt die Bearbeitung von Böden zu Effekten sowohl auf der Ebene von Aggregaten, Bodenprofilen als auch auf der Skala von Landschaften (Guo und Gifford, 2002; Yamashita et al., 2006; Poeplau et al., 2011; Lal, 2015; Ruf et al., 2018; Stumpf et al., 2018).

Aktuelle Erkenntnisse zeigen, dass für die Stabilisierung von organischen Verbindungen im Boden die Molekularstruktur der OBS weniger relevant ist, sondern dass C_{org} durch organo-mineralische Verbindungen geschützt wird (Lehmann und Kleber, 2015; Kleber et al., 2015; Kögel-Knabner und Rumpel, 2018). Die OBS wird zunehmend als ein Kontinuum von schrittweise zersetzten organischen Stoffen betrachtet (Lehmann und Kleber, 2015). Es wird

angenommen, dass OBS fortschreitend zersetzt wird und während dieses Prozesses der Ad- und Desorption an Mineraloberflächen unterliegt und bei der Bildung von Aggregaten beteiligt ist (Lehmann und Kleber, 2015).

In Abhängigkeit von Temperatur, Bodenfeuchte und physikochemischen Eigenschaften bewirken die chemische Rekalzitranz von OBS-Komponenten, die Okklusion in Aggregaten und vor allem die Bildung organo-mineralischer Komplexe die Stabilisierung der OBS im Boden (Lehmann und Kleber, 2015). Insbesondere auf der Skala von Bodenhorizonten, Bodenaggregaten und noch kleineren Maßstäben haben die physikochemischen Bodeneigenschaften einen relevanten Einfluss auf die C_{org}-Vorräte. Bodenorganismen wie z.B. Mikroorganismen können durch die genannten Einflussgrößen daran gehindert werden die OBS umzusetzen (von Lützow et al., 2006). Die mikrobielle Zersetzung der OBS führt nicht ausschließlich zur Minimierung der OBS Vorräte, da die Bildung von teils stabileren Zersetzungsprodukten zu einer Sequestrierung von OBS führen kann (Liang et al., 2017).

Die teils kleinräumige Variabilität der OBS wird durch räumlich gut aufgelöste Bodenuntersuchungen deutlich (Lehmann et al., 2008; Steffens et al., 2014; Jacobs et al., 2018; Vos et al., 2018). Infolge der Bodenentwicklung bilden sich vertikale groß- und kleinräumige Unterschiede im Vorkommen von OBS aus. Diese Unterschiede treten in Bodenprofilen vor allem zwischen Horizonten bzw. dem Ober- und Unterboden auf (Steffens et al., 2013, 2014; Angst et al., 2018). Pflanzenwurzeln oder Bodenorganismen können durch ihr Vorkommen in einem oder mehreren Horizonten durch Exsudate oder die Zersetzung von OBS zu großen Unterschieden in der Verteilung der OBS führen (Angst et al., 2016; Angst et al., 2018). Zwischen Aggregaten unterschiedlicher Größe treten qualitative und quantitative Unterschiede bei der Akkumulation von OBS auf. Aber auch zwischen gleichgroßen Aggregaten treten Unterschiede in der Verteilung von OBS auf, da die Zusammensetzung von Aggregaten sehr variabel ist (Lehmann et al., 2008; Totsche et al., 2018).

Für die Stabilisierung von OBS gelten neben der chemischen Rekalzitranz, die Okklusion in Aggregaten sowie die Bildung von organo-mineralischen Komplexen als bedeutsame Einflussgrößen (Mikutta et al., 2006; Kögel-Knabner et al., 2008b; von Lützow et al., 2008; Lehmann und Kleber, 2015). Die Prozesse der Stabilisierung der OBS erfolgen auch in Abhängigkeit von bodenbildenden Prozessen sowie von physikochemischen Eigenschaften wie dem pH oder Redoxverhältnissen (Kleber et al., 2015a; Lehmann und Kleber, 2015; Wiesmeier et al., 2019). Die Bedeutung bestimmter Mechanismen für die Stabilisierung der OBS ist belegt, allerdings werden OBS-Vorräte nicht durch ausschließlich einen Mechanismus gebildet, sondern durch ein Kollektiv von Mechanismen, die die OBS-Stabilisierung lenken (Lehmann und Kleber, 2015; Wiesmeier et al., 2019).

Um das Verständnis über Veränderungen im Kohlenstoff-Pool der Böden zu erweitern und die Folgen des fortschreitenden globalen Klima- und Landnutzungswandels abschätzen zu können, müssen die Prozesse infolge von Nutzungsänderungen und ihre Einflüsse auf die Dynamik der OBS weiter untersucht werden. Veränderungen der OBS-Gehalte sind in ihrer Dynamik allerdings in der Regel langsam, mitunter sind gerade bei schwächeren Einflussgrößen die absoluten Änderungen nur gering. So vergehen oft Zeiträume von mehreren Dekaden, ehe sich aufgrund einer Nutzungsänderung ein neues Fließgleichgewicht mit einem bestimmten C_{org}-Gehalt bzw. C_{org}-Vorrat einstellt (Schmidt et al., 2000; Poeplau et al., 2011). Eine verlässliche Bestimmung dieser Veränderungen ist folglich nur durch den langjährigen Betrieb von Dauerversuchsflächen und Bodenmonitoringflächen mit zeitlich und räumlich hoch aufgelösten Bodenuntersuchungen und dementsprechend der Analyse einer erhöhten Anzahl an Proben möglich (Schmidt et al., 2000; Saby et al., 2008; Poeplau et al., 2011; Arrouays et al., 2012). Aufgrund der Notwendigkeit, die Versuchsflächen über lange Zeiträume hinweg zu beobachten,

ist es zudem erforderlich, standardisierte und vergleichbare bzw. harmonisierbare Messmethoden zu nutzen, welche auch zukünftig noch in Kombination mit neuen Verfahren verwendet und ausgewertet werden können (Arrouays et al., 2012).

Zu den international verbreiteten Standardverfahren der chemischen Konzentrationsbestimmung von OBS-Gehalten gehören nasschemische Verfahren wie die Walkley-Black-Methode (in Deutschland als Lichterfeldermethode bekannt) oder die trockene Verbrennung bzw. Veraschung (engl.: *dry combustion*) (Carter und Gregorich, 2007; Blume et al., 2010). Die nasschemischen Methoden gelten jedoch aufgrund von mehrstufigen Analyseverfahren mit diversen Reaktionszeiten und der Verwendung von Chemikalien als besonders ressourcenintensiv. Zudem fallen bei der Walkley-Black-Methode gesundheits- und umweltgefährdende Chromate als Abfallprodukte der Analyse an. Zeit- und kostenintensiv ist aber auch die trockene Verbrennung, da sie eine gründliche Vorbereitung des Probematerials erfordert. Beide Verfahren sind zudem destruktiv. Das untersuchte Probematerial wird bei der Messung zerstört und kann anschließend nicht für weitere Analysen oder eine Archivierung genutzt werden. Dabei ist anzumerken, dass auch eine Archivierung von Böden nicht zwangsläufig gewährleistet, dass diese unverändert bleiben. Z.B. durch Oxidation können sich einige Bodeneigenschaften selbst bei geeigneter Lagerung über einen längeren Zeitraum verändern (Pancholy und Rie, 1972; Bartlett und James, 1980; Černohlávková et al., 2009).

Als vergleichsweise kostengünstige Alternative zu diesen Standardverfahren haben sich in den letzten zwei Jahrzehnten zunehmend spektroskopische Methoden zur Bestimmung von OBS-Konzentrationen etabliert (Viscarra Rossel et al., 2006a; Stenberg et al., 2010; Bellon-Maurel und McBratney, 2011; O'Rourke und Holden, 2011). Der Begriff Spektroskopie umfasst im Allgemeinen eine Gruppe von Verfahren, welche die spektrale Charakteristik eines Untersuchungsobjektes nutzt und diese anhand bestimmter Eigenschaften wie der Wellenlänge, Masse oder Energie analysiert. Dabei werden spezifische elektromagnetische Informationen gewonnen, die eine qualitative und quantitative Charakterisierung unterschiedlicher Matrizes wie Gase, Flüssigkeiten oder Feststoffe ermöglichen (Günzler und Gremlich, 2003). Für die Untersuchung der OBS-Gehalte von Böden werden am häufigsten spektroskopische Verfahren genutzt, welche Spektren im Bereich der sichtbaren Wellenlängen (Vis), des Nahen Infrarot (NIR) und des Mittleren Infrarot (MIR) aufzeichnen (Viscarra Rossel et al., 2011; Bellon-Maurel und McBratney, 2011).

Die Untersuchung von Böden mit VisNIR-MIR-Spektroskopie eröffnet neben der Gehaltsbestimmung der OBS ebenfalls die Möglichkeit, mit einer einzelnen Messung eine Vielzahl weiterer Bodeneigenschaften quantitativ sowie qualitativ zu erfassen (Viscarra Rossel et al., 2006a; Soriano-Disla et al., 2014). So können alle Bodenkomponenten, die mit der Strahlung des elektromagnetischen Spektrums interagieren (z.B. diverse Minerale, biochemische Verbindungen, biologische Organe und Gewebe) direkt qualitativ und quantitativ erfasst werden (Cécillon et al., 2009; Stenberg et al., 2010; Viscarra Rossel et al., 2011). Viele weitere Eigenschaften können indirekt über Regressionen zu den vorgenannten Komponenten bestimmt werden. Dies gilt insbesondere auch für die Bestimmung von Bodenbestandteilen, welche mit dem Vorkommen der OBS im Zusammenhang stehen (beispielsweise Nährstoffgehalte und mikrobielle Aktivität von Böden). Als weitere Vorteile der spektroskopischen Verfahren werden ihre zeitsparende Einsatzfähigkeit im Gelände und die Möglichkeit zur digitalen Archivierung der gewonnenen spektralen Information angesehen. Die digitale Archivierung ermöglicht weitere Analysen auch nicht konservierbarer Bodenbestandteile und -eigenschaften (z.B. Wassergehalte, pH-Werte) zu einem beliebigen, späteren Zeitpunkt. Zudem enthalten Spektren vielfältige Stoffinformationen, die möglicherweise zum Zeitpunkt der Datenaufnahme noch nicht relevant waren, aber bei einer späteren, wiederholten Spektrenauswertung erfasst werden können. Des Weiteren ist die VisNIR-MIR-Spektroskopie nicht destruktiv und wird im Vergleich

zu den chemischen Methoden als das kosteneffizientere und schnellere Verfahren dargestellt (O'Rourke und Holden, 2011; Nocita et al., 2015).

Neben der Spektroskopie ist die Thermogravimetrie ebenfalls ein Verfahren, das zu einer multiplen Bestimmung verschiedener Bodeneigenschaften (z.B. C_{org}, C_{anorg}, N, Ton) verwendet wird (Siewert, 2004). Die auf Massenverlust basierende Thermogravimetrie bietet weiterhin die Möglichkeit, die enthaltene OBS hinsichtlich ihrer thermischen Stabilität zu fraktionieren (Kučerík et al., 2018). Zusammenhänge zwischen thermolabilen C_{org}-Bestandteilen und labilen C_{org}-Fraktionen (z.B. C_{mic}, heißwasserlöslicher Kohlenstoff oder Respiration) oder zwischen thermostabilen C_{org}-Fraktion und OBS-stabilisierenden Bodenbestandteilen (Fe_d, Ton) zeigen auf, dass mittels Thermogravimetrie auch Ursachen der Stabilisierung von C_{org} in Böden untersucht werden können. Es ist zu prüfen, inwieweit die mittels Thermogravimetrie ermittelten labilen bzw. stabilen C_{org}-Fraktionen aus Spektren der VisNIR- bzw. MIR-Spektroskopie abgeleitet werden können. Damit könnten auch Aussagen über die Stabilisierung der OBS anhand von spektroskopischen Datensätzen getroffen werden. Ob solche Zusammenhänge bestehen und sich somit Aussagen zur Stabilität der OBS aus spektroskopischen Daten treffen lassen, wird in dieser Studie durch parallele Analysen von Bodenproben mittels Thermogravimetrie und Spektroskopie geprüft.

Ziel dieses Forschungsvorhabens ist es, die Eignung von spektroskopischen Methoden im Vergleich zu laboranalytischen Methoden zu testen. Dies betrifft die Sensitivität, Präzision, Praktikabilität, Kosten, Kalibration, Verlässlichkeit und den Informationsgehalt. Neben dem C_{org}-Gehalt sollen auch Bodenkenngrößen spektroskopisch bestimmt werden, die mit der Stabilisierung von C_{org} im Boden im Zusammenhang stehen. Die C_{org}-Vorratsbestimmung soll laboranalytisch und spektroskopisch durchgeführt werden, da dies bislang nur wenig berücksichtigt wurde. Nicht zuletzt soll durch parallele Analyse eines kleineren Kollektivs von Bodenproben durch Thermogravimetrie überprüft werden, inwieweit auch Fraktionen der OBS mit unterschiedlicher Stabilität bzw. Stabilisierung oder Sequestrierung in Böden erfasst werden können. Ein konkretes Anwendungsziel der Erkenntnisse dieser Studie soll die Überprüfung des möglichen Einsatzes spektroskopischer Verfahren auf Bodendauerbeobachtungsflächen (BDF) sein. Zu diesem Zweck soll untersucht werden, wie sich die Spektroskopie bei Studien mit einem hohen Probenaufkommen als kosteneffiziente Alternative eignet. Zur Beantwortung dieser Fragen wurde in vier Landschaftsräumen mit unterschiedlichem geologischen Ausgangsmaterial an 200 Standorten Messungen mit mobilen Spektrometern *on-site* durchgeführt und die Messungen an entnommenen Proben im Labor nach unterschiedlicher Probenvorbereitung (gesiebt und gemahlen) wiederholt. Nasschemische Analysen wurden ebenfalls an diesen 200 Proben durchgeführt; thermogravimetrische Analysen wurden an einem Teilprobensatz von 100 Proben durchgeführt. Flächenheterogenität ist eine Herausforderung für die Skalierung von Ergebnissen auf Feld- oder Landschaftsskala. Die Erfassung von heterogenen Flächen erweist sich infolge eines hohen Probenaufkommens als kostenintensiv. Effiziente, schnelle und preiswerte Verfahren weisen das Potential auf, heterogene Flächen besser darstellen zu können. Mit dem Ziel, die spektroskopischen Methoden hinsichtlich ihrer Eignung zur präzisen Darstellung der Flächenheterogenität zu testen, wurden drei Ackerflächen anhand von jeweils 35 Proben untersucht. Des Weiteren war zu klären, wie viele Proben für eine Kalibration notwendig sind, um für eine Fläche zuverlässige Werte mittels spektrometrischer Verfahren zu generieren.

2 Literaturstudie: Anwendung spektroskopischer Feld- und Labor-Verfahren zur Bestimmung der C_{org}-Gehalte und -Vorräte sowie der C_{org}-Stabilisierung in Böden

2.1 Allgemeine Bedeutung der organischen Substanz im Boden

Der organischen Bodensubstanz (OBS) kommen zwei ökologische Schlüsselrollen zu. Zum einen ist sie von entscheidender Bedeutung für fundamentale Ökosystemleistungen von Böden. Dabei sind zu nennen: Nährstoffversorgung, Retention von Schadstoffen, Bodenstruktur und die damit verbundene Gefügestabilität sowie Wasser- und Lufthaushalt und der Boden als Habitat für Organismen. Nicht zuletzt sei die dunkle (braune bis schwarze) Färbung der OBS erwähnt, die sowohl für den Temperaturhaushalt als auch für die in dieser Studie untersuchten spektroskopischen Eigenschaften der OBS von wesentlicher Bedeutung ist. Zum anderen stellt die OBS aufgrund ihres Kohlenstoffgehaltes den größten terrestrischen Speicher von Kohlenstoff dar, welcher je nach Modell zwischen 510 bis 3040 Gt/Pg-C umfasst (Schimel, 1995; Todd-Brown et al., 2013; Hararuk et al., 2015). So sind etwa 80% der terrestrischen organischen Kohlenstoffvorräte in Böden gebunden.

Der Eintrag von Kohlenstoff bzw. organischen Substanzen in die Böden erfolgt überwiegend durch Vegetation (Streu und Wurzelexsudate), aber auch durch Ausscheidungen und Nekromasse tierischen Ursprungs (Plaza und Senesi, 2009; Torn et al., 2009; Amelung et al., 2018). Nachfolgend werden diese Biomoleküle umgebaut, neue Verbindungen aufgebaut und letztlich abgebaut, sodass sich die OBS als ein Gemenge unterschiedlichster Verbindungen und ein Kontinuum von den ursprünglichen Biomolekülen und Geweben über Produkte unterschiedlichsten Transformationsgrades bis hin zu den Endprodukten der Mineralisation präsentiert (Lehmann und Kleber, 2015). Die OBS besteht somit aus allen in und auf dem Mineralboden befindlichen organischen Molekülen und deren Umwandlungsprodukten (Amelung et al., 2018). Neben den genannten pflanzlichen und tierischen Resten, die auch als organische Dünger (Pflanzenreste als Gründünger sowie Wirtschaftsdünger wie Kompost, Klärschlamm, Gülle) dem Boden gezielt zugegeben werden können, gelten auch synthetische organische Stoffe (z.B. Pestizide oder andere chemisch synthetische Verbindungen) als Komponenten der OBS; spätestens dann, wenn sie als gebundene Rückstände Teil größerer Molekülstrukturen geworden sind (Kubicki und Apitz, 1999; Ahmed et al., 2015).

Nicht zuletzt entsteht durch unvollständige Verbrennung oder Pyrolyse von organischer Substanz eine große Anzahl an komplexen, hochkondensierten aromatischen Verbindungen, welche als kohleartige organische Substanz oder als Black Carbon (BC) bezeichnet werden (Schmidt und Noack, 2000; Masiello, 2004; von Lützow et al., 2006; Shrestha et al., 2010). Die Spannweite dieser Substanzen reicht von Rußpartikeln bis hin zu nur teilweise verkohltem Material, wie z.B. verkohlten Holzresten (Masiello, 2004). Aufgrund der dominanten aromatischen Strukturbestandteile und hoher chemischer Rekalzitranz gilt BC als eine Senke für Kohlenstoff in Böden (Shrestha et al., 2010). Untersuchungen von Böden aus Dauerversuchs-standorten (Halle, Bad Lauchstädt und Rotthalmünster) ergaben, dass 2,7-13,2 % des C_{org} aus BC bestehen (Brodowski et al., 2007). An den Standorten Halle und Bad Lauchstädt sind 2/3 des BC fossilen Ursprungs. Für Schwarzerden in Zentraleuropa identifizierten Schmidt et al. (2002) einen BC-Anteil von 15-35 % des gesamten C_{org}. Für Ackerböden wurden BC-Anteile von 10-35 % am gesamten C_{org} nachgewiesen (Skjemstadt et al., 2002), wohingegen die BC-Anteile am gesamten C_{org} in Prärieböden bei 4-18 % lagen (Glaser und Amelung, 2003).

Entsprechend der großen Bandbreite an Ausgangsstoffen, aus denen OBS gebildet werden kann, ist die molekulare Zusammensetzung der OBS sehr heterogen. Sie variiert mit den Ausgangs-

materialien und deren Zusammensetzung sowie der Menge und Aufbringungshäufigkeit der Einträge. Außerdem verändert sich die OBS mit dem Stadium der Umwandlung, was von den im Boden auftretenden biotischen Umwandlungsprozessen und deren Geschwindigkeit abhängt, die ihrerseits durch die Bodeneigenschaften beeinflusst werden (von Lützow et al., 2006; Amelung et al., 2018; Kögel-Knabner und Rumpel, 2018). Die als Huminstoffe bezeichneten Umwandlungsprodukte organischer Substanzen in Böden können als supramolekulare Verbindungen von Monomeren bis zu Makromolekülen und als Kontinuum von Biomolekülen bis hin zu stark transformierten oder kohleartigen Verbindungen mit polymerartigen Eigenschaften aufgefasst werden (Senesi et al., 2009; Schaumann und Thiele-Bruhn, 2011). Am Ende aller biologischen Umwandlungsprozesse steht die Mineralisation, wodurch der Kohlenstoff über die Bodenatmung und im Wesentlichen durch mikrobielle Oxidationsprozesse in Form von CO_2 als Endprodukt in die Atmosphäre zurückgelangt. Deutlich nachrangig und auf nur wenige, stark reduktive Standorte beschränkt ist die mikrobielle Reduktion zu CH_4.

Bestandteile der OBS, die nicht unmittelbar einer vollständigen Mineralisierung unterliegen, können langfristig im Boden gebunden werden. Dabei wird die OBS bzw. der darin enthaltene Kohlenstoff durch biologische, chemische oder physikalische Stabilisierung vor einem mikrobiellen Abbau geschützt (von Lützow et al., 2006; Kögel-Knabner et al., 2008a und b; Han et al., 2016; Singh et al., 2018). Diese Stabilisierungen erfolgen insbesondere durch Interaktionen von OBS mit Mineraloberflächen vor allem der Tonfraktion von Böden (Fe-, Al-, Mn-Oxide, Phyllosilikate) und mit Metallionen (von Lützow et al., 2006). Außerdem kann die räumliche Zugänglichkeit von OBS für Destruenten durch Okklusion in Aggregaten oder Konkretionen, Interkalation in Tonmineralzwischenschichten und Verkapselung sowie aufgrund starker Hydrophobie erschwert werden (von Lützow et al., 2006). Die räumlich eingeschlossene organische Substanz wird allgemein als physikalisch geschützte OBS aufgefasst. Das eingeschlossene Material umfasst primäre Biomoleküle, wie auch bereits stark transformierte Komponenten. Unabhängig von der chemischen Zusammensetzung werden die Verbindungen durch den Einschluss für Mikroorganismen unzugänglich (Reichel et al., 2014; Singh et al., 2018; Liang et al., 2019).

Als heterogenes Stoffgemenge ist die OBS bzw. sind ihre unterschiedlichen Bestandteile differenzierbar anhand der Verweildauer im Boden, bis sie schließlich umgesetzt werden. Die OBS wird oft unterteilt in aktive, intermediäre und passive Fraktionen. Die Verweildauer der aktiven Fraktion liegt zwischen einem bis zehn Jahren während die OBS der stabilen bzw. „passiven“ Fraktion für mehr als 100 Jahre im Boden verbleibt. In der intermediären Fraktion verweilt die OBS 10 – 100 Jahre im Boden (Sollins et al., 1996; von Lützow et al., 2006).

Eine durch angepasstes Bodenmanagement optimierte Sequestrierung von Kohlenstoff im Boden kann effektiv zur Eindämmung des Klimawandels beitragen (Lal, 2004). Management-maßnahmen sind z.B. die Konversion von Acker zu Grünland, reduzierte mechanische Boden-bearbeitung, Einführung von mehrjährigen Nutzpflanzen oder Anpassung der Fruchtfolge. Durch gegenteilige Maßnahmen wie z.B. intensives Pflügen oder die Konversion von natürlichen zu ackerbaulichen Ökosystemen werden die Böden verstärkt Kohlenstoff emittieren (Lal, 2007).

2.2 Randbedingungen der Sequestrierung organischer Bodensubstanz

Entscheidend für die Menge an sequestrierter OBS ist das Fließgleichgewicht zwischen Eintrag und Austrag von Kohlenstoff bzw. OBS im Boden, d.h. die Versorgung des Bodens mit Biomasse einerseits und die Zersetzung des zugeführten organischen Materials im Boden andererseits (Singh et al., 2018). Zudem wird die Sequestrierung der OBS bzw. die Lage des Fließgleichgewichtes durch den Bodenkörper und seine Eigenschaften, die Umweltfaktoren sowie der Bewirtschaftungsweise geprägt (Singh et al., 2018).

Als wichtigste Bodeneigenschaft für die Sequestrierung gilt die Korngrößenzusammensetzung (Textur, Bodenart). So ist die Mineralisation von Kohlenstoff und Stickstoff in grobkörnigen Texturen größer als in feinkörnigen Texturen (Hassink, 1992); feinkörnige Bodenarten weisen ein größeres Potential zum physikalischen Schutz von OBS vor mikrobieller Zersetzung auf (Hassink, 1995). Dies basiert auf der chemischen Adsorption der OBS an den Oberflächen der Tonminerale sowie der physikalischen Okklusion innerhalb von Mikroaggregaten (Sissoko und Kokoasse, 2010) **(Kapitel 2.3 und 2.4)**. Die Struktur des Bodens und der Gehalt von OBS sind eng miteinander verbunden. Die OBS verknüpft Minerale im Boden und ist somit an der Bildung von Aggregaten beteiligt. Die Aggregate wiederum bieten der eingeschlossenen OBS Schutz vor Zersetzung (Tisdall und Oades, 1982; Elliott, 1986; Gupta und Germida, 1988). Die Bedeutung der Textur für die Stabilisierung der OBS nimmt mit zunehmender Bodentiefe weiter zu, wohingegen der Einfluss klimatischer Faktoren oder der Nutzungsart zurücktritt (Fontaine et al., 2007; Albaladejo et al., 2013).

Den Boden beeinflussende klimatische Umweltfaktoren sind die Temperatur, die Feuchte und die Belüftung. Aufgrund ihrer wichtigen Rolle für die Biomasseproduktion und biologische Aktivität im Boden sind diese Faktoren von ebenso großer Bedeutung für die Stabilisierung der OBS. So wird bei zunehmender Temperatur die Zersetzung von OBS ansteigen, sofern ein ausreichendes Feuchteniveau vorliegt (Wynn et al., 2006). Demzufolge tendieren Böden in kalten Klimazonen, im Vergleich zu Böden in warmen Klimazonen, zu höheren Gehalten an OBS (Lal, 2007). Böden in humiden Klimaregionen sind aufgrund der größeren Biomasseproduktion häufig reicher an OBS als Böden in trockenen Klimaten (Lal, 2007). Dagegen sind die mikrobiellen Abbauaktivitäten typischerweise in Böden trockener Klimate niedriger, während sie in Böden feuchter (gemäßigter) Klimazonen höher sind, sofern eine optimale Bodenbelüftung gegeben ist (Moyano et al., 2013). Auch Schwankungen der Bodenfeuchte können, vor allem in kalten und gemäßigten Klimazonen, bedeutsame Effekte auf die OBS-Sequestrierung haben (Lamparter et al., 2009).

Nicht zuletzt hat die Landnutzung Einfluss darauf, ob ein Boden als Quelle oder Senke für Kohlenstoff dient (Lal, 2015). Die Reduzierung der Bewirtschaftungsintensität sowie ein kontrolliertes Pflügen oder besser noch eine vollständig pfluglose Bodenbearbeitung führen zu einer Verringerung der Bodenatmung und in Folge dessen zu einer Erhöhung der Sequestrierung und Verweilzeit von OBS (Paustian et al., 2000; Chivenge et al., 2007). Die Kultivierung führt infolge der Bodenbearbeitung zur Störung der Aggregatstruktur und somit zur Zunahme der mikrobiell verfügbaren OBS (Han et al., 2016; Singh et al., 2018). Untersuchungen von Six et al. (2000) und Lopez-Bellio et al. (2017) zeigten, dass die landwirtschaftliche Bewirtschaftung von Böden zur Umwandlung von OBS-reichen Makroaggregaten zu relativ OBS-armen Mikroaggregaten führt. Pflügen führt meist zu einer Verringerung der OBS durch das Aufbrechen von Aggregaten und damit zur Freisetzung bzw. Erhöhung der Zugänglichkeit von OBS für mikrobielle Abbauprozesse und infolgedessen zu einer erhöhten Mineralisation von OBS sowie Auswaschung gelöster OBS (Rhoton und Tyler, 1990). Außerdem verstärkt die Pflugwirtschaft in hängigem Gelände die Erosion OBS-haltiger Oberböden insbesondere durch Wasser aber auch durch Wind. Eine pfluglose bzw. reduzierte

Bodenbearbeitung ist für Aggregate nicht oder zumindest weniger destruktiv und hat eine bessere Stabilisierung von OBS im Boden zur Folge als die konventionelle Pflugbewirtschaftung (Follett, 2001; Devine et al., 2014).

Verluste und Gewinne von OBS in Böden sind stark beeinflusst durch die Ernteintervalle, die Bodenbearbeitungstechnik (s.o.), Mineraldünger- und Wirtschaftsdüngerapplikation sowie die Kultivierung von mehrjährigen Fruchtpflanzen und Grünland (Singh et al., 2018). Landwirtschaftliche Praktiken wie intensives Pflügen, Abholzung, das Abbrennen oder Entfernen von Streuresten führen zu einer Verringerung von OBS in Böden (Lal 2002a).

2.3 Stabilisierung organischer Bodensubstanz durch Interaktion mit der Mineralphase

Die Zusammensetzung der OBS sowie die mikrobielle Gemeinschaft im Boden haben einen großen Einfluss auf die Beständigkeit der organischen Verbindungen im Boden. Doch neben den genannten Einflussfaktoren bildet auch die Mineralphase jedes Bodens eine wichtige Einflussgröße für den langfristigen Verbleib von organischer Substanz im Bodenkörper. Die Stabilisierung von C_{org} ist für jedes Ökosystem und jeden Bodenhorizont individuell. In unterschiedlichen Anteilen wirken mehrere Mechanismen simultan für die Stabilisierung der OBS (Singh et al., 2018).

Die drei Hauptmechanismen der Stabilisierung von OBS sind wie bereits genannt die biologische, physikalische und chemische Stabilisierung (von Lützow et al., 2006; Han et al., 2016; Singh et al., 2018; Kögel-Knabner und Rumpel, 2018).

Unter **biologischer Stabilisierung** bzw. biochemischen Schutz von OBS werden die molekularen Strukturen und Eigenschaften verstanden, die zu einer schlechten Abbaubarkeit (Rekalzitranz) von Verbindungen führen. So ist für natürliche wie auch synthetische organische Verbindungen bekannt, dass verzweigte Moleküle schwerer abgebaut werden als lineare, aromatische schlechter als aliphatische, Polymere schlechter als Monomere etc. (Mackay und Bietling, 2000). Ein sequentieller Abbau bzw. unterschiedlich langer Verbleib im Boden von Substanzen unterschiedlicher Rekalzitranz ist die Folge (Alexander, 1975). Beispiele für rekalzitrante natürliche Verbindungen sind Lignin, Cutin, Lipide und Wachse (Derenne und Largeau, 2001). Während des initialen Abbaus der organischen Substanz von Pflanzenbestandteilen, werden diese Verbindungen selektiv vor einem raschen Abbau geschützt (Kalbitz et al., 2003a, 2003b). Bestandteile wie Monosaccharide werden im Boden dagegen schneller abgebaut als Lignin, Wachse oder Phenole (Minderman, 1968). Polysaccharide sind im Vergleich zu Monosacchariden resistenter gegenüber Abbau und weisen, auch im Vergleich zu Lignin, größere Verweilzeiten in Böden auf (Kiem und Kögel-Knabner, 2003). Da viele weitere Mechanismen einen Anteil an der Stabilisierung von OBS haben, ist der Beitrag der biologischen Stabilisierung nur schwer auszudrücken. Die Rekalzitranz alleine kann die Sequestrierung von OBS jedoch nicht erklären. So ist Lignin deutlich besser abbaubar als viele andere OBS-Komponenten (Mikutta et al., 2006) und selbst pyrogene Kohlenstoffverbindungen werden, ohne Schutz durch weitere Mechanismen (s.u.), rascher umgesetzt als erwartet (Hammes et al., 2008). Eine zunehmende Anzahl an Studien belegen, dass für die Entwicklung und Bildung von OBS die mikrobielle Biomasse (Miltner et al., 2012; Ludwig et al., 2015a), mikrobielle Produkte (Miltner et al., 2009; Cotrufo et al., 2013) und die biologische Zugänglichkeit (Bioverfügbarkeit) der organischen Substanz von großer Bedeutung sind (Dungait et al., 2012; Liang et al., 2019).

Unter der **physikalischen Stabilisierung** ist der Schutz durch physische Barrieren zwischen den Destruenten und der organischen Substanz gemeint (Singh et al., 2018). Die räumliche Bioverfügbarkeit der organischen Substanzen im Boden ist entscheidend für den Abbau bzw. Umbau durch Mikroorganismen (Singh et al., 2018). Ein Einschluss organischer Substanz in Aggregaten trägt effektiv zum Schutz der OBS vor Abbau und deren längerfristiger Sequestrierung im Boden bei. Während die Abundanz von Mikroorganismen auf den Oberflächen von Bodenaggregaten wesentlich größer ist als im Aggregatinneren (Jansinska et al., 2006; Reichel et al., 2014) sind die Gehalte an OBS im Inneren von Aggregaten signifikant höher (Golchin et al., 1994; Tan et al., 2017). Dies beruht auf der besseren Luft- und Wasserversorgung an den an das Bodenporensystem angeschlossenen Aggregatoberflächen; steile Gradienten von Parametern wie Redoxpotential und pH-Wert sind vom Aggregatrand in das Innere festzustellen (Mummey und Stahl, 2004; Mummey et al., 2006). Dies spiegelt sich in veränderten mikrobiellen Gemeinschaften und verminderten Aktivitäten, einschließlich OBS-Abbau wider (Reichel et al.,

2014; Liang et al., 2019). Dementsprechend wurde in verschiedenen Studien eine erhöhte Akkumulation von OBS infolge einer zunehmenden Aggregierung von Böden belegt (Six et al., 1998; Six et al., 2000). Ebenso wird OBS in Konkretionen stabil eingeschlossen. Dies gilt für Eisen- und Mangankonkretionen, die jedoch nur in redoximorphen Böden von Bedeutung sind (Rennert et al., 2014), wie auch für Kalkkonkretionen, die z.B. in Schwarzerden auftreten (Mikhailova et al., 2006).

Die **chemische Stabilisierung** der OBS basiert auf chemischen oder physikochemischen Bindungen mit Oberflächen der Bodenminerale (Singh et al., 2018). Die Bildung von organo-mineralischen Komplexen, oder korrekter gesagt von organo-mineralischen Assoziationen, stellt einen zentralen Prozess im Kohlenstoffkreislauf dar, da organische Substanz auf diesem Wege am effektivsten vor einer mikrobiellen Zersetzung geschützt wird (Singh et al., 2018). Die lange geltende Annahme der vorrangigen Stabilisierung von OBS durch chemische Rekalzitranz wurde weitgehend verworfen. Stattdessen wird angenommen, dass die Interaktion mit der Mineralphase und der Schutz durch Aggregierung die hauptsächlichen Mechanismen zur Stabilisierung von OBS sind (Marschner et al., 2008; Kögel-Knabner et al., 2008a und b; Kögel-Knabner und Rumpel, 2018). Untersuchungen von Marschner et al. (2008) zeigten, dass nicht die chemische Widerstandsfähigkeit von organischen Molekülen entscheidend für die Stabilisierung gegenüber mikrobiellem Abbau ist.

Die chemische Stabilisierung der OBS erfolgt vor allem durch Tonminerale sowie pedogene Oxide, das heißt Eisen- und Aluminiumoxide (von Lützow et al., 2006; Wagai et al., 2007; Singh et al., 2018). Organo-mineralische Verbindungen basieren unter anderem auf molekularen Interaktionen zwischen funktionellen Gruppen der Mineralphase und der OBS (von Lützow et al., 2006; Kleber et al., 2007). Nach Kleber et al. (2007) sind amphiphile OBS-Bestandteile durch hydrophobe Interaktionen in der Lage sich an OBS zu binden, welche bereits mit Mineraloberflächen verbunden ist. Insbesondere amorphe und schwach kristalline Mineralbestandteile wie Eisenoxide (einschließlich der Eisenhydroxide und -oxyhydroxide) haben eine wichtige Rolle bei der Sorption und Stabilisierung von organischem Kohlenstoff im Boden (Kaiser und Guggenberger; 2003). Nach einer Studie von Tombácz et al. (2004) adsorbieren Eisenoxide (z.B. Hämatit und Magnetit) mehr gelösten organischen Kohlenstoff (engl. Dissolved organic carbon, DOC) als phyllosilikatische Tonminerale wie z.B. Kaolinit und Montmorillonit. Eine Zunahme von dithionit-extrahierbarem Eisen (Fe_d) oder oxalat-extrahierbarem Aluminium im Boden führt zu einer zunehmenden Sorption von DOC, wohingegen das Entfernen von Sesquioxiden aus Bodenproben den gegenteiligen Effekt bewirkt (Kaiser und Guggenberger, 2000; Singh et al. 2017). Gleichzeitig führt eine zunehmende Retention organischer Substanz zu einer Belegung von Mineraloberflächen, die durch eine Abnahme der spezifischen Oberfläche und der Mikroporenräume von Tonmineralen und pedogenen Oxiden nachzuweisen ist (Singh et al. 2017; Kaiser et al., 2007; Kaiser und Guggenberger, 2007). Nicht zuletzt hängt die Stabilisierung der OBS durch Bindung an Bodenminerale noch von weiteren Einflussfaktoren wie dem pH-Wert ab (Gu et al., 1994; Meier et al., 1999; Singh et al., 2018), sodass auch gegenteilige Ergebnisse bezüglich der Vorzüglichkeit von pedogenen Oxiden gegenüber Tonmineralen bei der Sorption der OBS gefunden wurden (Saidy et al., 2012).

2.4 Mechanismen der Interaktionen

Durch Interaktionen mit Mineraloberflächen und Metallionen erfolgt eine Stabilisierung der OBS (von Lützow et al., 2006). Die Bildung von organo-mineralischen Assoziationen, wie den Ton-Humus-Komplexen ist beispielhaft für physikalisch-chemische Mechanismen zur Stabilisierung von OBS. Die Bindung von OBS und permanent geladenen Phyllosilikaten oder den funktionellen Hydroxylgruppen von Fe- und Al-Oxiden bzw. –hydroxiden kann durch Prozesse wie Kationenaustausch, polyvalente Kationenbrücken, Komplexbildung, Interkalation, Ligandenaustausch an Silanolgruppen oder durch protonierte OH-Gruppen sowie über schwache elektrostatische (van der Waals-Kräfte, Wasserstoffbrückenbindungen) oder hydrophobe Wechselwirkungen (π-π-Ladungstransfer) erfolgen (von Lützow et al., 2006; Han et al., 2016; Singh et al., 2018). Letztere spielen insbesondere in Gegenwart neutraler Mineraloberflächen eine Rolle.

Die unterschiedlichen Bindungsmechanismen weisen unterschiedliche Bindungsstärken auf. Besonders stark und nur schwer reversibel sind kovalente Bindungen, die in erheblichem Maß zur Bildung organo-mineralischer Assoziationen beitragen (von Lützow et al., 2006; Kleber et al., 2007) und zu einem sehr effektiven Schutz der OBS vor mikrobieller Zersetzung führen (Mikutta et al., 2007). Die Ausbildung kovalenter Bindungen erfolgt unter anderem durch Ligandenaustausch (Mikutta et al., 2007) und insbesondere zwischen einfach koordinierten Hydroxylgruppen der Mineraloberflächen und den Carboxyl- sowie den Phenol-OH-Gruppen der organischen Moleküle (von Lützow et al., 2006; Han et al., 2016; Singh et al., 2018). So entstehen z.B. Fe-O-C Bindungen (Gu et al., 1994). Mit abnehmendem pH-Wert nimmt die Stabilisierung durch Ligandenaustausch zu; das Maximum der Sorption liegt dabei zwischen pH 4,3 und 4,7 (Gu et al., 1994). Somit tritt der Ligandenaustausch als Mechanismus für eine C_{org}-Stabilisierung verstärkt in sauren Böden auf.

Ionenbindungen zwischen Mineraloberfläche und organischem Molekül treten infolge von Kationenaustausch auf. Dabei ersetzen positiv geladene organische Molekülkationen anorganische Kationen (Wang und Lee, 1993). Die Dichte der positiven Ladungen ist von den Eigenschaften des organischen Moleküls sowie deren Dissoziation unter dem Einfluss des Boden-pH abhängig (Singh et al., 2018).

Jedoch weisen Tonminerale typischerweise negativ geladene Mineraloberflächen auf und auch pedogene Oxide sind über weite (und für landwirtschaftliche Böden typische) pH-Bereiche negativ geladen. Infolgedessen werden durch Dissoziation von Carboxyl-Säuregruppen ebenfalls negativ geladene, organische Anionen abgestoßen. Diese Abstoßung kann jedoch überwunden werden, indem durch im Boden vorhandene polyvalente Kationen Kationenbrücken gebildet werden (Singh et al., 2018). Böden im alkalischen oder neutralen pH-Wertebereich sind dominiert durch Ca^{2+} und Mg^{2+} während in sauren Böden die Hydroxypolykationen von Fe^{3+} und Al^{3+} dominieren (Benton Jones Jr., 2010; Singh et al., 2018; Amelung et al., 2018). Die positiv geladenen Kationen adsorbieren an der negativ geladenen Mineraloberfläche und ermöglichen so die Adsorption der negativ geladenen organischen Moleküle; es bilden sich Kationenbrücken (Sposito 1999; von Lützow et al., 2006; Sutton und Sposito, 2006; Yang et al., 2017). Kationenbrücken stellen deshalb einen wichtigen Bindungsmechanismus für die Stabilisierung von OBS in vielen Böden dar (Arnarson und Keil, 2000; Mikutta et al., 2007; Yang et al., 2016, 2017). Außerdem können Kationenbrückenbindungen zu Interaktionen von aromatischen π-Elektronensystemen organischer Liganden mit geladenen Siloxanoberflächen von Schichtsilikaten beitragen (Keiluweit und Kleber, 2009), die Bindungsstärke ist jedoch schwächer als durch Ligandenaustausch.

Eine Bindung zwischen Mineral und organischem Molekül kann auch an den inneren Oberflächen der Zwischenschichten von Dreischichttonmineralen erfolgen; diese Bindungsart wird als Interkalation bezeichnet (Lagaly et al., 2013; Sarkar et al., 2013). Weitere Bindungs-

mechanismen von organischer Substanz zur Boden-Mineralphase umfassen die (schwachen) elektrostatischen Wechselwirkungen wie van der Waals Kräfte und Wasserstoffbrücken-bindungen sowie hydrophobe Effekte (Singh et al., 2018). Wasserstoffbrückenbindungen spielen unter anderem bei der Bindung polarer organischer Anionen mit der Hydratationshülle von Metallen eine Rolle und sind ebenfalls ein wesentlicher Mechanismus zur Adsorption von OBS im Boden (Sutton und Sposito, 2006).

Der Abbau der OBS durch Mikroorganismen wird durch die genannte Bindung an Minerale gehemmt, da adsorbierte Moleküle für Mikroorganismen deutlich schlechter verfügbar sind (Chenu und Stotzky, 2002; Quideau et al., 2001; Ludwig et al, 2003; von Lützow et al., 2006). Dies belegen z.B. deutlich höhere ^{14}C-Alter bzw. längere Umsetzungszeiten der OBS in Feinschluff- und Tonfraktionen (Wattel-Koekkoek 2001, 2003). Die Adsorption von Makromolekülen gilt als nicht-reversibel und infolge einer Konformationsänderung werden Makromoleküle auch für extrazelluläre Enzyme unzugänglich (Chenu und Stotzky, 2002). Gleichzeitig können auch die Enzyme selber an Tonmineralen sorbiert werden, was deren Mobilität hemmt und Aktivität herabsetzt und ebenfalls zum Schutz der OBS vor Abbau beiträgt (Demaneche et al, 2001). Neben der Stabilisierung durch Tonminerale erfolgt diese auch an Oxiden (z.B. Eisen-, Aluminium- und Manganoxide). Außerdem weist neben den Mineralen der Tonfraktion auch der Feinschluff ein, wenn auch deutlich geringeres, Potential zur Stabilisierung von organischem Kohlenstoff auf. Demzufolge steht die Stabilisierung von C_{org} und N in Böden in Abhängigkeit zur Bodentextur, insbesondere zum Tongehalt. So korrelieren die Gehalte von Ton häufig mit den C_{org}-Gehalten von Böden (Wattel-Koekkoek et al, 2001;von Lützow et al., 2007). Die Abhängigkeit zum Tongehalt wird durch den Tonmineraltyp (bzw. die Mineralzusammensetzung) modifiziert. Die Adsorption von OBS an die in Böden dominierenden Mineralgruppen folgt generell der Reihung: Oxide bzw. Hydroxide > Dreischicht-Tonminerale > Zweischicht-Tonminerale (Singh et al., 2018). Diese Rangfolge wird maßgeblich durch die spezifische Oberfläche und die Kationenaustauschkapazität der verschiedenen Minerale bestimmt (Singh et al., 2018).

2.5 C_{org}-Vorräte im Boden

Die **C_{org}-Vorräte landwirtschaftlich genutzter Böden** in ganz Deutschland betragen über 1 m Bodentiefe im Mittel 128 t ha^{-1} (Jacobs et al., 2018); unter Dauergrünland liegen sie im Mittel bei 200 t ha^{-1}, bei Ackernutzung bei 101 t ha^{-1}. Die Bodenzustandserhebung in deutschen Wäldern ergab einen mittleren C_{org}-Vorrat von 119 t ha^{-1} für mineralische Waldböden inklusive der humosen Auflage, während der mittlere Vorrat des Mineralbodens ohne Berücksichtigung der humosen Auflage bei rund 100 t ha^{-1} liegt (Wellbrock et al., 2016; Jacobs et al., 2018). Übereinstimmend fanden Wiesmeier et al. (2012) in einer Studie zu den Böden in Bayern die höchsten C_{org}-Vorräte mit 118 t ha^{-1} in Grünlandböden, gefolgt von den C_{org}-Vorräten in Waldböden (98 t ha^{-1}) und denen in Ackerböden (90 t ha^{-1}). Dabei variieren die C_{org}-Vorräte standortabhängig über einen weiten Bereich von weniger als 30 t ha^{-1} C_{org} im ersten Meter flachgründiger und sandiger Böden bis über 500 t ha^{-1} C_{org} in Moor- und moorähnlichen Böden (Jacobs et al., 2018). Die in beiden Studien nur geringfügig höheren C_{org}-Vorräte in Waldböden im Vergleich zu Ackerböden sind insbesondere auf die größere Tiefgründigkeit der landwirtschaftlichen Böden (Wiesmeier et al., 2012) und den in der Studie von Jacobs et al. (2018) höheren Anteil an stark hydromorphen Ackerböden mit sehr hohen C_{org}-Vorräten zurückzuführen. Nicht zuletzt auch aufgrund des hohen Flächenanteils, den landwirtschaftliche Böden in Deutschland einnehmen, sind sie die bedeutendsten terrestrischen C_{org}-Speicher (Sauer et al., 2013, Jacobs et al., 2018). Zu beachten ist, dass publizierte Werte zu C_{org}-Vorräten oft sehr stark von der (unterschiedlichen) Beprobungstiefe abhängen (Wiesmeier et al., 2012). Inzwischen allgemein anerkannt ist die Tatsache, dass eine C_{org}-Akkumulation nicht nur in Oberbodenhorizonten (A-Horizont), sondern auch in Unterbodenhorizonten erfolgt. Wiesmeier et al. (2012) fanden, insbesondere bei feuchten, kohlenstoffreichen Gleyen deutliche Akkumulationen von C_{org} in Unterboden-Horizonten von Grünlandböden. Dadurch zeigt sich gleichzeitig die Bedeutung des Bodentyps für die C_{org}-Vorräte. So belegen diese Ergebnisse, dass es zur Bestimmung von C_{org}-Vorräten notwendig ist, das Bodenprofil mit seinen unterschiedlichen Bodenhorizonten wie auch den Bodentyp mit seinen unterschiedlichen Standorteigenschaften zu erfassen (Wiesmeier et al., 2012).

Die **Nutzung beeinflusst**, wie aufgezeigt, die C_{org}-Vorräte von Böden (Franzluebbers et al., 2000; Conant et al., 2001; Poeplau und Don, 2013). Ein angepasstes Bodenmanagement kann sogar gegenläufige Einflüsse anderer Faktoren, wie z.B. des Klimas, ausgleichen und zu einer Zunahme der C_{org}-Vorräte führen (Conant et al., 2001;Guo und Gifford, 2002). So können Grünlandstandorte mehr C_{org} und N binden als dies auf Ackerstandorten selbst bei konservativer Bodenbearbeitung möglich ist (Franzluebbers et al., 2000). Langfristig haben Böden auf Grünlandstandorten nach Franzluebbers et al. (2000) das Potential die gleiche Menge an C_{org} zu speichern wie Böden an Forststandorten. Über die generelle Nutzung hinaus werden C_{org}-Vorräte auch durch die spezifische Bewirtschaftung beeinflusst. So sind größere C_{org}-Vorräte bei Dauergrünland unter Weidenutzung als bei der Nutzung als Heuwiese festzustellen (Franzluebbers et al., 2000). Ein durch Bewirtschaftungsmaßnahmen gesteigerter Vegetationsaufwuchs, wie z.B. auch die Aussaat von Gräsern und Leguminosen, führt nicht nur zu einem höheren C_{org}-Vorrat im Oberboden, sondern durch die ebenfalls erhöhte Biomasseproduktion im Unterboden auch zu einem größeren C_{org}-Vorrat im Unterboden (Conant et al., 2001). Düngung bewirkt eine Zunahme der ober- und unterirdischen Produktion und trägt so zu einer Steigerung der C_{org}-Gehalte bei (Conant et al., 2001). Zudem beeinflussen Bewirtschaftungsmaßnahmen wie z.B. Pflügen, Drainage, Beweiden und Gülleapplikation die Sequestrierung von C_{org} in Grünland- wie auch Ackerökosystemen unter gemäßigten Klimabedingungen erheblich (Rees et al., 2005).

Die starken Einflüsse einer **Landnutzungsänderung** und des damit verbundenen Bodenmanagements auf die Vorräte von C_{org} wurden in einer Reihe von Studien dargestellt (Guo und Gifford, 2002; Smith, 2008; Poeplau et al., 2011; Poeplau und Don, 2013; Bárcena et al.,

2014; Laganière et al., 2016). Nehmen durch einen Landnutzungswandel die Einträge an organischem Material zu, so kommt es infolgedessen zu einer Akkumulation von C_{org} in Böden (Post und Kwon, 2000). Die Bedingungen für eine Zunahme der C_{org}-Vorräte treten unter anderem auf, wenn die Bodennutzung von einer regelmäßigen Bodenbearbeitung zu einer Nutzung mit permanenter (mehrjähriger) Vegetation umgestellt wird (Post und Kwon, 2000). So zeigen zahlreiche Untersuchungen, dass sich C_{org}-Vorräte durch die Konversion von Ackerland zu Grünland oder auch Wald häufig signifikant vergrößern (z.B. Contant et al., 2001, Kätterer et al., 2008 Poeplau und Don, 2013). Guo und Gifford (2002) geben auf Basis einer Metanalyse den Zuwachs an C_{org} bei Umwandlung von Ackerland zu Grünland mit 19 % an; in einem Langzeitversuch lag die mittlere Zunahmerate an C_{org} bei 0.4 t ha^{-1} $Jahr^{-1}$ (Kätterer et al., 2008). Auch Konversionen von Flächen im natürlichen Zustand (z.B. Böden in Regenwaldökosystemen) zu Grünland führten in 70 % der von Conant et al. (2001) ausgewerteten Studien zu einem Zuwachs des C_{org}-Vorrates. Umgekehrt bewirkt die Umwandlung von Grünland oder Wald in Ackerland in der Regel eine Abnahme der C_{org}-Vorräte (Poeplau und Don, 2013; Kätterer et al., 2008). Clark et al. (2011) geben für den Landnutzungswandel von Wald zu Ackerland einen Verlust von 35-40 % der C_{org}-Vorräte im Boden an. In der Metaanalyse von Guo und Gifford (2002) wurden verschiedene Szenarien der Veränderung von C_{org}-Vorräten durch Landnutzungsänderungen aufgezeigt: So führt eine Nutzungsänderung von Grünland zu Dauerkulturen (Plantagen) oder Ackerland zu einer Abnahme der C_{org}-Vorräte um 10 % bis 59 %; eine Landnutzungsänderung von einem natürlichen Wald zu Ackerland oder Plantagen führt zu einer C_{org}-Abnahme um 42 % bzw. 13 %. Umgekehrt folgt eine Zunahme der C_{org}-Vorräte auf einen Landnutzungswandel von Ackerland zu Plantagen und sekundären Wäldern (Guo und Gifford, 2002; Clark et al., 2011). Ob aber Laub- oder Nadelbäume bzw. bestimmte Baumarten das größere Potential zur C_{org}-Akkumulation in Mineralhorizonten besitzen, scheint abhängig von den Standortbedingungen fallweise unterschiedlich zu sein (Laganière et al., 2010; Bárcena et al., 2014; Korkanç, 2014). Dagegen ist durch Umwandlung von Grünland zu forstlicher Nutzung oder umgekehrt kaum ein nennenswerter Effekt auf die C_{org}-Vorräte zu erwarten (Poeplau und Don, 2013; Guo und Gifford, 2002). Es ist allerdings zu beachten, dass in vielen Studien lediglich der Bodenvorrat an C_{org} betrachtet wurde; bei Berücksichtigung eines gesamten Ökosystems mit der C_{org}-Speicherung in Böden und Vegetation, letztere ist bei Waldstandorten besonders relevant, kann die Gesamt-Kohlenstoffbilanz durchaus anders ausfallen (Conant et al., 2001).

Untersuchungen zur Speicherung von Kohlenstoff in Böden (kurzfristig und langfristig) zeigen einheitlich, dass die Sequestrierung bzw. Akkumulation von C_{org} ein **zeitabhängiger Prozess** ist, welcher über etliche Jahre, eher über Dekaden verläuft (Bellamy et al., 2005; Poeplau und Don, 2013; Baddeley et al., 2017). Eine Metaanalyse von Bárcena et al. (2014) über die Auswirkungen von Aufforstungen in Nordeuropa zeigte, dass sich die C_{org}-Vorräte auch noch 30 Jahre nach einem Landnutzungswechsel positiv entwickeln. Potter et al. (1999) konnten sogar über 60 Jahre nach Etablierung eines Grünlandes eine fast lineare Zunahme von C_{org} feststellen. Nach Contant et al. (2001) ist die C_{org}-Sequestrierung in den ersten 40 Jahren nach Einführung einer Managementmaßnahme am höchsten. In einer Studie zu C_{org} in Waldböden auf ehemals ackerbaulich genutzten Standorten wurde festgestellt, dass die C_{org}-Akkumulation bereits binnen 10 Jahren nahezu vollständig erfolgt war (Clark et al., 2011).

Vesterdal et al. (2002) widersprechen jedoch der Aussage, dass ein Landnutzungswandel, im untersuchten Fall von Ackerland zu Forst, bereits kurzfristig (30 Jahre) mit einer Zunahme der C_{org}-Vorräte verbunden ist. Eine Beendigung der wendenden Bodenbearbeitung und Anbau von Dauerkulturen bzw. Wald ist in der Regel mit einer Umverteilung des C_{org} im Bodenprofil verbunden. So stellten Guo und Gifford (2002) in ihrer Metaanalyse fest, dass sich die Veränderung der C_{org}-Vorräte im Boden nach einer Landnutzungsänderung von der Oberfläche

beginnend in die Tiefe zeitlich versetzt vollzieht. Nach Vesterdal et al. (2002) führt eine Aufforstung zunächst zu einer Kohlenstoffeinlagerung in die sich entwickelnden Humusauflagen sowie in die oberen 5 cm des Mineralbodens. In den Bodenschichten unterhalb von 5 cm (ehemaliger humoser Pflughorizont) stellten Vesterdal et al. (2002) dagegen eine Abnahme der C_{org}-Vorräte fest; so ergab sich auf den gesamten Mineralboden bezogen sogar eine Abnahme der C_{org}-Vorräte. Langfristig jedoch ergibt sich durch eine fortlaufende Umverteilung des C_{org} das Potential, dass aufgeforstete Waldböden eine Senke für Kohlenstoff bilden (Vesterdal et al., 2002).

Kommt es durch einen Landnutzungswandel zu einer Veränderung des Eintrags an organischem Material, so hat dies Auswirkungen auf die C_{org}-Akkumulation in Böden (Post und Kwon, 2000). Die anfallenden organischen Streumaterialen sind zum großen Teil leicht zersetzbar und werden als **partikuläre organische Substanz** (POM) oder auch leichte C_{org}-Fraktion (engl.: *Light fraction; LF*) oder labile C_{org}-Fraktion bezeichnet, deren Anteil im Boden stark von der Eintragssituation abhängt (Post und Kwon, 2000). Die POM ist in der Regel die sensitivste C-Fraktion, die Veränderungen im C_{org}-Vorrat nach einem Landnutzungswandel zuerst anzeigt (Poeplau und Don, 2013). So umfasst z.B. nach Aufforstung von Ackerland die POM Fraktion 50 % des sequestrierten Kohlenstoffs im Oberboden (0-30 cm) (Poeplau und Don, 2013). Zur langfristigen Stabilisierung ist es notwendig, dass die POM Bestandteile entweder direkt in größerer Bodentiefe anfallen (Biomasse von Wurzeln) oder Streu von der Bodenoberfläche durch Bodentiere in den Mineralboden eingearbeitet wird. Im Bodenkontakt kann es anschließend durch die Bildung von Aggregaten bzw. organo-mineralischen Assoziationen zu einem wirksamen Schutz der organischen Substanzen vor Abbau kommen (Post und Kwon, 2000). Mit der Mineralphase assoziierter Kohlenstoff reagiert dagegen langsamer auf Landnutzungsänderungen als der gesamte C_{org}-Vorrat (Poeplau und Don, 2013). In anderen Studien wird die POM bzw. LF-Fraktion jedoch als weniger geeigneter Indikator für die Folgen eines Landnutzungswandels bewertet, da die (ggf. nur geringe und langsame) quantitative und qualitative Veränderung der an der Mineralphase gebundenen C_{org}-Fraktion bei Wechsel z.B. von Acker zu Grünland für die Ökosystemleistungen eines Bodens der bestimmendere Effekt ist (Don et al., 2009). Es wird empfohlen, neben den genannten C_{org}-Fraktionen auch den C_{org}-Gesamtgehalt bzw. dessen Verteilung über die Bodentiefe als Parameter für eine sensitive Analyse eines Landnutzungswandels zu nutzen (Leifeld und Kögel-Knabner, 2005).

Neben den Oberböden weisen auch **Unterböden** relevante C_{org}-Vorräte auf (Lorenz und Lal, 2005; Rasse et al., 2006; Don et al., 2009; Rumpel und Kögel-Knabner, 2011; Harrison et al., 2011). Die Akkumulation von C_{org} im Unterboden kann als eine nachhaltige Senke für Kohlenstoff wirken, da der Kohlenstoff hier langfristiger stabilisiert ist und Abbauprozesse langsamer erfolgen (Poeplau und Don, 2013). Dementsprechend ist es zur Bestimmung von C_{org}-Vorräten notwendig, Untersuchungen an gesamten Profilen durchzuführen, da in den ersten 20 cm eines Bodenprofils nur 27-77 % des gesamten C_{org}-Vorrats eines Bodenprofils enthalten sind (Harrison et al., 2010). Die Beprobungstiefe ist entscheidend für die Berechnung von Vorräten (Guo und Gifford, 2002). Veränderungen von C_{org} erfolgen bei Landnutzungs-änderungen zwar hauptsächlich im Oberboden (0-30 cm), aber auch Unterböden (>30 cm) sind von Änderungen betroffen (Poeplau und Don, 2013). Der Trend der Veränderung der C_{org}-Vorräte entspricht in den meisten Fällen dem Trend im Oberboden (Poeplau und Don, 2013). Die Beeinflussung des Unterbodens infolge einer Landnutzungsänderung resultiert unter anderem aus der Verlagerung von C_{org} aus dem Oberboden. Außerdem tragen Veränderungen der Durchwurzelungstiefe und –intensität zu Veränderungen in Unterböden bei (Wright et al., 2007). Als ackerbauliche Maßnahme, die unmittelbar Einfluss auf die C_{org}-Vorräte von Unterböden nimmt, ist das Tiefpflügen zu nennen. Der Effekt des Tiefpflügens ist die mechanische Verlagerung von C_{org}-Material von der Bodenoberfläche bzw. dem Oberboden-

horizont in den Unterboden, wo stabilisierte Anteile des C_{org} langfristig verbleiben (Thiele-Bruhn et al., 2014). Gleichzeitig gelangt C_{org}-armes Material des Unterbodens an die Oberfläche und wird in den Folgejahren mit organischem Material angereichert (Alcántara et al., 2016).

Die **Bodentextur** hat einen bedeutsamen Einfluss auf die C_{org}-Vorräte in Böden (von Lützow et al., 2006). So belegt eine Reihe von Untersuchungen, dass mit zunehmendem Tonanteil die Aggregatstabilität zunimmt und infolgedessen auch die Vorräte an sequestriertem C_{org} zunehmen (Arrouays et al., 2006; Eze et al., 2018). Der positive Einfluss auf die C_{org}-Vorräte ist vor allem auf die großen spezifischen (und reaktiven) Oberflächen der Tonminerale zurückzuführen (Don et al., 2009). Unter Verwendung von ^{14}C-Altersdatierung zeigten Don et al. (2009), dass die Kohlenstoffstabilisierung in Böden stärker von der Bodentextur als von der Landnutzung beeinflusst wird. Ohne ausreichenden Tongehalt und entsprechende reaktive Oberflächen im Boden mit der Möglichkeit zur C_{org}-Stabilisierung kommt es trotz eines erhöhten Kohlenstoffeintrags nicht zu einer erhöhten Akkumulation von C_{org}.

Neben der Textur des Feinbodens hat auch die **Skelettfraktion** (Steine >2 mm) einen Einfluss auf die C_{org}-Vorräte. Corti et al. (2002) stellen in ihrer Studie die C_{org}-Vorräte von Böden unter Berücksichtigung der Kohlenstoffgehalte der Skelettfraktion dar. Dabei wurden in 11 verschiedenen Gesteinssubstraten relevante Konzentrationen (0,03 – 57 kg m^{-3}) an C_{org} nachgewiesen. Der C_{org}-Vorrat in Böden variiert folglich auch in Abhängigkeit von der Verteilung der Skelettfraktion in den jeweiligen Horizonten. Die Skelettfraktion und ihr Anteil am Kohlenstoff im Boden sind abhängig vom geologischen Ausgangsmaterial. Naturgemäß weisen Carbonat- bzw. carbonathaltige Materialien einen substantiellen Anteil an, allerdings anorganischem Kohlenstoff auf (Corti et al., 2002). Insbesondere poröse Sedimentgesteine und vulkanische Gesteine weisen mitunter substantielle C_{org}-Gehalte auf, die in Abhängigkeit von der Porosität stark variieren. Eine Vernachlässigung des C_{org}-Anteils der Skelettfraktion kann zu Unterschätzungen in der Berechnung von C_{org}-Vorräten führen (Corti et al., 2002). Zudem ist anzumerken, dass hohe Steingehalte zu einem erheblich erhöhten Biomasseeintrag auf einen kleineren Anteil Feinboden führen (Bornemann et al., 2011). Infolgedessen kann es sogar zu einer C_{org}-Sättigung des Feinmaterials kommen und das organische Material heterogen verteilt werden. Daher ist eine Beachtung des Steingehaltes für eine Analyse der C_{org}-Dynamik in Oberböden von Ackerland erforderlich (Bornemann et al., 2011).

Die Bestimmug von C_{org}-Vorräten ist stark abhängig von der **Art der Beprobung** und deren Maßstab. Eine Beprobung von Böden in vorher festgelegten Tiefenstufen kann zu einer Überschätzung der C_{org}-Vorräte führen, da durch diese Art der Beprobung Bodenhorizonte teilweise miteinander vermischt werden, wohingegen eine Beprobung nach den tatsächlich vorliegenden Horizontgrenzen die unterschiedlichen Materialien voneinander trennt. Parras-Alcántara et al., (2015), stellten fest, dass in Abhängigkeit von der Beprobung nach Bodenhorizonten oder Tiefenabschnitten sich Unterschiede in den C_{org}-Vorräten von bis zu 59,8 % ergeben. Zudem berechneten sie große Abweichungen in den C_{org}-Vorräten, wenn gesamte Bodenprofile anstatt lediglich der Oberboden untersucht wurde. Auch Zhang und Hartemink (2017) untersuchten unterschiedliche Ansätze der Probenahme zur Bestimmung von C_{org}-Vorräten: es wurden die Beprobung nach Horizonten, Tiefenstufen, einem vertikalen Transekt sowie einem Fuzzy c-mean Algorithmus unter Verwendung von VisNIR- und Farbmessungen verglichen. Dabei stellten sie fest, dass die horizontbezogene Beprobung im Vergleich zu den anderen Methoden das genaueste Verfahren zur Bestimmung von C_{org}-Vorräten ist (Zhang und Hartemink, 2017). Zur Durchführung der Methode sind jedoch Kenntnisse über die Mächtigkeiten der Horizonte sowie die repräsentative Beprobung im Zentrum der Horizonte oder eine Mischprobe des Horizontes erforderlich.

Schrumpf et al. (2011) analysierten die **Präzision mit der C_{org}-Vorräte und deren Veränderungen durch Bodeninventuren bestimmt werden können**. Ein Ergebnis der Studie ist, dass eine wiederholte Beprobung mit 100 Bodenkernen in der Feldskala ausreichend ist, um eine C_{org}-Veränderung innerhalb von 10 Jahren festzustellen. Allgemein sind Änderungen von C_{org}-Vorräten einfacher zu detektieren, wenn die Veränderungen sich auf einzelne Bodenhorizonte begrenzen (Schrumpf et al., 2011). Nach Schrumpf et al. (2011) ergibt sich die beste Möglichkeit zur Bestimmung von Veränderungen des Kohlenstoffvorrats für Ackerland, während Waldstandorte sowie steinreiche Flächen weniger geeignet sind. Dies ist vermutlich auf eine deutlich größere Flächenheterogenität der letzteren Standorte zurückzuführen. Ferner stellen sie fest, dass für ungestörte Grünland- oder Forststandorte mit niedrigem Steingehalt der C_{org}-Gehalt die dominierende Einflussgröße für die C_{org}-Vorräte ist. In Oberböden von Ackerstandorten werden hingegen die C_{org}-Vorräte maßgeblich durch die Lagerungsdichte und bei steinreichen Böden vorwiegend durch den Feinbodenanteil beeinflusst. Die große Bedeutung der Lagerungsdichte für die C_{org}-Vorräte von Ackerböden ergibt sich aus dem erheblichen Einfluss der Bodenbearbeitung und -befahrung auf die Lagerungsdichte (Schrumpf et al., 2011).

Methodische Fehler können bei der Bestimmung von C_{org}-Vorräten zu wesentlichen Abweichungen führen. Dies betrifft insbesondere die Bestimmung der Lagerungsdichten und Skelettgehalte. So ist bei der Verwendung von Rammsonden mit einem größeren Fehler bei der Bestimmung der Lagerungsdichte zu rechnen, als bei der Verwendung von Stechringen (Walter et al., 2016). Ummantelungssonden bieten dagegen bei Moor- und Torfböden die höchste Genauigkeit zur Bestimmung der Lagerungsdichte (Walter et al., 2016). Nicht zuletzt fehlen bei vielen Studien Angaben zu den verwendeten Methoden, z.B. zur Bestimmung der Trockenrohdichte (Walter et al., 2016), sodass Unwägbarkeiten bei der Zusammenführung von Datensätzen bestehen. Die **Berechnung von C_{org}-Vorräten** erfolgt durch die Multiplikation der Parameter effektive Lagerungsdichte, des C_{org}-Gehalts, der Horizontmächtigkeit und der Feinbodenmasse sowie der Berücksichtigung des Steingehalts (siehe Kapitel Material und Methoden; Don et al., 2007; Poeplau et al., 2017). Dazu werden verschiedene Gleichungen vorgeschlagen und diskutiert (Tabelle 1) (Poeplau et al., 2017; Hobley et al., 2018). Poeplau et al. (2017) weisen darauf hin, dass eine fehlerhafte Berücksichtigung des Steingehalts und der Lagerungsdichte zu einer Überschätzung der C_{org}-Vorräte führt. Diese Überschätzung ist vermeidbar, sofern der Steingehalt in der Berechnung der Vorräte entsprechend berücksichtigt wird (Poeplau et al., 2017).

Die Verwendung von **Pedotransferfunktionen** zur Bestimmung von C_{org}-Vorräten wird von Schrumpf et al. (2011) abgelehnt, da Pedotransferfunktionen die Lagerungsdichte und infolgedessen die C_{org}-Vorräte unterschätzen würden. Maillard et al. (2017) werteten in einer Metaanalyse den Effekt der räumlichen Skalierung auf die Ungenauigkeit von C_{org}-Vorräten in Grünlandböden unter gemäßigten Klimabedingungen aus. Dabei wurde deutlich, dass die räumliche Skalierung einen starken Einfluss auf Genauigkeit von Bestimmungen zu C_{org}-Vorräten hat. Beispielhaft führen Maillard et al. (2017) auf, dass es etwa 20 Jahre dauern würde, um eine C_{org}-Veränderung von 4 % bis zu einer Tiefe von 30 cm über eine Fläche von 1 km^2 mit 200 zufällig genommenen Proben nachzuweisen. Zur **Modellierung der Raten der C_{org}-Veränderung** in Ackerböden verschiedener Standorte in Kanada nutzten Smith et al. (2000) das Century Model (Parton, 1996). Es zeigte sich, dass die Raten für einen C_{org}-Verlust von 1970 bis 2000 rückläufig sind und bis 2010 die Ackerflächen von einer Quelle zu einer Senke für CO_2 werden (Smith et al., 2000). Dieser bemerkenswerte Wandel des Ackerlands zu einer CO_2-Senke war in den untersuchten Fällen auf eine zunehmende pfluglose Bewirtschaftung, die Verwendung von Düngern, sowie den Wegfall von Sommerbrachen zurückzuführen. Eine Entwicklung zu einem naturnahen Zustand ist häufig allerdings aufgrund von vorangegangener, weitergehender Bodendegradation (z.B. durch Erosion) nicht mehr möglich (Smith et al., 2000).

Durch einen Vergleich von Modellen (Rothc, CANDY, Model of Humus Balance) zur Simulation von C_{org}-Vorräten in Ackerland wurde festgestellt, dass durch Anpassung der konventionellen Bewirtschaftung die Verluste von C_{org} verringert werden (Smith et al., 2007). Alle Modelle sagen eine Reduzierung der C_{org}-Verluste um 30-44 % im Vergleich zur konventionellen Bewirtschaftung durch eine Anpassung der Bewirtschaftung voraus.

Tabelle 1: Formeln zur Berechnung der C_{org}-Vorräte

Die Formeln unterscheiden sich hinsichtlich der Berechnung der Trockenrohdichte und der Berücksichtigung vom Grobbodenanteil in der Bestimmung der Vorräte (TRD=Trockenrohdichte) aus Poeplau et al. (2017).

Formel Nr.	Formel zur Berechnung der Trockenrohdichte und von C_{org}-Vorräten
GL. 1	$\text{TRD } [g/cm^3] = \frac{\text{Gewicht der Probe}}{\text{Volumen der Probe}}$
GL. 2	$C_{org}\text{-Vorrat} = C_{org}\ \%_{Feinboden} * \text{TRD } [g/cm^3] * \text{Tiefe [cm]}$
GL. 3	$\text{TRD } [g/cm^3] = \frac{\text{Gewicht der Probe} - \text{Gewicht Steinfraktion}}{\text{Volumen der Probe} - \frac{Gewicht\ Steinfraktion}{DIchte\ Gestein}}$
GL. 4	$C_{org}\text{-Vorrat} = C_{org}\ \%_{Feinboden} * \text{TRD } [g/cm^3] * \text{Tiefe [cm]}$
GL. 5	$C_{org}\text{-Vorrat} = C_{org}\ \%_{Feinboden} * \text{TRD } [g/cm^3] * \text{Tiefe [cm]} * (1\text{-Gesteinsfraktion})$
GL. 6	$C_{org}\text{-Vorrat} = C_{org}\ \%_{Feinboden} * \text{TRDFeinboden } [g/cm^3] * \text{Tiefe [cm]} * (1\text{-Gesteinsfraktion})$
GL. 7	$\text{Vorrat}_{Feinboden} = \frac{\text{Gewicht Feinboden}}{\text{Volumen Probe}} * \text{Tiefe [cm]}$
GL. 8	$C_{org}\text{-Vorrat} = C_{org}\ \%_{Feinboden} * \text{Vorrat}_{Feinboden}$

Es gibt Fälle, bei denen Böden keine Zunahme des C_{org}-Vorrates aufweisen, obwohl der C_{org}-Eintrag ansteigt. Dies deutet darauf hin, dass eine Sättigungsgrenze für den C_{org}-Gesamtgehalt im Boden erreicht ist. Die Effizienz der Stabilisierung weiterer Kohlenstoffeinträge nimmt ab (Stewart et al., 2007). Wo die Sättigungsgrenze an C_{org} für Böden liegt, hängt von diversen Eigenschaften und Faktoren wie der Bodentextur oder der Landnutzung ab. Mittels eines Sättigungsmodells zeigten Stewart et al. (2007) eine sinkende Stabilisierungseffizienz bei hohen C_{org}-Gehalten auf. Dabei widerspricht das Modell nach Stewart et al. (2007) der Annahme, dass eine lineare Beziehung zwischen Kohlenstoffeintrag und C_{org}-Vorrat für ein Fließgleichgewicht existiert. Insgesamt wurden drei Modelle getestet: ein lineares Modell, ein Kohlenstoffsättigungsmodell sowie ein gemischtes Modell. Für den getesteten Datensatz generierte das Sättigungsmodell die besten Resultate. Dabei wird deutlich, dass die Effizienz der Kohlenstoffstabilisierung bei hohen C_{org}-Gehalten, unabhängig von der Menge des C_{org}-Eintrages, abnimmt. Umgekehrt leiteten Stewart et al. (2007) aus ihren Ergebnissen ab, dass Agrarökosysteme, die einer regelmäßigen Störung unterliegen, nie ihre absolute Kohlenstoffsättigung erreichen werden.

2.6 Thermogravimetrie von Böden zur Charakterisierung von OBS und C_{org}

Thermische Analysenverfahren finden breite Anwendung bei der Untersuchung von Böden und deren Bestandteilen. Ihre Ursprünge gehen auf Anwendungen in den Erd- und Materialwissenschaften zurück (Plante et al., 2009). Thermische Analysetechniken wie die Thermogravimetrie, die differentielle thermische Analyse, die differentielle Scanning Kalorimetrie und die Emissionsgasanalyse eignen sich zur Charakterisierung von Eigenschaften von Böden und Gesteinen. Vergleichbar zu spektroskopischen Anwendungen, können mittels eines relativ schnellen und wenig aufwendigen Verfahrens aus einer Messung mehrere Parameter abgeleitet werden. Bei Böden werden thermische Analyseverfahren insbesondere zur Charakterisierung der OBS genutzt (Plante et al., 2009). Anhand der thermischen Stabilität bzw. der Massenverluste in bestimmten Temperaturintervallen sowie daraus abgeleiteter Indizes kann prinzipiell die Verteilung der OBS über Fraktionen unterschiedlicher Stabilisierung (Sequestrierung) bzw. Verweildauer im Boden bestimmt werden und eine eingeschränkte, chemische Interpretation vorgenommen werden (Manning et al., 2005; Plante et al., 2009).

Die Thermogravimetrie (engl.: *Thermogravimetric analysis, TGA*) misst die Masseveränderung einer Probe bei steigender Temperatur. Dazu wird eine Probe in einem Ofen von ca. 15-20 °C bis zu einer Endtemperatur von bis zu 1000 °C erhitzt, wobei die Temperatursteigerung in Temperaturschritten von typischerweise 5 oder 10 °C erfolgt. Während der Versuchsdauer wird kontinuierlich das Gewicht der Probe gemessen, der Massenverlust wird erfasst und als Thermogramm (Massenverlustkurve) grafisch dargestellt. Massenverluste werden also Temperaturbereichen zugeordnet. Die Masse einer Probe kann sich infolge des Aufheizens aufgrund einer Vielzahl von Prozessen verändern. Mögliche Prozesse sind der Verlust von freiem, gebundenem oder kristallinem Wasser, die Sublimation oder Evaporation von leicht flüchtigen Bestandteilen, die Desorption von Gasen, oxidative Zersetzung bzw. thermische Zersetzung (Pyrolyse) von Bestandteilen der Probe sowie Reaktionen mit gasförmigen Produkten, welche sich während des Heizvorgangs entwickeln (Kučerík, 2017). Eine Massenveränderung durch Pyrolyse ist insbesondere dann relevant, wenn die Messung in einer Atmosphäre mit inertem Gas durchgeführt wird (Kučerík, 2017).

Aufgrund der Temperaturabhängigkeit der unterschiedlichen Prozesse können die temperaturspezifischen Massenverluste auf Basis geeigneter Kalibration bzw. Korrelation bestimmten Stoffgruppen wie Fraktionen der organischen Substanz oder Carbonaten zugeordnet werden (Kučerík, 2017). In Tabelle 2 findet sich eine Auflistung von indikativen Temperaturbereichen für die thermische Analyse von Böden. Die Zuordnung der verschiedenen Bodenbestandteile zu Temperaturintervallen ist, trotz einiger Abweichungen zwischen Autoren und Studien, ähnlich.

Die gesamte OBS kann über die Massenverluste im Temperaturintervall von 110-600 °C ermittelt werden (Lopez-Capel et al., 2005; Kučerík et al., 2018). Genauer geben Lopez-Capel et al. (2005) das Temperaturintervall von 200-600 °C für die Bestimmung des Gesamtgehaltes von C_{org} an, während Kučerik et al. (2018) hierzu den Temperaturbereich von 110-550 °C vorschlagen. Der Zusammenhang zu den Massenverlusten ergibt sich dabei nicht allein durch die stoffliche Zuordnung (z.B. Massenverlust der organischen Substanz), sondern auch durch Korrelationen zu anderen Bodenkomponenten, z.B. Massenverlust des an organischer Substanz oder Tonmineralen adsorbierten Wassers (Plante et al., 2009; Kučerík, 2017). Übereinstimmend wird berichtet, dass bei der thermischen Analyse der Gewichtsverlust bis 200 °C hauptsächlich auf die Entfernung von Wasser aus der Probe zurückzuführen ist (Siewert, 2004; Plante et al.,°2005; Araya et al., 2016; Kučerík et al., 2016; Kučerík et al., 2018). Dieser Wasser-verlust kann unterschiedlichen Bindungsformen zugeordnet werden (Kučerík et al., 2018). Im Temperaturbereich von 30-100 bzw. 105 °C evaporiert physikalisch (hygroskopisch) gebundenes Wasser (Kučerik et al., 2018; Ma et al. 2016). Im Temperaturintervall von 100-200°C

löst sich chemisch gebundenes Wasser von mineralischen Bodenpartikeln und der OBS (Kučerík et al., 2018). Zwischen 180 °C und 200 °C liegt der Übergang von Massenverlusten durch die Evaporation von Wasser zu Verlusten basierend auf der Oxidation und Umsetzung von organischer Substanz (Plante et al., 2011; Gao et al., 2015). Temperaturbedingte, physikochemische Veränderungen von Komponenten der festen Bodenmatrix, insbesondere der OBS, wirken sich erst oberhalb von 200 °C aus (Plante et al., 2005; Araya et al., 2016).

Die Zuordnung der Stabilität von Kohlenstofffraktionen zu Temperaturintervallen wurde in einer Reihe von Studien untersucht und belegt, wobei jedoch häufig Unterschiede bezüglich der Breite der Temperaturintervalle oder der exakten Zuordnung der Fraktionen auftreten (Tabelle 2). Zumeist werden zwei oder drei Kohlenstofffraktionen unterschiedlicher Stabilität unterschieden, dies sind die „labile“ und „stabile“ sowie in selteneren Fällen die „intermediäre“ Fraktion (Siewert, 2004; Lopez-Capel et al., 2005; Schiedung et al., 2017; Kučerík et al., 2018; Nie et al., 2018). Die labile C_{org}-Fraktion wird durch Massenverluste im Temperaturintervall von 200-400 bzw. 450 °C angezeigt, während das Temperaturintervall von 400 bzw. 450-550 °C die stabile C_{org}-Fraktion repräsentiert (Tabelle 2) (Siewert, 2004; Plante et al., 2005; Plante et al., 2009; Helfrich et al., 2010). Die intermediäre Fraktion wird meist dem Temperaturintervall von 300-450 °C zugeordnet (Kučerík et al., 2018). Während also Massenverluste zwischen 180 bzw. 200-450 °C eng mit dem Gehalt an C_{org} korrelieren, repräsentiert das Temperaturintervall von 500-800 °C bzw. 550-900 °C den anorganischen Kohlenstoff bzw. Carbonat-C (Siewert, 2004; Kučerík, 2018). Außerdem korrelieren unter anderem Massenverluste von 260-440 °C und 320-330 °C eng mit dem Gesamt-Stickstoffgehalt und Massenverluste von 110-120 °C und 520-530 °C mit dem Tongehalt von Böden (Siewert, 2004; Siewert et al., 2011; Kučerík et al., 2016; Kučerík et al., 2018).

Nützlich für die Charakterisierung von chemischen Substanzen oder Substraten bzw. deren thermischer Stabilität im Zusammenspiel mit der Probenmatrix sind neben den genannten Massenverlustsbereichen auch thermische Indizes, die auf exothermen Massenverlustregionen basieren (Plante et al., 2009). Beispielsweise verwendete Kristensen (1990) das Verhältnis des Massenverlustes bei der Temperaturspanne von 280-520 °C zu dem Massenverlust von 130-520 °C als Rp-Index. Der Rp-Index repräsentiert den Anteil der thermostabileren Fraktion an der Gesamtmasse der organischen Substanz. Für die Thermogravimetrie wie auch die Differentielle Scanning-Kalorimetrie werden häufig die TGA-T_{50}-Werte bzw. DSC-T_{50}-Werte als Indizes verwendet. Der T_{50}-Wert repräsentiert die Temperatur bei der 50 % der Masse verloren gegangen sind. Als ein Verfahren zur Charakterisierung von Kerogen fand die Rock-Eval-Pyrolyse in der Studie von Saenger et al. (2013) Anwendung zur Quantifizierung von C_{org} in Böden. Die Rock-Eval-Pyrolyse wird häufig in der Exploration von Erdölvorkommen eingesetzt. Dabei wird Probenmaterial in einer inerten Atmosphäre über ein Temperaturprogramm erhitzt (200-900 °C) und die Massen von freien Kohlenwasserstoffen sowie kohlenwasserstoffhaltige und sauerstoffhaltigen Verbindungen bestimmt (Behar et al., 2001). Neben der Analyse von Gesteinen eignet sich das Rock-Eval-Verfahren auch zur Quantifizierung und Charakterisierung von OBS (Disnar et al., 2003). Hierzu wurden diverse Indizes verwendet, um die unterschiedlichen thermischen Stabilitäten von hochstabilen und niederstabilen C_{org}-Fraktionen darzustellen. Neben den Massenverlusten eignen sich als Parameter auch die aus den thermischen Analysen ermittelte Energiedichte bzw. der Energiegehalt zur Charakterisierung der OBS (Rovira et al., 2008; Plante et al., 2009;2011). Aus den Massenverlusten von Differentieller Thermogravimetrie und Kalorimetrie berechneten Rovira et al. (2008) den Energiegehalt sowie die Energiedichte von Blattstreu. In einer Studie zur Veränderung der OBS-Stabilität von Kompost wiesen Dell’Abate et al. (2000) unter Anwendung von thermischen Analysen und Indizes nach, dass thermische Verfahren geeignet sind, eine schnelle Charakterisierung von chemischen Änderungen der organischen Substanz von Kompostmaterial

zu liefern. Neben der quantitativen Auswertung der Thermogramm-Muster lieferten insbesondere Verhältnis-Indizes sehr sensitive Informationen zur Charakterisierung von Veränderungen der Stabilisierung organischer Substanz während des Kompostierungsvorgangs. Die Bewertung des Zersetzungsgrades und weiterer Eigenschaften der OBS wurde von Albrecht et al. (2015) mithilfe des I- und R-Indexes, basierend auf Rock-Eval-Messungen, vollzogen. Der I-Index entspricht dabei dem labilen C_{org}, während der R-Index für den stabilen C_{org} steht. Der R-Index korreliert hauptsächlich mit Phenolen und aromatischem Kohlenstoff, während der I-Index mit labilen, leicht abbaubaren Bestandteilen wie Alkyl-C oder O-Alkyl-C korreliert (Albrecht et al., 2015). Index I und R berechnen sich nach **GL. 9** und **GL. 10**.

GL. 9 $$\boldsymbol{I - Index = log \frac{Massenverluste\ Temp.intervall\ 205-340\ °C + Massenverluste\ Temp.intervall\ 340-400\ °C}{Massenverluste\ Temp.intervall\ (400-460\ °C)}}$$

GL. 10 $$\boldsymbol{R - Index = Massenverluste\ Temp.\ intervall\ 400 - 460\ °C + 460 - 550\ °C + 550 - 600\ °C}$$

Die oben aufgezeigte Zuordnung von Massenverlusten in bestimmten Temperaturintervallen zu Bodenkomponenten bzw. OBS-Fraktionen unterschiedlicher Stabilität erfolgt zumeist über Korrelationen. Noch besser ermöglichen Messungen stabiler ^{13}C-Isotope im CO_2 der sich entwickelnden Gasphase eine Zuordnung der Fraktionen in schnell umsetzbare, labile und langsam umsetzbare, stabile Bestandteile der OBS (Kuzyakov et al., 2006; Schiedung et al., 2017). Mit Hilfe solcher, paralleler Messungen konnten die Zuordnungen bestätigt werden. Eine weitergehende chemische Interpretation der labilen und stabilen Fraktion erfolgte unter anderem durch die Arbeit von Lopez-Capel et al. (2005). Carboxyl- und aliphatische C-Verbindungen wurden dem Massenverlust im Temperaturintervall von 300-350 °C zugeordnet. Aromatische Verbindungen hingegen verursachen vorrangig den Gewichtsverlust im Temperaturintervall von 400-450 °C (Lopez-Capel et al., 2005). Untersuchungen von Francioso et al. (2005) und Fernandez et al. (2008) zur thermischen Stabilität von Huminsäuren, zeigten im Temperaturintervall von 338-341 °C die Zersetzung von Polysacchariden, die Decarboxylierung von funktionellen Säuregruppen sowie die Dehydratation von aliphatischen Alkoholen. Der Massenverlust bei 439-456 °C wird auf die Zersetzung von stickstoffhaltigen Verbindungen sowie langkettigen Kohlenwasserstoffen zurückgeführt. Der Massenverlust bei Temperaturen von 539-560 °C wird der Zersetzung von aromatischen Strukturen und dem Aufbrechen von C-C-Bindungen zugeschrieben. Katsumi et al. (2016) analysierten die Pyrolyseprodukte von reinen Huminsäuren mittels Emissionsgasanalyse. Die Huminsäuren zersetzten sich im Temperaturbereich von 100-700 °C schrittweise mit Signalmaxima im Bereich von 250, 350, 450 und 550 °C. Dabei ist der niedrige Temperaturbereich (200-300 °C) gekennzeichnet durch die Abspaltung bzw. Zersetzung von Carboxylgruppen, Kohlenhydraten, kurzkettigen Alkanen und Alkenen, während im Temperaturintervall von 300-600 °C aromatische Verbindungen, einschließlich Benzol- und Ligninderivaten, emittiert wurden. Bei diesen exakten Zuordnungen von Massenverluststemperaturen und chemischen Stoffklassen muss aber beachtet werden, dass eine Wechselwirkung von organischen Substanzen mit der Bodenmatrix zu einer Verschiebung dieser Temperaturen führt und diese nur für die reinen Substanzen gelten.

Beispiele von Studien unter Nutzung von thermischen Analysen bzw. der Thermogravimetrie im Besonderen zeigen die große Anwendungsbreite der Verfahren. So wurden thermische Verfahren zur Unterscheidung der Zusammensetzung organischer Substanz in Böden, Kompost, organischen Abfällen und Pflanzenstreu genutzt (Siewert, 2004; Plante et al., 2009; Fernández et al., 2012; Kučerík et al., 2018). Kristl et al. (2016) bestimmten mittels Thermogravimetrie organischen wie auch anorganischen Kohlenstoff (Carbonat-C) in landwirtschaftlich genutzten

Böden. Unterschiede im Transport und der Ablagerung von labilem bzw. stabilem C_{org} in erodiertem Bodenmaterial wurden mittels Thermogravimetrie z.B. von Ma et al. (2016) oder Nie et al. (2018) ermittelt. Auswirkungen der Vegetation auf die thermische Stabilität von OBS wurden z.B. anhand von langjährigen Monokulturen (Sojabohnen, Mais) untersucht (Miao et al., 2016). Die Ergebnisse zeigen, dass die thermische Stabilität der OBS durch die Pflanzenart und die Kultivierungsdauer beeinflusst wird.

Auf Basis der vielen vorliegenden Studien besteht Konsens, dass die Thermogravimetrie methodisch geeignet ist, Kohlenstofffraktionen unterschiedlicher thermischer Stabilität aufzutrennen und quantitativ zu bestimmen (Siewert, 2004; Manning et al., 2005; Plante et al., 2009; Peltre et al., 2013; Kučerík et al., 2018). Kontrovers diskutiert wird hingegen die Frage, ob die thermische Stabilität von Kohlenstofffraktionen deren Stabilität gegenüber biologischem Abbau (biologische Stabilität) anzeigt (Kuzyakov et al., 2006; Dorodnikov et al., 2007; Helfrich et al., 2010; Gregorich et al., 2015; Katsumi et al., 2016; Schiedung et al., 2017). Das Temperaturintervall 200 - 400 °C wird sehr häufig verwendet, um die thermische Stabilität mit der biologischen Stabilität in Verbindung zu bringen (Plante et al., 2005; Dorodnikov et al., 2007; Helfrich et al., 2010; Schiedung et al., 2017). Jedoch kommen unterschiedliche Studien zu sehr unterschiedlichen Resultaten bezüglich der Verlässlichkeit und Eignung von thermischen Verfahren zur Charakterisierung der biologischen Stabilität von C_{org} (Peltre et al., 2013; Schiedung et al., 2017). Untersuchungen mittels kombinierter Anwendung von Thermogravimetrie und Differentieller Scanning-Kalorimetrie einerseits sowie andererseits der Analyse von ^{13}C als stabiles Kohlenstoffisotop und Marker für biologische Umsetzungen oder die ^{14}C-Altersdatierung bestätigten, dass Thermogravimetrie und Differentielle Scanning-Kalorimetrie geeignet sind, OBS-Fraktionen unterschiedlicher thermischer Stabilität zu detektieren (Kuzyakov et al., 2006; Dorodnikov et al. 2007; Helfrich et al., 2010; Schiedung et al. (2017). Außerdem konnte nachgewiesen werden, dass die thermisch labile OBS-Fraktion schnellere Umsetzungsraten aufweist als die thermisch stabile Fraktion (Kuzyakov et al., 2006; Dorodnikov et al., 2007). Die Unterschiede der Verweilzeiten von thermolabiler und -stabiler Fraktion waren gering weswegen kein Zusammenhang zwischen thermischer und biologischer Stabilität ermittelt wurde. Unterteilungen der thermisch labilen OBS-Fraktion (<450 bzw. <480 °C) sind nicht möglich; alle OBS dieser Fraktion wies nahezu gleiche Verweilzeiten auf. Mithin ist die mikrobielle Verfügbarkeit der labilen Kohlenstofffraktion gleich und es besteht innerhalb dieser Fraktion kein weiter unterteilbarer Zusammenhang zwischen thermischer Stabilität und mikrobieller Abbaubarkeit (Dorodnikov et al., 2007; Helfrich et al., 2010; Schiedung et al., 2017).

Hingegen erwiesen sich thermische Verfahren wie die Thermogravimetrie und die Differentielle Scanning-Kalorimetrie in anderen Studien zur Untersuchung von Böden und organischen Abfällen als geeignete Techniken zur Bestimmung von organischem Material unterschiedlicher biologischer Stabilität (Fernandez et al., 2012; Gregorich et al., 2015). In parallelen Laboranalysen wurde die biologische Mineralisation von C_{org} bestimmt und gleichzeitig die thermische Stabilität mittels analytischer Pyrolyse erfasst. Zwischen dem mikrobiell mineralisierten Kohlenstoff sowie der Temperatur, bei der 50 % des pyrolysierten Kohlenstoffes freigesetzt wurde, wiesen Gregorich et al. (2015) eine hohe Korrelation nach, woraus sie auf eine enge Verbindung zwischen biologischer und thermischer Stabilität der OBS schlossen. Zu dem gleichen Urteil, dass die thermische Stabilität der OBS indikativ für deren biologische Verfügbarkeit bzw. Stabilität ist, kommen Leinweber et al. (1992) bei einem Vergleich der OBS-Analyse in Partikelgrößenfraktionen mittels Differentieller Thermischer Analyse, Thermogravimetrie und Pyrolyse-Feldionisations-Massenspektrometrie (Py-FIMS). Siewert et al. (2011) fanden, dass die thermischen Masseverluste bei 100 °C und 260 °C signifikant mit der Bodenrespiration korrelieren. Daraus leiteten sie ab, dass die Thermogravimetrie ebenfalls geeignet ist, um biologische Prozesse wie die Respiration in Böden zu erfassen.

Die Ergebnisse thermischer Verfahren hängen mitunter stark von den gegebenen Randbedingungen ab und sind nur bei strikter Einhaltung dieser Randbedingungen während der Analyse verwertbar. Entscheidend für die Thermogravimetrie ist eine starke Standardisierung des Ablaufes, um Abweichungen zu vermeiden und folglich die Qualität der Ergebnisse zu verbessern (Plante et al., 2009; Siewert et al., 2011; Kučerík, 2017). So sind bei der Thermogravimetrie die Dauer eines Temperaturintervalls (z.B. 5 oder 10 Minuten), das Spülgas (Stickstoff, Helium, Argon als inerte Gase oder Sauerstoff als oxidatives Gas) und der Atmosphärendruck von großer Bedeutung für die Reproduzierbarkeit der Messungen (Kučerík, 2017). Neben den Messbedingungen ist weiterhin eine gleiche Vorbehandlung (Trocknung, Anfeuchtung und Inkubation) der Proben notwendig (gleichmäßige Trocknung, Einstellen eines gleichen Feuchtegrades), da infolge einer unterschiedlichen Trocknung oder einem unterschiedlichen Feuchtezustand der Proben die Reproduzierbarkeit der Messungen abnimmt (Siewert et al., 2011; Kučerík, 2017). Untersuchungen von Siewert et al. (2011) belegen, dass eine Inkubation sowie die Vorbehandlung der zu untersuchenden Proben einen signifikanten Effekt auf die Ergebnisse haben. Zudem ist die Matrix der analysierten Probe entscheidend für die thermische Trennung von untersuchten Substanzen. Resultate können signifikant unterschiedlich ausfallen, je nachdem, ob humoser Mineralboden, einzelne Bodenbestandteile oder die separierte OBS untersucht werden (Plante et al., 2009). Entsprechend sind Korrelationen bzw. Interpretationen der Signale in den Thermogrammen anzupassen. Auch ist die Methode insofern limitiert, dass die Mineralphase und die organische Substanz teilweise einander überlagernde Signale liefern (Plante et al., 2009). Beispielhaft seien Tonminerale genannt, die endothermische Peaks bei Temperaturen von unter 200 °C verursachen. Diese basieren auf dem Verlust von adsorbiertem Wasser und bei höheren Temperaturen auf Dehydroxylierung. Überschneidungen der Massenverluste von Mineralen und organischer Substanz werden durch die Behandlung des Bodens mit H_2O_2 zur Zerstörung der OBS vermieden (Plante et al., 2009).

Vergleiche der Messergebnisse der Thermogravimetrie mit denen anderer thermischer Verfahren wie der Differentiellen Scanning-Kalorimetrie zeigen, dass beide Verfahren gleichermaßen geeignete Methoden zur Analyse von chemischen Eigenschaften und der Stabilität von organischem Material sind und äquivalente Ergebnisse liefern (Dell'Abate et al., 2000). Leinweber et al. (1992) verglichen die Differentielle Thermische Analyse, Thermogravimetrie und Pyrolyse-Feldionisation-Massenspektrometrie (Py-FIMS) bezüglich der Analyse von OBS in Partikelgrößenfraktionen. Trotz im Detail unterschiedlichen Massenverlustkurven (Thermogrammen) führten alle Verfahren zu vergleichbaren Resultaten. Auch wurde ein signifikanter Zusammenhang zwischen den Ergebnissen von Pyrolyseverfahren und der OBS-Stoffklassenzuordnung durch ^{13}C-NMR nachgewiesen (Albrecht et al., 2015).

Tabelle 2: Zuordnung von OBS (bzw. C_{org}) Fraktionen zu Temperaturintervallen

Zuordnung von OBS (bzw. C_{org}) Fraktionen zu Temperaturintervallen nach Literaturangaben. In den genannten Temperaturintervallen werden die bei thermalen Analysen auftretenden Massenverluste den hier aufgeführten Bodenparametern zugeordnet. Die in Anlehnung an Referenzen verwendeten Temperaturintervalle in dieser Studie stehen in Klammern.

Fraktionen	Temperaturintervall [°C]	Bodenparameter	Quelle
OBS gesamt	110-550	OBS bzw. C_{org} gesamt	Kučerík (2018)
	180-450	– " –	Kristl (2016)
	180-600	– " –	Baffi et al. (2007)*
	200-600	– " –	Lopez-Capel (2005)
	200-550 (205-555)	– " –	Siewert (2004)
	250-440	– " –	Siewert (2001)
	320-330	– " –	Siewert (2004)
	340-350 (335-355)	– " –	Siewert (2004)
Labile OBS Fraktionen	100 und 260[1]	Korrelation zur Bodenatmung	Siewert (2012)
	105-230	labile C_{org} Verbindungen (aliphatische Verbindungen und Kohlenhydrate)	Ma (2016)
	130-280	Gesamte, labile OBS (bzw. C_{org}) -Fraktion	Kristensen (1990)
	180-310	– " –	Plante (2005)
	180-410	– " –	Baffi et al. (2007)*
	200-300	– " –	Kučerík (2018)
	200-380	– " –	Dell'Abate (2000)*, Lopez-Capel (2005), De La Rosa (2008)

[1] Die Temperaturintervalle mit einer Korrelation zur Bodenatmung nach Siewert et al. (2011) liegen in einem 10 °C Intevall um die angegebene Temperatur, * Studien die nicht an Boden durchgeführt, sondern an Stoffen mit organischer Substanz, z.B. Kompost oder Huminsäuren.

Fraktionen	Temperaturintervall [°C]	Bodenparameter	Quelle
	200-400	– " –	Nie (2018)
	200-450 (205-455)	– " –	Siewert (2004)
	230-350	labile Corg Verbindungen (aliphatische Verbindungen und Kohlenhydrate)	Ma (2016)
intermediäre OBS-Fraktionen	300-450 (305-455)	Zersetzung intermediär stabilisierter OBS (bzw. C_{org})	Kučerík (2018)
stabile OBS Fraktionen	380-475	stabile OBS (bzw. C_{org}) Fraktion	Dell'Abate (2000)*; Lopez-Capel (2005), De La Rosa (2008)
	280-520	– " –	Kristensen (1990)
	310-450	– " –	Plante (2005)
	350-650	– " –	Ma (2016)
	400-600	– " –	Nie (2018)
	410-600	– " –	Baffi et al. (2007)*
	450-550 (445-555)	– " –	Siewert (2004)
	450-550	stabile OBS bzw. C_{org}-Fraktion und pyrogener Kohlenstoff	Kučerík (2016/2018)
	475-650	stabile C_{org}-Fraktion	Dell'Abate (2000)*, Lopez-Capel (2005), De La Rosa (2008)
Carbonate	500-800	anorganische Kohlenstoff-Fraktion	Kristl (2016)
	540-990		Siewert (2012)
	>550 (545-995)		Siewert (2004), Kučerík (2016,2018)
Wasserverlust	0-200	Evaporation von Wasser	Siewert (2004)
	30-100	physikalisch gebundenes Wasser	Kučerík (2018)
	30-105	hygroskopisches Wasser	Ma (2016)

Fraktionen	Temperaturintervall [°C]	Bodenparameter	Quelle
	90-101	Dehydratation von Huminsäuren	Fernandez et al. (2008)*
	100-200	chemisch gebundenes Wasser	Kučerík (2018)
	190-200	Übergang Wasserverlust zu OBS Degradation	Gao (2015), Plante (2011), Nie (2018)
	0-200	Evaporation von Wasser	Kučerík (2016)
Sonstige Bodenparameter	260-440 (255-445)	Stickstoff	Siewert (2012)
	320-330	– " –	Siewert (2004)
	110-120 (105-125)	Tongehalt	Siewert (2004)
	520-530 (515-535)	Tongehalt, organo-mineralische Komplexe	Siewert (2004)
OBS Bestandteile	230-330	Cellulose	Lopez-Capel (2006)
	300-350	Kohlenhydrate und aliphatische Verbindungen	Plante (2009)
	330-430	Lignin	Lopez-Capel (2006)
	338-341	Polysaccharide, Decarboxylierung von Säuregruppen, Dehydratation aliphatischer Alkohole	Fernandez et al. (2008)*
	400-450	Aromatische OBS Bestandteile	Plante (2009)
	439-456	Zersetzung von proteinartigen oder langkettigen N-Alkylverbindungen	Fernandez et al. (2008)*
	539-560	Aromatische Verbindungen und Spaltung von C-C-Bindungen	Fernandez et al. (2008)*

2.7 Einsatz und Potentiale spektroskopischer Methoden (VisNIR und MIR) in der Bodenanalyse

Zahlreiche Review-Artikel beschreiben die Anwendung und potenziellen Einsatzgebiete der VisNIR- und MIR-Spektroskopie zur Analyse von Böden (Stenberg et al., 2010; Bellon-Maurel und McBratney, 2011; Armenta und de la Guardia, 2014; Soriano-Disla et al., 2014; Viscarra Rossel und Bouma, 2016). Die spektroskopisch quantifizierbaren Parameter umfassen chemische, physikalische und biologische Bodeneigenschaften **(**Tabelle 3**)**. Soriano-Disla et al. (2014) klassifizieren folgende bodenkundliche Größen als zuverlässig bestimmbar: Bodenwassergehalt, Ton- und Sandgehalt, OBS (und ihre Fraktionen), C_{org}, anorganischen Kohlenstoff, Gesamtstickstoffgehalt (N), C/N-Verhältnis, Kationen-Austauschkapazität, pH-Wert, Gesamtgehalte einiger Schadelemente (As, Cd, Hg und Pb) sowie die C- und N-Mineralisation. Weitere Parameter werden von anderen Autoren genannt (z.B. Cécillon et al., 2009). Mit dieser Vielzahl an erfassbaren Parametern bietet die Spektroskopie ein großes Potential z.B. zur Bewertung der Bodenfruchtbarkeit in der Landwirtschaft. Spektroskopische Analysen können vergleichsweise schnell, gut reproduzierbar und mit geringen Kosten durchgeführt werden. Bei entsprechendem Messdesign ist es möglich, Prozesse und deren Dynamik auf unterschiedlichen räumlichen Skalen darzustellen. Spektroskopische *in situ* Messungen vermeiden zudem Fehler, die in Verbindung mit dem Transport und der weiteren Aufbereitung von Proben (z.B. Trocknung) sowie durch methodenbedingte Ungenauigkeiten bei Labormessungen entstehen (Viscarra Rossel und Bouma, 2016).

Tabelle 3: Spektroskopisch erfassbare Bodeneigenschaften

Ausgewählte Bodeneigenschaften die mithilfe von VisNIR und MIR Spektroskopie erfasst werden können (X) mit Beispielparametern nach Janik et al. (1998), Viscarra Rossel et al. (2006), Stenberg et al. (2010), Armenta und de la Guardia (2014), Soriano-Disla et al. (2014).

Bodeneigenschaften	VisNIR	MIR	ausgewählte Beispielparameter
Organische Bodensubstanz	X	X	C_{org}, C_{org}-Fraktionen, Stickstoff, C/N
Makronährstoffe	X	X	Calcium, Magnesium, Phosphor, Schwefel
Mikronährstoffe	X	X	Natrium, Mangan, Kupfer, Eisen
Bodentextur	X	X	Sand, Schluff, Ton
Mineralogie	X	X	pedogene Oxide, Tonminerale, Calciumkarbonat
Schadstoffe	X	X	Schwermetalle, org. Schadstoffe
Bodenchemische Eigenschaften	X	X	Kationenaustauschkapazität, pH
Biologische Eigenschaften	X	X	mikrobielle Biomasse, Enzymaktivität
Physikalische Eigenschaften	X	X	Feuchte, Feldkapazität, Aggregierung

In den letzten Jahren ist die Zahl der Studien erheblich angestiegen, in denen C_{org} bzw. OBS mittels VisNIR- bzw. MIR-Spektroskopie unter unterschiedlichen Bedingungen wie z.B. im Labor (*off-site*), im Feld (*on-site* bzw. *in situ*) oder auch *on-the-go* und somit auch in unterschiedlichen Aufbereitungsstufen (ohne jede Vorbehandlung, homogenisiert, gesiebt, gemörsert, gemahlen, luftgetrocknet, bei 105°C getrocknet) analysiert wurden. Insgesamt ermöglichen VisNIR- und MIR-Spektroskopie eine sehr gute Abschätzung des C_{org}-Gehalts im Boden (Bellon-Maurel und McBratney, 2011); ein effizientes C_{org}-Monitoring erscheint mittels Spektroskopie durchführbar

und ist in Anbetracht des Klimawandels von hoher Aktualität und Relevanz (Viscarra Rossel und Bouma, 2016).

Die unterschiedlichen in der Spektroskopie genutzten Spektralbereiche (Vis, NIR, MIR) unterscheiden sich hinsichtlich der grundsätzlichen physikalischen Wechselwirkungen der elektromagnetischen Strahlung mit der absorbierenden Materie. Durch elektromagnetische Strahlung im Wellenlängenbereich des sichtbaren Lichts (Vis) kommt es zur Absorption durch Elektronenübergänge in den Bindungen der in der OBS enthaltenen organischen Moleküle. Dadurch erscheinen Böden mit einem hohen Humusgehalt gegenüber Böden mit niedrigen OBS-Anteilen in ihrer Färbung optisch dunkler. Aufgrund dieser Eigenschaft können beispielsweise unter Verwendung von digitalen Kameras oder anderen Farbsensoren die Gehalte an OBS anhand der Farbgebung der Böden abgeleitet werden (Viscarra Rossel et al., 2008; Ibañez-Asensio et al., 2013; Liles et al., 2013). Für regionale und überregionale Untersuchungen von Böden mit einer hohen Gehaltsspanne an OBS konnten mit diesem kosteneffizienten Ansatz gute Ergebnisse erzielt werden, auf der lokalen Skala oder für ein Probenkollektiv mit einer geringen Konzentrationsspanne oder niedrigen Gehalten ist die alleinige Nutzung des visuellen Lichtbereichs jedoch nicht geeignet, um robuste Schätzungen zu erbringen (England und Viscarra Rossel, 2018). Soriano-Disla et al. (2014) haben in ihrem Review für die Vorhersage von C_{org}-Gehalten mittels Informationen des Vis-Bereichs drei Studien zusammengetragen. Der Median der Bestimmtheitsmaße dieser drei Studien erreichte den Wert 0,77.

Auch im Infrarot-Bereich (IR) des elektromagnetischen Spektrums kommt es zur Absorption von Strahlung durch Wechselwirkung mit der organischen Materie. Im Bereich des mittleren Infrarot (MIR) geschieht dies durch Anregung von Grundschwingungen in den Bindungen der funktionellen Gruppen (C-H, C-O, C-N) der komplex strukturierten Moleküle. Im Bereich des nahen Infrarot (NIR) manifestieren sich wiederum Ober- und Kombinationsschwingungen, hervorgerufen durch die unterschiedlichen Grundschwingungen angeregter Molekülbindungen. Im Vergleich zu Grundschwingungen sind Ober- und Kombinationsschwingungen jedoch deutlich schwächer ausgeprägt; gegenseitige Überlappungen erschweren die spezifische Analyse. Aus diesen Gründen gilt die MIR-Spektroskopie bei der Bestimmung der OBS bzw. von C_{org} dem VisNIR-Spektralbereich als überlegen (Janik et al., 1998). Im Review von Soriano-Disla et al. (2014) wird der Median von 33 gesichteten Modellen zur Schätzung der OBS-Gehalte unter Verwendung des VisNIR-Bereichs mit R^2= 0,83 angegeben, während der Median für die gesichteten 20 MIR-Modelle einen Wert von R^2= 0,93 hat.

Trotz des insgesamt geringeren Informationsgehaltes sind auch VisNIR-Verfahren, aufgrund einer hohen Sensitivität beispielsweise für C_{org}, C_{anorg} und Eisenoxide, im hohen Maß für die Analyse von Böden geeignet (England und Viscarra Rossel, 2018). Die Kombination der Vis- und NIR-Bereiche ist wesentlich, da sie sich komplementär ergänzen und somit ihre Kombination eine deutliche Erhöhung des Informationsgehaltes bewirkt (England und Viscarra Rossel, 2018).

Ein wesentlicher Vorteil der VisNIR-Spektroskopie ist die Möglichkeit des Einsatzes portabler Spektrometer im Gelände. Durch die *in situ* Akquise der Spektren entfallen die zeitintensiven Arbeitsschritte der Probennahme und weitere Probenpräparationen wie Trocknung, Siebung oder Mörsern bzw. Mahlen. Hierdurch ergibt sich nicht nur eine Zeitersparnis, sondern auch die Möglichkeit, Beprobungsschemata durch die Untersuchung einer größeren Anzahl an Proben kostengünstig zu verdichten. Dies qualifiziert die Methodik nicht nur für den Einsatz in Studien und in der Dauerbeobachtung von Böden, sondern auch, bedingt durch die Möglichkeit bei vorhandener Kalibrierung die Untersuchungsergebnisse innerhalb einer kurzen Zeitspanne bereitzustellen, als Methode innerhalb des „Precision Farmings“. Schnell durchführbare Wiederholungsmessungen können zudem variable Einflüsse des Bodenskeletts oder der Oberflächenrauigkeit auf die Messungen verringern (Gras et al., 2014).

Kamen in der *in situ* Bodenspektroskopie bisher überwiegend portable VisNIR-Spektrometer zum Einsatz (Armenta und de la Guardia, 2014; Hutengs et al., 2019), wurden Messungen mit MIR-Spektrometern bislang zumeist im Labor an präpariertem Probenmaterial durchgeführt. Die Anzahl an Studien, in welchen MIR-Spektrometer im Feld eingesetzt wurden, ist gering. Dies war lange Zeit auf die eingeschränkte Verfügbarkeit portabler MIR-Spektrometer zurückzuführen, deren technologische Entwicklung erst vor wenigen Jahren Marktreife erreicht hat (Hutengs et al., 2019). Zudem ist die Strahlungsabsorption durch Wassermoleküle im Wellenlängenbereich des MIR besonders stark ausgeprägt mit der Konsequenz niedriger Signal/Rausch-Verhältnisse. Dies schränkt die Nutzung dieses Wellenlängenbereichs bei hoher Bodenfeuchte ein (Reeves, 2010), was jedoch durch Homogenisierung und exponierte Lagerung zur Antrocknung umgangen werden kann. Reeves et al. (2010) erreichten auf diese Weise eine ähnlich präzise Kalibrierung wie unter Verwendung ihrer im Labor aufgezeichneten Spektren. Izaurralde et al. (2013) bestätigten in einem Feldexperiment die Praktikabilität und den Qualitätsgewinn durch diesen Ansatz. Ein systematischer Test eines portablen MIR-Spektrometers wurde von Hutengs et al. (2018) durchgeführt. Das portable Agilent 4300 Handheld FTIR-Gerät (Fourier-Transformation Infrarot) wurde dabei mit dem Benchtop MIR-Spektrometer Bruker Tensor 27 hinsichtlich der spektralen Qualität und der Genauigkeit von Kalibrierungen für die Zielgrößen C_{org}, N, pH, Ton- und Sandgehalt verglichen. Die Qualität der aufgenommenen Spektren und der aus den Kalibrierungen resultierenden Ergebnisse waren vergleichbar. In einer weiteren Studie von Hutengs et al. (2019) wurden Labor- und *in situ* Messungen desselben Probenkollektivs verglichen. Zwar waren die Vorhersagen der C_{org}-Gehalte unter Verwendung von *in situ* aufgezeichneten MIR-Spektren den MIR-Ergebnissen mit gemahlenen Proben unterlegen (R^2 = 0,63; RMSE = 0,17 % C_{org} vs. R^2=0,87; RMSE = 0,10 %), sie erwiesen sich aber als annähernd so genau wie die Schätzungen mit VisNIR-Laborspektren (R^2 = 0,70, RMSE = 0,16 %).

Unabhängig vom betrachteten Spektralbereich kommt der jeweiligen multivariaten Kalibrationsmethode eine große Bedeutung zur statistischen Modellbildung zu. Als Standard hat sich seit einigen Jahren die Partial Least Squares (PLS) Regression etabliert, die allerdings ausschließlich lineare Zusammenhänge zwischen Spektralinformation und Zielgröße modellieren kann. Alternativ stehen nichtlineare Kalibrationsmethoden zur Verfügung (wie z.B. Neuronale Netze, Support Vector Machine-Regression oder weitere Methoden des maschinellen Lernens bzw. des „Deep Learning“). Vergleiche mit unterschiedlich großen Probenkollektiven haben jedoch ergeben, dass sich der Einsatz nichtlinearer Methoden erst bei großen Probenkollektiven (mit entsprechend höherem Informationsgehalt) positiv im Sinne höherer Schätzgüte auswirkt (Ludwig et al., 2019; Ng et al., 2019).

Sichtbares Licht und nahes Infrarot (VisNIR)

C_{org} sowie OBS gehören zu den am häufigsten VisNIR-spektroskopisch untersuchten Bodengrößen (Viscarra Rossel et al., 2006a; Ladoni et al., 2010; Soriano-Disla et al., 2014). Sehr viele bodenspektroskopische Studien konzentrieren sich auf die Bestimmung der Gesamtgehalte. Die OBS bietet jedoch aufgrund ihrer sehr variablen Zusammensetzung eine große Bandbreite von VisNIR-sensitiven Bestandteilen und Eigenschaften (Viscarra Rossel et al., 2006a; Soriano-Disla et al., 2014), sodass auch zahlreiche Untersuchungen von unterschiedlichen OBS-Fraktionen existieren.

Hinsichtlich der Messmethodik ist anzumerken, dass die Anwendung von VisNIR-Spektrometern (anders als im MIR-Bereich) zusätzlich zu Labor oder Gelände auch durch luftgestützte fernerkundlich arbeitende Systeme (flugzeuggetragen bzw. satellitengestützt) erfolgen kann (Gomez et al., 2008; Stevens et al., 2008; Vohland et al., 2017). Diese Techniken

erleichtern die flächenhafte Bestimmung der jeweiligen Zielgröße, werden jedoch oftmals limitiert durch eine relativ geringe räumliche Auflösung. Außerdem müssen die Daten radiometrisch vorverarbeitet werden (z.B. Atmosphärenkorrektur), bevor sie inhaltlich ausgewertet werden können. Eine präzise Georektifizierung der Daten ist notwendig, um eine exakte Lokalisierung von am Boden genommenen Referenzproben erreichen zu können (Chabrillat et al., 2002).

Untersuchungen im Labor werden meist an luftgetrocknetem und gesiebtem Material (<2 mm) durchgeführt. Häufig werden die Proben zusätzlich gemahlen, um Einflüsse der Oberflächenrauigkeit zu reduzieren (Rodionov et al., 2014). Effekte durch Bodenfeuchte und Oberflächenrauigkeit können bei fernerkundlichen Messungen hingegen nicht vermieden werden. In einem Vergleich von Messungen in Feld, Labor und fernerkundlich-hyperspektral (flugzeuggetragen) konnten Stevens et al. (2008) darstellen, dass zwischen Labor- und Geländemessungen bei entsprechenden Konditionen (glatte Oberfläche, gleichmäßig ausgeprägte Trockenheit, Abwesenheit von Vegetation) kaum Unterschiede auftraten, während die C_{org}-Schätzungen auf Basis der hyperspektralen Fernerkundungsdaten wesentlich ungenauer waren. Auch Vohland et al. (2017) dokumentierten die Unterschiede von labor- und fernerkundlich-hyperspektral gemessenen Bodenspektren. In dieser Untersuchung war ebenfalls die Schätzung von C_{org} mit Laborspektren der fernerkundlichen Schätzung überlegen; es war jedoch möglich, auch anhand fernerkundlich aufgenommener Spektren Fraktionen von C_{org} (insbesondere C in der mikrobiellen Biomasse (C_{mic}) und mit deutlichen Abstrichen auch heißwasserlöslichen C (C_{hwe}) zu schätzen (s.u.).

Hinsichtlich der für OBS bzw. C_{org} und Subfraktionen angegebenen diagnostischen Wellenlängen im VisNIR-Bereich besteht eine Vielzahl von Angaben, die je nach untersuchtem Bodenkollektiv (mit wiederum spezifischen und spektral relevanten Eigenschaften wie Bodentextur oder Bodenfarbe) deutlich voneinander abweichen. Cécillon et al. (2009) geben beispielsweise für C_{org} diagnostische Wellenlängen ausschließlich jenseits von 1100 nm an, während andere Studien, wie bereits dargestellt, die Rolle der Bodenfarbe in den Vordergrund stellen (Viscarra Rossel et al., 2006b, 2008). Neben C_{org} stellt Stickstoff (N) einen wichtigen Bestandteil der OBS dar. Für organisch gebundenen Stickstoff können spezifische Banden im VisNIR-Bereich identifiziert werden. Dennoch wird auch ein indirekter Vorhersagemechanismus über C_{org} diskutiert (Stenberg et al., 2010); darauf weist zum Beispiel hin, dass die Schätzgenauigkeiten für N in der Regel hinter denen für C_{org} zurückbleiben (Viscarra Rossel et al., 2006a).

C_{hwe} und C_{mic} werden als Subfraktionen von C_{org} angesehen, die ebenfalls VisNIR-sensitiv sind. Auch bei diesen Größen sind die erzielten Schätzgenauigkeiten sehr variabel und es wird eine indirekte Schätzung am ehesten über C_{org} als Summenparameter diskutiert (Stenberg et al., 2010; Vohland et al., 2017). Die Zusammensetzung der organischen Substanz im Mineralboden und in der Streuauflage wurde mit VisNIR-Spektroskopie von Terhoeven-Urselmans et al.(2006) untersucht. Die Studie zeigt die Eignung von VisNIR zur Analyse von generellen Parametern wie dem Gehalt von C_{org} und N, aber auch von molekularen Charakteristika der OBS wie sie mittels NMR (Nuclear Magnetic Resonance) bestimmt werden sowie von einigen bodenbiologischen Parametern. Lediglich für zwei biologische Parameter (N-Mineralisation und mikrobielle Biomasse) wurden keine zufriedenstellenden Resultate erreicht. Linsler et al. (2017) untersuchten am Beispiel heterogener Proben von Ackerböden, inwiefern unterschiedliche Fraktionen des C_{org} und des Stickstoffs (Dichtefraktionierung, stabile bzw. „passive“ C- und N-Pools) sowie C_{mic} mit VisNIR-Spektroskopie geschätzt werden können. Im Hinblick auf die untersuchten Fraktionen konnten nur für C_{mic} zufriedenstellende Ergebnisse erzielt werden. Im Vergleich zu MIR-Messungen resultierten die VisNIR-bezogenen Auswertungen in deutlich geringere Gütemaße.

Zusätzlich zur direkten Abschätzung organischer Fraktionen spielen bodenmikrobielle Parameter als Indikatoren der Qualität von OBS eine Rolle (Stenberg et al., 2010). Beispielhaft sei die Studie von Zornoza et al. (2008) genannt, in der mit VisNIR-Daten exzellente Schätzgenauigkeiten für eine Reihe von bodenbiologischen Größen (C_{mic}, Basalatmung, Aktivität einzelner Enzyme sowie PLFA (Phospholipidfettsäuren)-Biomarker für einzelne Organismengruppen) erzielt wurden. Soriano-Disla et al. (2014) stellen zusammenfassend dar, dass sich spektroskopische Methoden zur Erfassung von biologischen Eigenschaften von Böden eignen, und zwar für Parameter wie mikrobielle Biomasse, Bodenrespiration, Ergosterolgehalt und Enzymaktivitäten; aufgeführt wird weiterhin das Potential zur Identifizierung von mikrobiellen Gruppen (z.B. über PLFA Biomarker).

Für bodenbiologische Fragestellungen sind der Probenzustand und die Behandlung von großer Bedeutung, da sich infolge der Lagerung sowie der Behandlung die Bodeneigenschaften und der Status der Bodenbiota verändern können. In Abhängigkeit von der Probenvorbehandlung stellten Terhoeven-Urselmans et al. (2008) Unterschiede in den NIR-basierten Vorhersagen für bodenbiologische Größen fest. Basierend auf ihren Ergebnissen wird empfohlen, Messungen für C_{mic}, N_{mic} und P_{mic} an feldfrischem Probenmaterial durchzuführen. Für den Fall, dass Proben vor der spektroskopischen Analyse über einen längeren Zeitraum gelagert werden müssen, wird eine standardisierte Vorbehandlung empfohlen (Terhoeven-Urselmans et al., 2008).

Eine Bestimmung von C_{org} und N in partikulärer organischer Substanz (POM) sowie in Partikelfraktionen wurde von Yang et al. (2012) durchgeführt. Dabei verwendeten Yang et al. (2012) sowohl NIR- als auch MIR-Sensoren. NIR-Modelle ermöglichten eine bessere Bestimmung von C_{org} und N in der POM und der Sandfraktion, MIR-Modelle hingegen eigneten sich besser zur Bestimmung von C_{org} und N in der Schluff- und Tonfraktion.

Mineral-assoziierte organische Substanz (organo-mineralische Verbindungen, Komplexierung bzw. Assoziation mit Ton- oder Eisenmineralen) stellt einen wichtigen Bestandteil der OBS dar. Tonminerale sind spektral aktive Konstituenten, die es erlauben, aus VisNIR-Spektren den Tongehalt des jeweiligen Bodens zu schätzen (Stenberg et al., 2010). Der Tongehalt ist neben C_{org} eine der am häufigsten mit spektroskopischen Verfahren analysierte Bodeneigenschaft und wird mit einem R^2 von 0.78 (Median) bestimmt (Soriano-Disla et al., 2014). Sensible Wellenlängenbereiche zur Kalibration des Tongehaltes wurden beispielsweise von Ben-Dor und Banin (1995) ermittelt. Außerdem konnten sie weitere (korrelierte) Parameter wie die spezifische Oberfläche und die Kationenaustauschkapazität mithilfe der gleichen Wellenlängen ableiten. Madejova und Komadel (2001) verwendeten die gleichen Spektralbereiche wie Ben-Dor und Banin (1995), um einzelne Tonminerale voneinander zu unterscheiden.

Die Bestimmung von C_{org}-Vorräten mithilfe von VisNIR-Spektroskopie im Labor oder im Gelände ist stets limitiert durch eine begrenzte Aussagekraft hinsichtlich der Trockenrohdichte der Böden (England und Viscarra Rossel, 2018). In einer Feldstudie untersuchten beispielsweise Cambou et al. (2016) die Möglichkeit, die C_{org}-Vorräte mit VisNIR-Spektroskopie zu ermitteln. Hierzu verwendeten sie einen Bohrer zur Probenentnahme; die Spektren wurden nachfolgend direkt auf der geglätteten Oberfläche der im Bohrer enthaltenen Probe eingemessen. Die Resultate von Cambou et al. (2016) waren in der Validierung mit einem R^2 von 0,75 für die C_{org}-Gehalte sowie einem R^2 von 0,7 für die C_{org}-Vorräte in einem zufriedenstellenden Bereich. Die vorliegenden Abweichungen der Ergebnisse führten die Autoren unter anderem darauf zurück, dass die konventionellen und spektralen Analysen nicht am selben Probenmaterial durchgeführt wurden. Einen anderen Ansatz verfolgten Viscarra Rossel und Hicks (2015). In ihrer Studie wurden auf der Basis einer Spektral-Bodendatenbank mit einem Entscheidungsbaum (decision tree algorithm) VisNIR-Transferfunktionen zur Schätzung von C_{org}, weiteren C_{org}-Fraktionen (partikulärer C_{org}, Huminstoffe und stabiler bzw. „resistenter“ C_{org}) und von C_{org}-Vorräten

bestimmt. Die Schätzung der Vorräte war erfolgreich, da eine hohe negative Korrelation zwischen C_{org} und der Trockenrohdichte vorlag. Außerdem war der Einfluss des Steingehaltes auf die Schätzung der Vorräte nicht signifikant (Viscarra Rossel und Hicks, 2015).

Mittleres Infrarot (MIR)

Im Vergleich zu Anwendungen im VisNIR-Bereich wird die MIR-Spektroskopie bislang seltener, jedoch mit zunehmender Tendenz eingesetzt (Bellon-Maurel und McBratney, 2011; Armenta und de la Guardia, 2014). Die Messung der direkten Transmission einer Probe wurde bzw. wird als älteste und einfache Technik zur Beprobung häufig in der MIR-Spektroskopie angewendet. Nachteilig an diesem Verfahren ist jedoch, dass es nur für Proben angewendet werden kann, die nicht die gesamte Infrarot-Energie absorbieren. Für stark absorbierende Proben wie Boden besteht die Möglichkeit, das KBr-Pellet Verfahren einzusetzen. Die Herstellung von KBr-Pellets ist zeitaufwendig und die quantitative Analyse ist fehleranfällig (Armenta und de la Guardia, 2014). Außerdem werden bei der Verwendung von KBr-Pellets nur geringe Mengen Boden genutzt, weshalb gerade bei heterogenen Böden möglicherweise kein repräsentatives Spektrum generiert wird. Für Böden stellt sich die Messung der diffusen Reflexion (diffuse Reflexions-Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie, DRIFTS) als adäquates Messverfahren im MIR dar (Armenta und de la Guardia, 2014). Weiterhin kann auch die ATR-Infrarotspektroskopie („*attenuated total reflection*“ ‚abgeschwächte Totalreflexion) eingesetzt werden, die ohne Probenvorbereitung auskommt und sich aufgrund geringer Eindringtiefen für stark absorbierende Medien eignet (Ge et al., 2014).

Mittels MIR-Spektroskopie kann, analog zur VisNIR-Spektroskopie, eine große Bandbreite an unterschiedlichen Bodenbestandteilen erfasst werden. Von hoher Relevanz ist die Analyse von C_{org}, N, Sand, Schluff, Ton, pedogenen Oxiden und einigen austauschbaren Elementen (Armenta und de la Guardia, 2014). MIR- ist im Vergleich zur NIR-Spektroskopie das präzisere Verfahren für die Analyse von Bodeneigenschaften, da diagnostische Grundschwingungen anstelle von Ober- und Kombinationsschwingungen erfasst werden.

Eine der ersten vergleichenden Studien (MIR vs. NIR) für Böden wurde von Pirie et al. (2005) durchgeführt. Sie belegten bessere Schätzergebnisse bei Verwendung von MIR-Spektren für den Boden-pH, C_{org}, Ton- und Sandgehalt, austauschbares Calcium und Magnesium sowie die Kationenaustauschkapazität. Für die Zielgröße C_{org} sehen McCarty et al. (2002) ebenfalls eine Überlegenheit der MIR-Spektroskopie gegenüber VisNIR-Anwendungen. Reeves et al. (2006) stellten dar, dass MIR neben der Bestimmung des Gesamtkohlenstoffgehalts und von C_{org} auch gut geeignet ist, um $\delta^{13}C$-Verhältnisse zu ermitteln. Hierbei ergaben sich sowohl für MIR als auch für NIR hohe Genauigkeiten, bei leicht besseren Ergebnissen für die MIR-Spektroskopie. Hutengs et al. (2019) verglichen VisNIR- und MIR-Spektroskopie für Labor- und auch für Geländespektren (*in situ* Messungen) – in beiden Fällen erwies sich die MIR-basierte Schätzung von C_{org} als deutlich überlegen. Trotz der angeführten Ergebnisse sei darauf hingewiesen, dass die allgemeine bessere Eignung von MIR im Vergleich zu NIR aktuell noch nicht abschließend geklärt ist (Reeves, 2010; Bellon-Maurel und McBratney, 2011; Armenta und de la Guardia, 2014). Dies gilt insbesondere für Geländemessungen; variable Feuchtigkeit und Oberflächenrauigkeit beeinflussen die Leistung der spektroskopischen Methoden, wobei MIR stärker beeinträchtigt wird als NIR. Soriano-Disla et al. (2014) sehen daher eine höhere Robustheit und bessere Portabilität als Vorteile von VisNIR-Systemen. Diese Vorteile werden jedoch durch in den vergangenen Jahren entwickelte portable MIR-Spektrometer (Hutengs et al., 2018) deutlich relativiert.

Aufgrund der unterschiedlichen Informationsgehalte des NIR- und MIR-Bereiches liegt es nahe, beide Bereiche bei Auswertungen zu kombinieren, im einfachsten Falle durch ein einfaches

Aneinanderfügen der Spektren (Viscarra Rossel et al., 2006a; Knox et al., 2015). Knox et al. (2015) verwendeten im Labor gemessene kombinierte Spektren zur erfolgreichen Bestimmung unterschiedlicher Kohlenstofffraktionen (Gesamt-, organischer, hydrolysierbarer und stabiler bzw. „rekalzitranter" Kohlenstoff) mittels PLS und Random Forest (RF) Regressionen. Auf der Basis der erzielten Ergebnisse empfehlen die Autoren den Spektralbereich von 2000 bis 6000 nm zur RF-basierten Modellierung von C, C_{org} und C-Fraktionen. Über ein einfaches Aneinanderfügen der Spektren gehen Terra et al. (2019) deutlich hinaus, indem sie VisNIR- und MIR-Daten über die Berechnung des äußeren (dyadischen) Produkts miteinander fusionieren. Auf diese Weise konnten sie für C_{org} eine deutlich bessere Schätzgüte (R^2=0,81, RMSE=2,42 g kg^1) als auf Basis der unkombinierten VisNIR (R^2=0,69, RMSE=3,38 g kg^{-1}) bzw. MIR-Daten (R^2=0,77, RMSE=2,90 g kg^{-1}) erzielen.

C_{org}-Fraktionen wurden beispielsweise von Zimmermann et al. (2007) erfolgreich auf der Basis von MIR-Daten mittels PLS-Regressionen geschätzt (u.a. gelöster organischen Kohlenstoff (DOC) und partikuläre organische Substanz (POM)). Baldock et al. (2013) quantifizierten neben C_{anorg} und C_{org} auch Huminstoffe, partikulären und stabilen bzw. „resistenten" Kohlenstoff. Janik et al. (2007) gelang mit der Anwendung von MIR und PLSR die Quantifizierung von C_{org}, POM sowie pyrogenem Kohlenstoff (black carbon, BC) bei R^2-Werten zwischen 0,73 und 0,97.

Der Nachweis von BC ist nach den bekannten Methoden (Glaser et al., 1998, Hammes et al., 2007) wie der Analyse von Benzolpolycarbonsäuren (BPCA) zu zeitaufwendig, um dieses Verfahren routinemäßig anzuwenden. Bornemann et al. (2008) führten als Alternative erfolgreich die Bestimmung von BC mit MIR-Spektroskopie durch. Sowohl globale als auch lokale Kalibrationen unter Beachtung der Landnutzung und der Herkunftsregion ermöglichten zufriedenstellende Ergebnisse. Der Anteil an Mellitsäure wurde ebenfalls erfolgreich modelliert, wodurch Aussagen über den Grad der Kondensation des BC möglich erscheinen.

Neben der quantitativen Analyse von Bodeneigenschaften ist die MIR-Spektroskopie auch geeignet, um qualitative Aussagen über die Struktur der OBS abzuleiten (Ellerbrock und Kaiser, 2005; Ludwig et al., 2008). So wurde in einer Studie von Ludwig et al. (2008) angestrebt, die Ergebnisse von NMR-Messungen an Streu- und Bodenproben mit MIR-und VisNIR-Spektroskopie abzubilden. Das Potential, Charakteristiken aus NMR-Messungen darzustellen, konnte gleichermaßen für beide Spektralbereiche belegt werden (Ludwig et al., 2008).

Der in Carbonatmineralen gebundene C_{anorg} stellt eine aus MIR-Daten gut zu schätzende Größe dar. Für die Identifizierung der Gehalte von C_{anorg} in Böden nutzten beispielsweise Tatzber et al. (2007) die Spektralbereiche bei 875 und 2506 cm^{-1}. Trotz geringer Zusammenhänge mit Resultaten der Bestimmung nach Scheibler konnten Umrechnungsfaktoren generiert werden, welche die aufwendigen laboranalytischen Methoden ersetzen könnten.

Ähnlich wie im VisNIR-Bereich liegen auch für den MIR-Bereich zahlreiche Studien zur Schätzung von bodenchemischen und -biologischen Größen vor. Analog der Diskussionen für den VisNIR-Bereich wird auch für den MIR-Bereich diskutiert, inwiefern insbesondere bodenbiologische Größen primär indirekt (d.h. über Korrelationen mit spektral aktiven Konstituenten) geschätzt werden. In diesem Zusammenhang haben Ludwig et al. (2015b) die Eignung von MIR (Labor) zur Quantifizierung von chemischen und biologischen Boden-eigenschaften untersucht. Die Autoren betonen den Nutzen der MIR-Spektroskopie zur Modellierung bodenchemischer Größen. Für bodenbiologische Größen (C_{mic}, N_{mic}) stellen sie fest, dass diese Größen auch über multiple Regressionen aus laboranalytisch relativ einfach zu bestimmenden Parametern modelliert werden können; für diese Größen ergibt sich daher kein zusätzlicher Nutzen der MIR-Spektroskopie. In einer weiteren Studie (Ludwig et al., 2016) zeigen die Autoren dies für weitere Parameter (labile bzw. leichte C- und N-Fraktionen, mineral-assoziierte sowie intermediäre C-

und N-Fraktionen), die alternativ zu spektroskopischen Ansätzen aus pH, C_{org}, N und Texturdaten modelliert werden können.

Eine Studie zur Analyse von Haupt- und Spurenelementen mit NIR- und MIR-Daten von Reeves und Smith (2009) dokumentiert, dass sich sowohl NIR- als auch MIR-Spektroskopie eignen, um eine Vielzahl von Elementen in Böden zu bestimmen. Dabei bestehen allerdings teilweise große Genauigkeitsunterschiede in Abhängigkeit von der Spannweite der Element-Konzentrationen in den Probensets. Towett et al. (2015a) nutzten DRIFT-MIR zur Quantifizierung von Nährstoffen. Die Güteparameter sind für einige Nährstoffe wie Mehlich-3 extrahiertes Ca und Al zufriedenstellend, während Nährstoffe wie Mehlich-3 extrahiertes K, Mn, Fe, oder Cu nur sehr eingeschränkt modelliert werden konnten. Die zusätzliche Kombination von DRIFT-MIR mit Röntgenfluoreszenz-Spektroskopie ermöglichte dabei eine signifikante Verbesserung der Schätzgüte.

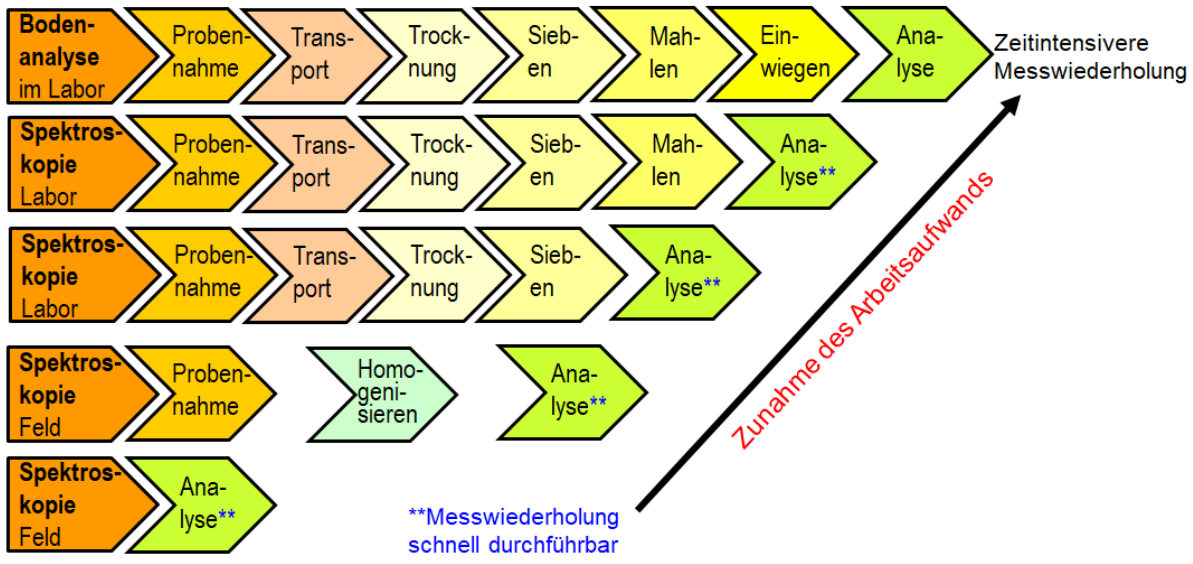
2.8 Vor- und Nachteile spektroskopischer Verfahren im Vergleich mit konventionellen Methoden

Die Nutzung der Spektroskopie in der Analyse von Böden ist im Vergleich mit den konventionellen laboranalytischen Methoden sowohl mit Vor- als auch mit Nachteilen behaftet, was in einer Vielzahl von Reviews und Studien dargestellt wird (Janik et al., 1998; Viscarra Rossel et al., 2006; Stenberg et al., 2010; O'Rourke und Holden, 2011; Bellon-Maurel und McBratney, 2011; Reeves, 2012; Armenta und de la Guardia, 2014; Nocita et al., 2015; England und Viscarra Rossel, 2018).

Als nicht-destruktive Methoden unterscheiden sich VisNIR- und MIR-Spektroskopie von chemischer Laboranalytik hinsichtlich der einzuhaltenden Arbeitsvorgänge. Grundlegende Arbeitsschritte jeder konventionellen (nass-)chemischen Bodenanalyse sind die Probennahme, der Transport ins Labor, Konditionierung der Probe (Sieben, Homogenisieren, gegebenenfalls Trocknen und Lagern), Vorbereitung der Probe (wie Einwiegen, Aufschlämmen oder Extrahieren), die eigentliche Analytik, nachfolgend Datenbearbeitung und -auswertung, abschließend eventuell die Entsorgung von Abfällen (Armenta und de la Guardia, 2014). Jeder Bearbeitungsschritt bedeutet, unabhängig davon, ob es sich um klassische Laboranalytik oder um ein spektroskopisches Verfahren handelt, zusätzlichen Zeitbedarf und damit verbunden zusätzliche Kosten. Grundsätzlich eignen sich spektroskopische Verfahren im Vergleich deutlich besser, um Arbeitsschritte einzusparen (Abbildung 1).

Abbildung 1: Bearbeitungsschritte für die Analyse von Bodenproben

Schematische Darstellung der Bearbeitungsschritte für die Analyse von Bodenproben mit (nass-)chemischen sowie spektroskopischen Verfahren (von links nach rechts). Jeder zusätzliche Schritt beinhaltet eine Zunahme an Arbeits- und Zeitaufwand.



Quelle: Eigene Darstellung

Bereits die Probenentnahme und -vorbereitung für Laboranalysen gestaltet sich in Abhängigkeit von dem jeweils untersuchten Parameter unterschiedlich (Blume et al., 2010). Während beispielsweise für bodenchemische Analysen der Boden meist gesiebt (<2 mm) und luftgetrocknet vorliegen muss, werden für bodenphysikalische Untersuchungen häufig ungestört entnommene Proben verwendet; für bodenbiologische Fragestellungen sollten die Proben möglichst feldfrisch (dennoch homogenisiert) vorliegen bzw. nach längerer Probenlagerung entsprechend vorbehandelt werden. Spektroskopische Verfahren können grundsätzlich an unterschiedlich

aufbereitetem Probenmaterial sowohl im Labor als auch im Gelände durchgeführt werden (Abbildung 1). In der überwiegenden Zahl der vorliegenden Studien wurde jedoch aufbereitetes Probenmaterial im Labor (nach Trocknen, Sieben, Mörsern bzw. Mahlen der Probe) genutzt (Viscarra Rossel et al., 2006; Bellon-Maurel und McBratmey, 2011; England und Viscarra Rossel, 2018). Neben Feldmessungen durch portable Geräte besteht im VisNIR-Bereich auch die Möglichkeit der fernerkundlichen Datenerfassung mit zusätzlich notwendigen Arbeitsschritten der Datenvorprozessierung wie z.B. Rektifizierung und Atmosphärenkorrektur (Chabrillat et al., 2002). Grundsätzlich ist zu beachten, dass fernerkundlich aufgenommene Spektren von unbedeckten Böden und spektroskopische Gelände- und Labormessungen systematische Unterschiede (Skalierungseffekte) aufweisen (Stevens et al., 2008; Vohland et al., 2017). Durch das Mörsern bzw. Mahlen und das Trocknen von Probenmaterial ändert sich dessen Reflexionsverhalten. Es kommt zu einem Anstieg der Reflexion über alle Wellenlängenbereiche des VisNIR-Spektrums durch verminderte Wirkung von Mikroschatten und verringerte Absorption durch Bodenwasser (Rodionov et al., 2014; Armenta und de la Guardia, 2014).

Die Anwendung von an trockenen Bodenproben gewonnenen spektralen Schätzmodellen auf feuchte Proben oder umgekehrt kann aufgrund der unterschiedlichen Reflexionscharakteristika (sowohl im VisNIR- als auch im MIR-Bereich) zu erheblichen Fehlern bzw. Schätzungenauigkeiten führen. Allerdings kann die Größe der Bodenfeuchte ebenfalls aus der spektralen Information abgeleitet werden, aus dem Spektrum selbst kann also auch die Information zur notwendigen Modellkorrektur für andere Zielgrößen gewonnen werden. Nocita et al. (2013) schlagen dazu beispielsweise die Verwendung eines normierten Bodenfeuchte-Indizes (NSMI; Haubrock et al., 2008) vor, der feuchtesensitive Reflexionswerte bei 1800 und 2119 nm miteinander verrechnet. Neben der Feuchtigkeit von Böden hat auch die Rauigkeit einen wesentlichen Einfluss auf die Qualität und das Ergebnis spektroskopischer Messungen. Bei rauen Oberflächen kommt es zur Ausbildung von Schattenräumen, wodurch spektroskopische Messungen stark beeinflusst werden (Wu et al., 2009; Piekarczyk et al., 2016). Dieser Effekt kann durch eine Glättung der Oberfläche oder durch die Verwendung einer zusätzlichen und möglichst senkrecht über der Messfläche positionierten Lichtquelle im Labor verringert werden.

Im Labor sind Messungen im Vergleich zu *in situ* Analysen sehr gut standardisierbar und reproduzierbar (Udelhoven et al., 2003; Stenberg et al., 2010). Dennoch ist zu beachten, dass in Ringversuchen selbst identische Spektrometer unter Laborbedingungen unterschiedliche Messergebnisse erzielen können (Pimstein et al., 2010). Daher wird die bisher noch fehlende Einführung von einheitlichen Referenzstandards und Messprotokollen, wie sie im Vergleich in der chemischen Analytik vorhanden sind, für eine exakte und vergleichbare Spektroskopie als notwendig erachtet (z.B. ISS – internal soil standard; Pimstein et al., 2010), um von Labor zu Labor vergleichbare Spektren zu erhalten und eine direkte Vergleichbarkeit von Ergebnissen unterschiedlicher Studien zu erreichen (Ben-Dor et al., 2015; Pimstein et al., 2010; Nocita et al., 2015).

Während laboranalytische Methoden zur Bestimmung von Bodeneigenschaften irreversibel destruktiv sind und deshalb keine Messwiederholung an der exakt identischen Probe zulassen, bieten spektroskopische Anwendungen die Möglichkeit, über Messwiederholungen eine Reduzierung von Messunsicherheiten zu erreichen (Armenta und de la Guardia, 2014; Nocita et al., 2015), was durch die sehr kurze Dauer einer Einzelmessung begünstigt wird. Um hochwertige Spektren zu erhalten sind in der Regel oftmalige Messwiederholung notwendig. Dennoch liegt die Messdauer deutlich unter der Bearbeitungsdauer von (nass-)chemischen Verfahren. Das spektroskopisch gemessene Spektrum ist (im Gegensatz zum chemisch direkt ermittelten Wert eines bzw. einiger weniger Analyten) komplex, da sich die spektralen Merkmale mehrerer Bodenkonstituenten in dem gemessenen Signal ausdrücken und eventuell

überlagern. Dies beinhaltet die Möglichkeit, mehrere Bodengrößen gleichzeitig aus dem Spektrum abzuleiten, verlangt jedoch auch geeignete multivariate-statistische Berechnungsmodelle (wie PLSR oder Methoden des maschinellen Lernens), um aus dem multikollinearen Merkmalsraum die wichtigsten Informationen in Bezug auf die jeweilige Zielgröße zu extrahieren und für die nachfolgende Schätzung zu nutzen. Die jeweils gewählte multivariate Modell-Kalibrationsmethode ist bedeutsam hinsichtlich der Komplexität des Modells und, in Abhängigkeit von den Eigenschaften des untersuchten Probenkollektivs, der erreichbaren Schätzgüten.

Die Kalibration spektroskopischer Schätzmodelle erfolgt immer auf der Basis einer Mindestanzahl von Proben, für die über die spektroskopische Messung hinaus (nass-)chemisch ermittelte Referenzwerte der Zielgröße vorliegen müssen (Islam et al., 2003; Viscarra Rossel et al., 2006; Stenberg et al., 2010; Nocita et al., 2015). Die optimale Auswahl einer möglichst geringen Anzahl von Proben zur Aufstellung eines geeigneten Kalibrationsmodells, das heißt die Wahl eines geeigneten statistischen Sampling-Verfahrens, ist daher ein Kernanliegen der Spektroskopie, um sowohl die Genauigkeit der Schätzungen als auch den entstehenden Aufwand zu optimieren (Ramirez-Lopez et al., 2019). Aufgrund der vorzunehmenden Modellkalibration sind Genauigkeiten in der chemischen Analytik und erzielbare Genauigkeiten in der Spektroskopie nicht zu trennen; Fehler in der chemischen Referenzwerteermittlung führen zu entsprechend großen Fehlern in der spektroskopischen Modellierung (Demattê et al., 2019).

Insbesondere für den VisNIR-Bereich stehen umfangreiche Spektralbibliotheken unterschiedlicher räumlicher Skalierung (lokal; kontinental wie z.B. die europäische LUCAS „topsoil" Spektralbibliothek, Tóth et al. (2013); global, Viscarra Rossel et al (2016)) zur Verfügung, die es ermöglichen, Kalibrationsmodelle für lokale Anwendungen sowie für größere Gebietsskalen zu erstellen. Für den MIR-Bereich sei die USDA National Soil Survey Center (NSSC-KSSL)-Spektralbibliothek mit mehr als 50.000 Proben aus dem Gebiet der USA genannt. Eine optimierte Anwendung von Spektralbibliotheken bietet die Technik des *Spikings* (vgl. Übersicht in Seidel et al., 2019), d.h. die lokale Gültigkeit einer Kalibration wird durch das Hinzufügen einer geringen Zahl lokaler Proben optimiert. Die gleichzeitige Anwendung mehrerer Spektralbibliotheken wird allerdings erschwert durch eine nur bedingt gegebene Interoperabilität, die auf Unterschiede in der Beprobung, der Probenvorbereitung, den Spezifikationen der eingesetzten Spektrometer und den jeweils angewandten Messprotokollen zurückzuführen ist (Nocita et al., 2015).

Ein möglicher Kostenvorteil der Spektroskopie gegenüber chemischer Analytik hängt unter anderem von der gewählten Labormethode ab, da unterschiedliche (nass)chemische Standardmethoden zur Quantifizierung von OBS- bzw. C_{org}-Gehalten existieren. Die drei wichtigsten sind die Walkley-Black Methode (unter Verwendung von Kaliumdichromat und Schwefelsäure, in Deutschland als Lichterfeldermethode bekannt), die Veraschung bei 500 °C (*Loss-on-ignition*, LOI) und die trockene Verbrennung im Elementaranalysator mit nachgeschalteter Gaschromatographie. Die drei Methoden unterscheiden sich bezüglich der Genauigkeit und Kosten. Methodische Details finden sich z.B. bei Blume et al. (2010) und Carter und Gregorich (2007). In Deutschland wird über die DIN ISO 10694:1996-08 die trockene Verbrennung mit Gaschromatographie als die teuerste, aber auch genaueste Methode empfohlen. Eine im Rahmen dieser Studie durchgeführte Befragung von fünf verschiedenen akkreditieren Laboratorien ergab einen durchschnittlichen Analysepreis mit dieser Methode von circa 18 € pro Probe.

Ein Vergleich zwischen spektroskopischen Methoden und nasschemischen Laboranalysen hinsichtlich Kosten pro Probe, analytischer Genauigkeit und Zeitaufwand wurde von O'Rourke und Holden (2011) vorgenommen. Bei dieser Studie wurden die Bestimmung des C_{org}-Gehaltes

von Böden im Labor mittels Walkley-Black-Methode, Elementaranalysator, VisNIR- (portables Spektrometer und Laborspektrometer NIR), MIR-Reflexionsspektroskopie (Laborspektrometer NIR/MIR bundle) sowie hyperspektraler Bildgebung (NIR) durchgeführt. Dieser Vergleich (mit Literaturstudie) dokumentierte, dass VisNIR-Spektroskopie und hyperspektrale Bildgebung zwar weniger genaue Ergebnisse liefern als die C_{org}-Elementaranalyse, andererseits aufgrund eines 10fach günstigeren Preises die kostengünstigsten Verfahren darstellen. Die Relevanz der unterschiedlichen Kosten der jeweiligen Methoden nimmt mit der Probenzahl zu (Schwartz et al., 2012) und kann bei mehreren hundert Proben Einsparungen um bis zu 2/3 bedeuten (Tóth et al., 2013). Insbesondere bei der gleichzeitigen Bestimmung mehrerer Zielgrößen pro Bodenprobe sind die Analysekosten mittels Spektroskopie deutlich niedriger als bei Anwendung der (nass)chemischen Methoden, die nur die Bestimmung jeweils eines Parameters gestatten (Nduwamungu et al., 2009). Nduwamungu et al. (2009) ermittelten zur gleichzeitigen Bestimmung der Gehalte an C_{org}, Gesamt-C, Gesamt-N, N_{min} sowie der KAK, des pH-Werts und der Bodentextur eine Kostenreduktion von 51 bis 94 % durch NIR-Spektroskopie im Vergleich zu konventionellen, (nass)chemischen Referenzmethoden, je nach Labor und Zielgröße. Andere Studien kommen zu ähnlichen Ergebnissen einer Kostensenkung durch den Einsatz von VisNIR-Spektroskopie auf 1/3 bis 1/10 der Kosten konventioneller Methoden (Debaene et al., 2014; Nocita et al., 2015; Paul et al., 2019;).

2.9 Technische Lösungen in der Spektroskopie einschließlich der „on -the-go“ Messung

Der aktuelle Arbeitsaufwand für die C_{org}-Bestimmung kann neben einer reduzierten Probenaufbereitung vor allem mit technischen Hilfsmitteln und mobilen Sensoren reduziert werden. „On the go“ Sensoren machen aufwendige Probennahmen überflüssig, da mit ihnen die Detektion von wichtigen Bodenparametern an jeder Stelle eines Felds erreicht werden kann, indem sie mit Hilfe einer entsprechenden Plattform über die Fläche bewegt werden. Die klassische Punktmessung z.B. mit einem Feldspektroradiometer wird demnach ersetzt durch ein permanent messendes System (mit kontinuierlicher Spektrenaufzeichnung). Reviews von Adamchuk (2004), Viscarra Rossel (2011) und Pallottino (2019) geben einen Überblick über unterschiedliche Messprinzipien und Anwendungen von „on the go“ bzw. „*Proximal Sensing*“ Sensoren. Der Schwerpunkt der Reviews liegt auf der Analyse sowohl von Böden als auch von Nutzpflanzen, integriert unter den Aspekten des „*Precision Farming*“. Die technische Vorgehensweise zur Untersuchung von Nutzpflanzen ist vergleichbar mit der Vorgehensweise zur Analyse von Böden und bietet potenzielle Schnittstellen. Methoden zur Bestimmung von Pflanzenkrankheiten oder der punktgenauen Beprobung von Pflanzen bzw. Pflanzenteilen oder Böden an definierten Standorten werden z.B. von Andújar et al. (2018), Herrmann et al. (2018) oder Huuskonen et al. (2018) beschrieben.

Adamchuk et al. (2011) und Viscarra Rossel et al. (2011) geben eine Übersicht zu verschiedenen Methoden der sensorbasierten Bodenanalyse. Hierzu zählen Verfahren, welche Gamma- und Röntgenstrahlung nutzen, Mikro- und Radiowellen-basierte Verfahren, spektroskopische (optische) Ansätze im UV-, Vis- und IR-Wellenlängenbereich, elektrische bzw. elektomagnetische Verfahren, mechanische, akustische und elektromagnetische Verfahren. Der Informationsgehalt der mit den unterschiedlichen Techniken durchgeführten Messungen unterscheidet sich erheblich, die integrative Verwendung von Sensoren mit unterschiedlichen Messprinzipien verbessert daher z.B. die Schätzung von Parametern der Bodenfruchtbarkeit wie pflanzenverfügbare Nährstoffe, OBS oder Größen der Bodentextur. Technische Schwierigkeiten limitieren jedoch, neben dem Kostenfaktor, die Möglichkeiten der Sensorkombination. Die Wahl eines optimalen Sets von Sensoren gehört daher zu den wichtigen (zukunftsweisenden) Entscheidungen im „*Precision Farming*“-Arbeitsbereich (Gebbers et al., 2016).

Die Studien von Christy (2008) und Rodionov et al. (2015) seien beispielhaft für VisNIR-spektroskopische Feldstudien mit traktorgezogener Sensorik genannt. Dabei wurden abgedunkelte bzw. geschlossene Messkammern mit künstlicher Lichtquelle und entsprechender Messoptik zur kontinuierlichen Messung eingesetzt. Störgrößen wie Staub oder diffuser Lichteinfall wurden durch die Bauweise der Messkammern minimiert. Um Rauigkeitseffekte zu reduzieren, wurden Walzen zur mechanischen Gättung der Bodenoberfläche eingesetzt (Rodionov et al., 2015). Die Messung von C_{org}, Bodentextur und Leitfähigkeit durch VisNIR wurde von Knadel et al. (2015) mit einer mobilen Sensorplattform realisiert. Die VisNIR-Messungen wurden an einem im Boden versenkten Schaft bei einer Geschwindigkeit von 5 km/h durchgeführt. Mit einem Echtzeit-VisNIR-Sensor führten Kodaira et al. (2013) *in situ* Messungen zur Bestimmung von Bodeneigenschaften wie C_{org} durch. Montiert an einem Traktor befand sich der Sensor hinter einer Streichschiene, durch die eine Glättung der zu messenden Bodenoberfläche erfolgte.

Ben-Dor et al. (2017) präsentieren mit SoilPRO (Soil field PRObe) eine weitere Möglichkeit, die Lücke zwischen spektralen Messungen im Labor und im Gelände zu schließen. Dabei stellt SoilPRO eine tragbare Messkammer dar, die über einen Glasfaseranschluss mit einem Feldspektrometer verbunden werden kann und über eine künstliche Beleuchtungsquelle

verfügt. Allgemein erlauben die in den verschiedenen Studien eingesetzten Messkammern eine Standardisierung der vorgenommenen Geländemessungen unter Reduzierung wirksamer Störfaktoren.

Weniger standardisiert, jedoch über die Erfassung der Bodenoberfläche hinausgehend, sind die spektroskopischen Messungen von Gras et al. (2014) und Cambou et al. (2016), die direkt am Bohrkern vorgenommen wurden. Die dort dargestellten Messungen bieten die Möglichkeit der schnellen *on-site* Erfassung von Bodenprofileigenschaften. In Böden mit einem Steingehalt <5 % nutzten Doetterl et al. (2013) Schlagbohrmaschinen zur Entnahme von Bohrkernen; sie analysierten die Bohrkerne VisNIR-spektroskopisch bei einer vertikalen Auflösung von 3 cm. Im Vergleich zu traditionellen Verfahren der C_{org}-Analyse lieferte diese Vorgehensweise detaillierte Informationen über die C_{org}-Verteilung in Ober- und Unterboden bei deutlicher Kosten- und Zeitersparnis.

Fernerkundliche Verfahren bieten ebenfalls die Möglichkeit der direkten und gleichzeitig flächenhaften spektroskopischen Messung von Bodeneigenschaften. Die Möglichkeit zur Bestimmung diverser Bodeneigenschaften mit fernerkundlich eingesetzten abbildenden Hyperspektralsystemen („imaging spectroscopy“) ist unter anderem in Arbeiten von Stevens et al. (2008, 2010), Gomez et al. (2008), Hbirkou et al. (2012) oder Vohland et al. (2017) dargestellt. In diesen Studien erfolgte die Datenakquise mit flugzeuggetragenen Sensoren. Hinsichtlich der Beobachtungsskala vermitteln Drohnen (*unmanned aerial vehicles*, UAV) zwischen Geländemessungen und flugzeuggestützten Messungen. Als vorteilhaft stellt sich dabei die schnelle Gewinnung von räumlich und (mit Einschränkung auch) spektral hochaufgelösten Daten dar, welche für die Schätzung von Bodenparametern wie C_{org}, ein entsprechendes Langzeitmonitoring und die Erfassung ihrer Verteilung auf Landschaftsebene verwendet werden können (Aldana-Jague et al., 2016). Zu beachten ist eine Beschränkung der Sensorik bei UAV-Flügen (technisch: Snapshot-Technologie anstelle von Scannern, Beschränkung des Gewichts je nach Bauart der Drohne). Jedoch bieten auch relativ einfache Multispektralkameras auf Drohnen unter Verwendung von Spektralindizes die Möglichkeit der quantitativen Schätzung von Bodenkenngrößen wie C_{org} (vgl. Thaler et al., 2019). Limitierend für alle fernerkundlichen Verfahren wirken Vegetation bzw. Ernterückstände auf der erfassten Fläche. Spektrale Entmischungsalgorithmen bieten bei partieller Bedeckung des Bodens eine Möglichkeit, den spektralen Einfluss der Nicht-Boden Anteile aus der integrierten fernerkundlichen Messung (Problem von Mischpixeln) herauszurechnen (Bartholomeus et al., 2011; Somers et al., 2011;).

3 Methodisches Vorgehen zur Anwendung von spektroskopischen Verfahren zum Vergleich von *in situ* und Labormessungen mit laboranalytischen Verfahren

3.1 Untersuchungsgebiet

Die Großregion Trier mit dem Trierer Becken, der Wittlicher Senke und dem westlichen Hunsrück wurde aufgrund der großen Bandbreite unterschiedlicher geologischer Ausgangssubstrate als Untersuchungsgebiet gewählt. Dadurch wurden innerhalb der Großregion Trier vier voneinander abgegrenzte, landwirtschaftlich genutzte Untersuchungsgebiete für die Beprobung ausgewählt. Die einzelnen Untersuchungsgebiete wurden anhand der jeweiligen lithographischen Gruppe des anstehenden geologischen Ausgangsmaterials benannt. Die Ausgangssubstrate umfassten Tonschiefer des Devon, Sandsteine des Lias, schluffige Sandsteine des Rotliegenden sowie Kalkstein des Muschelkalk. Im Folgenden werden die Böden mit den Begriffen „Devon“, „Lias“, „Rotliegend“ und „Muschelkalk“ bezeichnet. Die Ausgangssubstrate sind häufig in Form von mit Löß durchsetzten, verwitterten Deckschichten und seltener unmittelbar als Ausgangsgesteine bodenbildend. Dennoch tragen sie in hohem Maß zum Stoffbestand und damit zur Bodenfarbe und den spektroskopischen Eigenschaften der Böden bei. Die ausgewählten Gebiete umfassten jeweils eine große Bandbreite an Bodentypen und Standorteigenschaften und erlaubten somit eine Beprobung von Böden mit unterschiedlichem Stoffbestand und unterschiedlicher landwirtschaftlicher Nutzung (Ackerbau und Grünland).

Das Untersuchungsgebiet „**Lias**“ ist auf dem Wolsfelder (49°54'0.77 N, 6°26’15.07 E) und dem Ferschweiler Plateau (49°51'12.08 N, 6°24'53.73E) lokalisiert. Diese Plateaus befinden sich im Eifelkreis Bitburg-Prüm nahe der Grenze zu Luxemburg und liegen ca. 21 km nordwestlich von Trier. Die beprobten Standorte befinden sich im Mittel in 354 m Höhe, wobei die Spanne von 309-380 m reicht.

Das Ausgangssubstrat im Untersuchungsgebiet Lias ist der plateaubildende Luxemburger Sandstein. Dieses Gestein wird der untersten der drei lithographischen Gruppen des südwestdeutschen Jura, dem schwarzen Jura (199 - 175 Mio. Jahre) zugeordnet. Die nichtkarbonatische Sandfraktion gilt als gut sortierter mittelsandiger Feinsandstein. Das Gestein ist im nicht verwitterten Zustand blaugrau, gelbweiß oder grau verwitternd. Nach Entkalkung durch Grund- und Oberflächenwasser bleibt ein mürber, orangegelber Sandstein zurück, welcher auch als „Ernzener Sand“ bezeichnet wird. Das Untersuchungsgebiet „Lias“ ist durch diesen verwitterten, entkalkten Sandstein geprägt (Landesamt für Geologie und Bergbau, 2005; Wagner et al., 2012). Die aus dem geologischen Ausgangsmaterial gebildeten Bodentypen im Untersuchungsgebiet Lias sind meist Regosole oder Braunerden mit sandigen bis lehmigen Bodenarten. Die landwirtschaftlichen Nutzflächen sind hauptsächlich ackerbaulich genutzt, wohingegen Flächen bevorzugt dann als Grünland bewirtschaftet werden, wenn der Steingehalt hoch oder die Bodenmächtigkeit gering ist.

Das Untersuchungsgebiet „**Devon**“ befindet sich ca. 12 km südlich von Trier (49°38'45.66 N, 6°40'7.46 E). Das untersuchte Areal liegt im westlichen Hunsrück, auf den Pellinger Hochflächen. Die Hochflächen liegen im Wesentlichen auf einer Höhe von 400 – 500 m über NN; die höchste Erhebung ist der Dreikopf (510 m). Die beprobten Standorte liegen im Mittel in einer Höhe von 488 m, wobei sich insgesamt eine Spanne von 454 - 510 m ergibt. Neben der landwirtschaftlichen Nutzung wird das Areal wegen einer hohen Windhöffigkeit intensiv zur Stromerzeugung mittels Windkraftanlagen genutzt. Charakteristisch für das Untersuchungsgebiet Devon ist der

Hunsrückschiefer der Zerf-Schicht, welcher im Unterems (408 - 393 Mio. Jahre) im geologischen Zeitalter Devon entstanden ist. Die Zerf-Schichten sind gekennzeichnet durch eine Wechsellagerung von quarzitischen Sandsteinen, Grauwackenschiefern und stark sandigen Tonschiefern (Wagner et al., 2012). Die Bodentypen im Untersuchungsgebiet Devon stehen in starker Abhängigkeit vom Relief, da hier im Hangbereich oder Hangkuppen häufig Ranker vorliegen, während in Niederungen oder dem Hangfußbereich meist Braunerden vorzufinden sind. Die Bodenarten sind in diesem Gebiet auf lehmige Texturen beschränkt.

Das Teiluntersuchungsgebiet „**Rotliegend**“ befindet sich östlich der Stadt Wittlich (49°59'31.73 N, 6°57'23.11 E) und ca. 34 km nordöstlich von Trier. Die beprobten Standorte finden sich in Höhenlagen von 155 - 227 m, im Mittel in einer Höhe von 181 m. Dieses Areal liegt im nordöstlichen Bereich der Wittlicher Senke. Die Senke entstand infolge der variszischen Faltung, als intramontanes Becken, das durch Sedimente des Rotliegend aus dem Unteren Dryas (300-260 Mio. Jahre) gefüllt wurde (Stets, 2004; Meyer, 2013).

Im Untersuchungsgebiet „Rotliegend“ ist die Altrich-Formation die dominierende Formation der geologischen Einheit Rotliegend. Diese Formation umfasst überwiegend feinkörnige Sedimente (Stets, 2004). Die Altrich-Formation ist in die Salmtal- (rAS) und Berlingen- (rAB) Subformationen unterteilt. Bei diesen Formationen handelt es sich um rote, geröllfreie Feinsandsteine und feinsandige Mittelsandsteine sowie Schluffsteine. Neben den Formationen des Rotliegenden wird das Untersuchungsgebiet auch von Decklehmen, Fließerden, Löß und Talauensedimenten geprägt (Stets, 2004). Die hauptsächlich auftretenden Bodentypen im Rotliegend sind Regosole und Braunerden. Vereinzelt können Parabraunerden mit Hydromorphie-Merkmalen oder Kolluvien auftreten. Die Textur der Böden reicht von sandigen bis zu lehmigen Bodenarten.

Das Teiluntersuchungsgebiet „**Muschelkalk**“ liegt nördlich von Trier im Raum Zemmer/Orenhofen (49°53'21.64 N, 6°38'36.02 E). Die beprobten Standorte befinden sich im Mittel in einer Höhe von 354 m wobei die Spanne von 323 – 383 m reicht. Das Areal ist geprägt durch den triassischen Buntsandstein (251-243 Mio. Jahre), Muschelkalk (243-235 Mio. Jahre), tertiäre Sedimente (66-2.5 Mio. Jahre) und äolische Lößablagerungen sowie Decklehme, die auf Fließerde-Dynamik basieren.

Der Muschelkalk als geologische Einheit in der Region Trier entstand aus einem von Südosten eindringenden flachen Meer. Der Untere Muschelkalk (243-240 Mio. Jahre) ist im Untersuchungsgebiet in der sandig-dolomitischen Fazies des Muschelsandsteins ausgebildet (Meyer, 2013). Die Beprobung erfolgte auf Standorten, welche als Substrat den Unteren Muschelkalk oder Decklehme bzw. Fließerden aufwiesen. Aufgrund des inselartigen Auftretens des unteren Muschelkalks im Untersuchungsgebiet finden sich die Standorte im Untersuchungsgebiet Muschelkalk innerhalb von Hangcatenen im Ober- oder Mittelhang. Häufige Bodentypen im Muschelkalk sind Rendzinen, Braunerden und Kolluvisole. Die von schluffigen Texturen geprägten Bodentypen weisen häufig Hydromorphie-Merkmale auf.

Anhand von Rasterdaten des Deutschen Wetterdienstes (DWD) wurden für die untersuchten Standorte Informationen zur jährlichen Niederschlagsmenge (mm) und der Jahresdurchschnittstemperatur (°C) der klimatischen Zeitreihe 1980-2010 ermittelt. Die Teiluntersuchungsgebiete sind klimatisch ozeanisch geprägt und variieren bezüglich Temperatur, Niederschlag und der Höhe über Normalnull bzw. der ökologischen Höhenstufe (Tabelle 4). Die 30-jährige Durchschnittstemperatur nimmt mit zunehmender Höhenlage der Untersuchungsgebiete ab. Für die Niederschlagsmenge zeigt sich der gleiche Zusammenhang zur Höhenlage und zudem ein Gradient, mit abnehmender Niederschlagsmenge von West nach Ost, der der vorherrschenden Windrichtung aus West entspricht.

Tabelle 4: Standortspezifische geopgraphische Informationen

Mittlere Temperatur und Niederschlagsdaten für die Teiluntersuchungsgebieten aus Rasterdaten des Deutschen Wetterdienstes sowie Angaben zur Höhe über Normalnull und der ökologischen Höhenstufe.

	Devon	Lias	Muschelkalk	Rotliegend
Temperatur [°C]	8,6	8,9	9,1	10,0
Niederschlag [mm]	988	860	855	730
Höhe [m ü. NN]	454-510	308-380	323-383	155-227
Höhenstufe	montan	submontan	submontan	kollin

3.2 Geländearbeit

Die Geländearbeiten wurden im Frühjahr und Sommer 2017 sowie 2018 durchgeführt. Im Rahmen dieser Geländekampagnen wurden insgesamt 200 Standorte beprobt. Weitere 105 Bodenproben wurden 2018 im Rahmen gesonderter Fragestellungen zur Erfassung der stofflichen Heterogenität auf der Feldskala entnommen. Die Flächenauswahl der beprobten Standorte erfolgte nach Auswertung von Kartenmaterial sowie Geländebegehungen. Als Kartenmaterial dienten Bodenkarten und geologische Karten der Region Trier (Stets, 2004; LGBRLP, 2005; Dittrich, 2011; Wagner et al., 2012; Landesamt Geologie und Bergbau, 2017). Die Untersuchungsflächen werden alle landwirtschaftlich genutzt. Insgesamt wurden 150 Acker- und 50 Grünlandstandorte beprobt und untersucht. Um einen gleichverteilten Datensatz zu erhalten, wurden in jedem der Teilgebiete insgesamt 50 Standorte beprobt.

An allen Standorten wurde zunächst mittels eines 1 m Pürckhauer–Bohrstocks eine vollständige Profilaufnahme durchgeführt. Im Anschluss wurden spektroskopische Messungen wie in **Kapitel 3.3.2** beschrieben durchgeführt. Die beprobten Böden wurden nach der spektroskopischen *in situ* Messung als Mischprobe nachfolgend im Labor für bodenchemische Analysen bzw. weitere laborspektrometrische Messungen verwendet. Zur Untersuchung der Trockenrohdichte im Ap- bzw. Ah-Horizont wurden pro Standort jeweils drei ungestörte Bodenproben mittels 100 cm^3 Edelstahlstechringen entnommen.

Um die Einsatzfähigkeit der spektralen Messgeräte zur Erfassung der **Heterogenität von Ackerflächen** zu erproben, wurden in den Teilgebieten Devon, Lias und Rotliegend nach einer Geländebegehung drei Flächen ausgewählt, die bereits aufgrund des Reliefs eine möglichst heterogene Geländeoberfläche aufwiesen. Auf jeder dieser Flächen wurde entlang eines gleichmäßig verteilten Punkterasters (n = 35) mittels Split-Tube-Probennehmer je eine Bodenprobe entnommen und im Anschluss spektral eingemessen.

In allen Fällen wurden Flächen mit Vegetationsbedeckung beprobt bzw. untersucht. Dabei gab es zwischen den Standorten und insbesondere den Beprobungszeitpunkten (Beprobungen erfolgten von März bis August) zum Teil deutliche Unterschiede in der Vegetationsentwicklung. An den ackerbaulich bewirtschafteten Standorten wurden diverse Getreidesorten, Raps sowie vereinzelt Hackfrüchte angebaut. Aufgrund dessen war es nicht möglich Acker- bzw. Grünland-standorte zu einem einheitlichen Wachstumsstadium der Vegetation zu untersuchen.

3.3 Experimentelle Arbeiten

3.3.1 Laboranalytische Bestimmung bodenphysikalischer und -chemischer Parameter

Zur Vorbereitung der chemischen Analyse wurden die Proben auf <2 mm gesiebt, homogenisiert und luftgetrocknet. Nach der Trocknung wurden die Proben in PE Beuteln gelagert und den nachstehenden Analysen zugeführt.

Der **Steingehalt** wurde nach der 2 mm-Siebung gravimetrisch ermittelt. Visuell erkennbare Pflanzenstreureste und Feinwurzeln wurden entfernt. Die Bearbeitung der Proben erfolgte im feldfrischen Zustand. Zur Ermittlung des Wassergehaltes wurde gesiebter Boden für 24 Stunden bei 105 °C in einem Umlufttrockenschrank getrocknet und der Wasserverlust gravimetrisch bestimmt.

Proben zur Bestimmung der **Trockenrohdichte** wurden während der Feldarbeit unter Verwendung von Edelstahlstechringen (100 cm^3) genommen. Die Stechringproben wurden bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und aus dem resultierenden Gewicht die Trockenrohdichte (**GL. 11**) bestimmt (Hartge und Horn, 2009). Die Vorratsberechnung für C_{org} wurde nach **GL. 12** durchgeführt, wobei neben der Trockenrohdichte, dem C_{org}-Gehalt und der Horizontmächtigkeit auch der Steingehalt berücksichtigt wurde.

GL. 11 $$Trockenrohdichte\left[\frac{g}{cm^3}\right] = \frac{Masse\ im\ Stechring\ [g]}{Volumen\ des\ Stechringes\ [cm^3]}$$

GL. 12 $$C_{org}\text{-}Vorrat\left[\frac{t}{ha}\right] = C_{org}\ [\%] \times Trockenrohdichte[g/cm^3] \times Horizontmächtigkeit\ [cm^{-1}] \times (1\text{-}Steingehalt\ [\%]/100)$$

Zur Messung des **Boden-pH** wurde luftgetrockneter Boden (<2 mm) in einer 0,01 M $CaCl_2$ Lösung suspendiert und der pH-Wert mit einer pH/Cond 340i Glaselektrode (WTW GmbH, Weilheim) bestimmt. Das Boden-Lösungsverhältnis der Suspension war 1:2,5 (Masse/Masse).

Die Analyse der **Gesamtgehalte an Kohlenstoff und Stickstoff** erfolgte an gemörsertem, bei 105 °C getrocknetem Boden. Das Probenmaterial wurde in Zinnkartuschen eingewogen und mittels trockener Verbrennung im Elementaranalysator Elemental Analyzer EA3000 Series (HEKAtech GmbH, Wegberg) analysiert. Proben mit einem pH-Wert > 6,6 wurden zusätzlich auf Carbonate untersucht, sofern ein carbonathaltiges Ausgangsgestein vorlag. Bodenproben (pH > 6,6) aus Teilgebieten ohne carbonathaltige Ausgangsmaterialien wurden zuvor mittels Carbonatschnelltest untersucht. Die exakte Bestimmung der Carbonatgehalte erfolgte am IC-Kit 3100 M (HEKAtech GmbH, Wegberg) kombiniert mit dem EA3000 Elementaranalysator. Dabei werden Carbonate bei 100 °C durch Phosphorsäurezugabe zerstört und das freiwerdende CO_2 quantitativ gemessen. Der Gehalt an organischem Kohlenstoff wurde aus der Differenz zwischen dem totalen Kohlenstoffgehalt und dem anorganischen Kohlenstoffgehalt berechnet (TC – C_{anorg} = C_{org}).

Dithionit extrahierbare Oxide wurden nach Mehra und Jackson (1960) bestimmt. Jeweils 2 g luftgetrockneter, gesiebter Boden wurden mit 40 ml 0,3 M Natriumcitrat (Carl Roth GmbH & Co. KG, Karlsruhe, Deutschland) sowie 10 ml 1 M $NaHCO_3$ (Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland) versetzt und in einem Wasserbad bei 75 – 80 °C unter Zugabe von 1g $Na_2S_2O_4$. (Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland) für 15 Minuten erhitzt. Danach erfolgt die erneute Zugabe von 1g $Na_2S_2O_4$ in die Probe, welche für weitere 15 Minuten unter ständigem Rühren im Wasserbad weiter erhitzt wurde. Im Anschluss wurden die Proben bei 3000 u min^{-1} für 5 Minuten zentrifugiert und der Überstand dekantiert. Zur Messung von Eisen (Fe), Mangan (Mn) und

Aluminium (Al) wurden die Extrakte unter Verwendung eines Flammen-AAS (AA240FS, Varian, Darmstadt, Deutschland) analysiert.

Die **Bodenart** wurde mittels Sieb- und Pipettanalyse (Hartge und Horn, 2009) bestimmt. Unter Verwendung von 10% H_2O_2 (Carl Roth GmbH & Co. KG, Karlsruhe, Deutschland) wurde die OBS der Proben entfernt. Im Anschluss wurden die Proben getrocknet und homogenisiert. Zwei Tage vor der Pipettanalyse wurden die Proben mit Natriumpyrophosphat (Sigma Aldrich, St. Louis, USA) als Dispergiermittel versetzt, um eine Koagulation der Bodenpartikel zu vermeiden. Am Tag vor der Pipettanalyse wurden die Proben mit destilliertem Wasser aufgefüllt, für 2×10 Minuten im Ultraschallbad behandelt und im Anschluss über Nacht über Kopf geschüttelt. Die Durchführung der Pipett- und Siebanalyse erfolgte bei 20 °C unter konstanten Temperaturbedingungen.

Die **thermogravimetrische Analyse** erfolgte nach Siewert (2004) in der Abteilung Umwelt- und Bodenchemie der Universität Koblenz-Landau. Zur Konditionierung wurden die Proben für mindestens zwei Wochen in Petrischalen mit einer Schichtdicke von max. 2 mm in Exsikkatoren bei 20 °C und 76% rLf (in Gegenwart übersättigter $CaCl_2$ Lösung) gelagert. Zur Einwaage wurden Aluminiumoxid-Tiegel verwendet. Die Aluminiumoxid-Tiegel wurden in derselben Weise wie die Proben konditioniert. Blindwerte wurden anhand eines leeren, konditionierten Aluminium-oxid-Tiegels gemessen. Für jede Probe wurden drei Replikate zu je 20 - 80 mg eingewogen und bis zur Messung erneut konditioniert. Vor der Messung wurden die Replikate direkt in den Auto-sampler gestellt, so dass sie max. 2 Minuten den Raumbedingungen von ca. 50% rLf ausgesetzt waren.

Mithilfe der simultanen TG-DTA/DSC Apparatur STA 449 F3 Jupiter (NETZSCH-Gerätebau GmbH, Selb, Deutschland) wurden die Proben von 20 – 30 °C auf 995 °C in Temperaturschritten von 5 K/min erhitzt, während Gewichtsveränderungen kontinuierlich gemessen wurden. Im Verlauf der Messung wurde die Probenkammer mit 76% rLf synthetischer Luft mit 200 ml/min umspült und als Schutzgas wurde Argon mit 20 ml/min verwendet.

Um zu untersuchen, inwiefern es mittels Spektroskopie möglich ist, auch geringfügige **Veränderungen der OBS über längerfristige Trends** zu bestimmen, war vorgesehen, 100 Bodenproben aus der Bodendauerbeobachtung zu analysieren. Leider stellte sich im Rahmen eigener Laboranalysen heraus, dass die verfügbaren Proben nicht geeignet waren, die gewünschten Trends abzubilden. Dieser Teil der Untersuchungen wurde daher nicht weiter-verfolgt und stattdessen eine Feldbeprobung zur Erfassung heterogener C_{org}-Verteilungen durchgeführt.

Statistische Auswertung: Neben der deskriptiven Beschreibung des Datensatzes (Tabelle 7, Tabelle 21**,** Tabelle 22) wurden weitere statistische Verfahren angewendet, um den Datensatz auszuwerten. Um Beziehungen zwischen Parametern und C_{org} abzubilden, wurden folgende Verfahren verwendet:

- bivariate lineare Regressionen,
- multiple lineare Regressionen,
- Random Forest Regressionen,
- Hauptkomponentenanalyse (HKA).

Die Untersuchung von Unterschieden zwischen Gruppen im Datensatz erfolgte nach Prüfung auf Normalverteilung (getestet mit dem Shapiro-Wilk-Test) mit folgenden Tests sowie den notwendigen Post-hoc-Tests:

- ANOVA als parametrischer Test mit anschließendem TukeyHSD (für mehr als zwei Gruppen),
- Kruskal-Wallis-Test als nichtparametrischer Test mit anschließendem Dunn-Test (für mehr als zwei Gruppen),
- T-Test bzw. Welch-Test für normalverteilte Variablen in Abhängigkeit von der Varianzheterogenität (für zwei Gruppen),
- Welch-Test für normalverteilte Variablen mit Varianzheterogenität (für zwei Gruppen)
- Mann-Whitney-U-Test für nicht normalverteilte Daten.

3.3.2 Spektroskopie

Die Proben der untersuchten Bodenkollektive wurden mit zwei Spektrometern im Wellenlängenbereich des sichtbaren Lichts (Vis), des nahen Infrarots (NIR) und des mittleren Infrarots (MIR) gemessen. Die Messungen im VisNIR (350 – 2500 nm) wurden mit einem *ASD FieldSpec 4* (Malvern Panalytical Inc., Westborough, USA) mit Contact Probe-Messaufsatz durchgeführt. Der Einsatz der Contact Probe erlaubt Labor- und Geländemessungen unter gleichen Beleuchtungsbedingungen durch direktes Aufsetzen auf der Bodenprobe bzw. der Bodenoberfläche. Zur externen Kalibration des *ASD FieldSpec 4* wurde ein Spectralon-Referenzpanel (Reflexionsfaktor 95%) verwendet.

Die MIR-Messungen (4000 – 650 cm^{-1}) wurden mit einem *Agilent 4300 Handheld FTIR* (Agilent Technologies, Santa Clara, USA), kombiniert mit einem Aufsatz zur Messung der diffusen Reflexion durchgeführt. Die Messung erfolgte ebenfalls im direkten Kontakt mit der Proben- bzw. Bodenoberfläche. Zur externen Kalibration wurde eine vom Hersteller als Standard bereitgestellte Goldreferenz verwendet.

Eine Gegenüberstellung technischer Details der beiden verwendeten Geräte ist in Tabelle 5 aufgeführt.

Tabelle 5: Technische Eigenschaften der eingesetzten Spektrometer

Gegenüberstellung der wesentlichen technischen Eigenschaften der eingesetzten Spektrometer

	ASD FieldSpec4	**Agilent FTIR 4300**
Messbereich (nm)	350 -2500	2500 - 15.385
Messbereich (cm^{-1})	28.571 - 4000	4.000 – 650
Spektrale Auflösung	3 – 30 nm	4 cm^{-1}
Methode	Contact Probe	DRIFT-Aufsatz
Abbildung		

Quelle: Eigene Darstellung

Mit beiden Spektrometern wurden Messungen an Proben mit insgesamt vier verschiedenen Kombinationen aus Messort und Probenaufbereitungsgrad, nachfolgend als **Probenzustand** bezeichnet, durchgeführt (Abbildung 2). Gemessen wurde a) im Gelände auf der Bodenoberfläche (**GO**), b) im Gelände an einer Mischprobe (**GM**), c) im Labor an getrockneten und gesiebten (< 2 mm) Proben (**LS**) und d) im Labor an getrockneten und gemahlenen Proben (~10 µm) (**LG**):

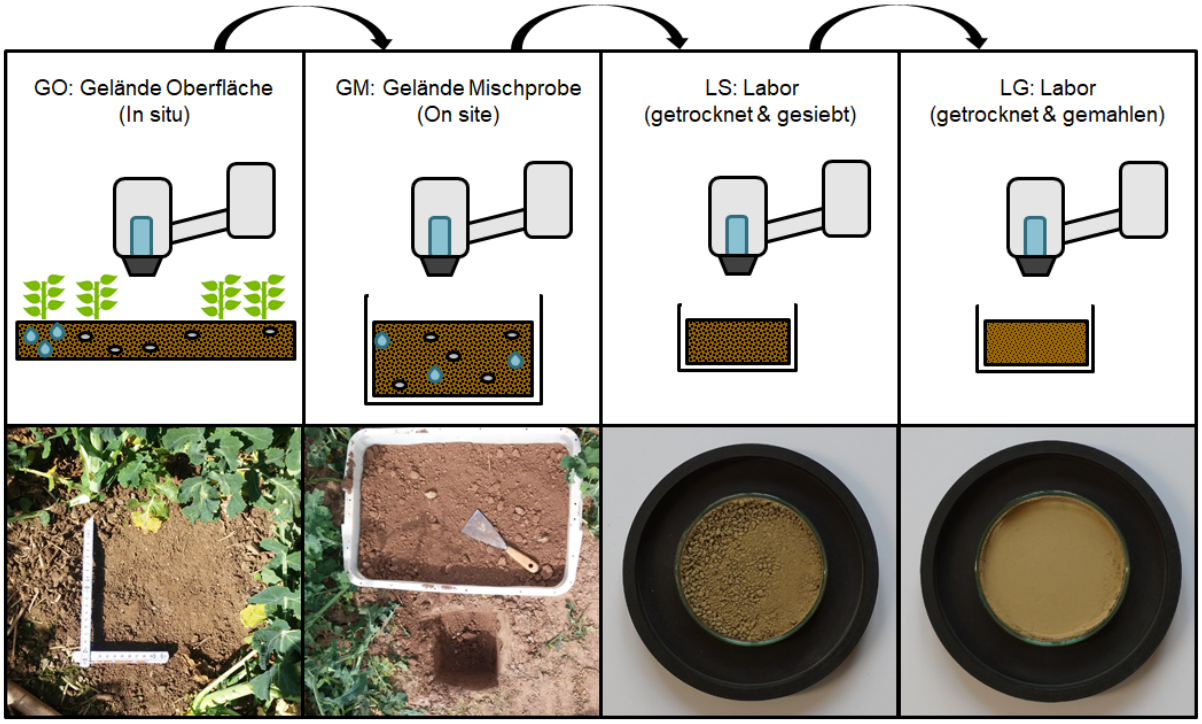
a) Bei Probenzustand **GO** wurde am Probenahmepunkt eine ebene 20x20 cm Oberfläche freigelegt, wobei ggf. vorhandene Streuauflagen und Biokrusten entfernt wurden. Anschließend wurden fünf gleichmäßig über die Fläche verteilte Spektrometermessungen durchgeführt, die später zu einem Komposit-Spektrum für die jeweilige Probe zusammengeführt wurden.

b) Für die **GM** Messungen wurde Material des 20x20 cm Bodenausschnitts bis zu einer Tiefe von 20 cm in Ackerböden und 10 cm im Grünland entnommen und homogenisiert; an der Mischprobe wurden anschließend fünf Replikate zur Erstellung eines Komposit-Spektrums gemessen.

c) Für die **LS** Messungen wurden im Labor drei Replikate an luftgetrocknetem und gesiebtem Probenmaterial gemessen.

d) Die **LG** Messungen wurden ebenfalls im Labor für drei Replikate an kugelgemahlenem (Mahldauer 5 min; PM 200, RETSCH GmbH, Haan, Deutschland), homogenisiertem Probenmaterial durchgeführt.

Abbildung 2: Darstellung der unterschiedlichen Probenzustände des Hauptdatensatzes



Quelle: Eigene Darstellung

Vorverarbeitung der Rohspektren und Bereinigung systematischer Fehler

Vor der weiteren spektrometrischen Modellierung wurden die VisNIR- und MIR-Spektren hinsichtlich ihrer Datenqualität (Signal-Rausch-Verhältnis) geprüft. Die VisNIR-Spektren wiesen im Bereich < 450 nm hohe Rauschanteile auf, sodass dieser Bereich aus allen Spektren entfernt wurde. Zudem wurden die mit einem Abtastintervall von 1 nm gemessenen Spektren auf ein 2 nm Inkrement interpoliert, um die Anzahl der Spektralvariablen für die weitere Modellierung von 2151 auf 1026 zu reduzieren.

In den MIR-Spektren traten ab ~800 cm^{-1} ebenfalls größere Rauschanteile auf, v.a. weil das gemessene Reflexionssignal, insbesondere für erdfeuchte Proben, in diesem Bereich relativ

gering ist. Alle MIR-Spektren wurden dementsprechend auf den Spektralbereich von 4000 cm^{-1} bis 800 cm^{-1} reduziert und zusätzlich auf ein Inkrement von 2 cm^{-1} interpoliert (1601 Spektralvariablen).

Die spektralen Einzelmessungen im VisNIR und MIR wurden anschließend für jede Bodenprobe zu einem Komposit-Spektrum vereinigt (Mittelwerte der Spektralvariablen = Mittelwertspektrum).

Anschließend wurden die Reflexionsspektren in sog. Pseudo-Absorbanzen umgerechnet, um den Zusammenhang zwischen Spektralsignal und gemessenen Bodenparametern stärker zu linearisieren (Rinnan et al. 2009):

GL. 13 $$\boldsymbol{A_\lambda = log_{10}\left(\frac{1}{R_\lambda}\right)}$$

mit A = Absorbanz, R = gemessene Reflektanz und λ = Wellenlänge (nm).

Um die potenziell komplementären Informationsgehalte von VisNIR- und MIR-Spektren zu kombinieren, wurden für jeden Probenzustand zusätzliche Datensätze erstellt, in denen VisNIR und MIR an ihrer Schnittstelle bei 2500 nm (≙ 4000 cm^{-1}) zusammengefügt wurden.

Darüber hinaus wurden drei gängige spektrale Vorverarbeitungen auf Basis der Absorbanzspektren getestet: die Vektornormierung (Betrag-1-Norm, Abk.: *vec*), die *standard normal variate*-Transformation (Abk.: *snv*) sowie die erste Ableitung der Spektren (Abk.: *der*). Die Vektornormierung und die snv-Transformation dienen vornehmlich zur mathematischen Kompensation von additiven und multiplikativen Streueffekten sowie zur Hervorhebung spektraler Absorptionseigenschaften durch Basislinienkorrektur. Die erste Ableitung dient ebenfalls der Basislinienkorrektur, verändert jedoch die Form der Spektren grundlegend. Durch die Hervorhebung der Wendepunkte in spektralen Anstiegen kann die erste Ableitung zusätzlich helfen, sich überlagernde Absorptionsbanden zu separieren. Gleichzeitig besteht das potenzielle Risiko, spektrale Rauschanteile zusätzlich zu verstärken (Rinnan et al. 2009). Für den vorliegenden Datensatz lieferte keine der zusätzlichen Vorverarbeitungen konsistent bessere Ergebnisse; zudem waren die Unterschiede in den meisten Fällen marginal. Im Folgenden beschränken sich Auswertung und Ergebnisbetrachtung auf die Absorbanzspektren ohne weitere Vorprozessierung.

Spektrale Modellierung

Für die weitere spektrometrische Modellierung wurde der Hauptdatensatz in einen **Kalibrations-** (67.5% - 135 Proben) und einen **Validierungsdatensatz** (32.5% - 65 Proben) unterteilt. Um eine repräsentative Abdeckung der Böden in der Kalibration zu gewährleisten, wurden die Kalibrationsproben proportional über die geologischen Ausgangssubstrate verteilt. Dazu wurden aus allen 50 Proben jedes Untersuchungsgebietes jeweils 17 Probenpaare ausgesucht, für die aufgrund räumlicher Nähe und ähnlicher Bodenart von einer relativ hohen Ähnlichkeit der pedologischen Eigenschaften ausgegangen wurde. Die Proben, welche nicht anhand dieser Kriterien ausgewählt wurden, sind der unabhängigen Modellvalidierung zugeordnet worden. Testdurchläufe unter Anwendung aller vorliegenden spektralen Datensätze zeigten eine auffällige, systematische Überschätzung der C_{org}-Konzentration einer Probe des Rotliegend-Kollektivs im Kalibrationsdatensatz. Diese Probe wurde als Ausreißer gewertet und aus sämtlichen weiteren Betrachtungen ausgeschlossen. Die spektralen Modelle wurden dementsprechend mit 134 Proben kalibriert und anhand von 65 Proben unabhängig validiert.

Im Fokus der spektrometrischen Modellierung standen der organische Kohlenstoffgehalt C_{org} [%] sowie weitere Zielgrößen, welche sich in der statistischen Auswertung des Hauptdatensatzes für die Stabilisierung von Kohlenstoff als relevant erwiesen. Dies sind die dithionitlöslichen Eisen- und Aluminiumoxide [g/kg], sowie der Sand-, Ton- und Feinschluff-gehalt [%]. Zudem wurden die Trockenrohdichte [g/cm^3] und der Kohlenstoffvorrat [t/ha] direkt aus den Spektren abgeleitet. Für eine Teilmenge des Hauptdatensatzes (n = 99 Proben) wurden außerdem drei thermogravimetrisch bestimmte Fraktionen (labile organische Substanz, stabile organische Substanz sowie ein Index aus beiden Fraktionen) geschätzt.

Für einen allgemeinen Überblick über den Zusammenhang zwischen Zielgröße und gemessenem Bodenspektrum wurden sogenannte **Korrelationsspektren** erstellt. Hierfür wurden die bivariaten Korrelationen (r) zwischen einer Zielgröße und der Absorbanz bei den einzelnen Wellenlängen (λ) als kontinuierliche Linie (r = f(λ)) dargestellt. Mithilfe von Korrelationsspektren ist es möglich, einzuschätzen, welche Spektralbereiche Informationen hinsichtlich der Zielgröße enthalten und ob für verschiedene Zielgrößen ähnlichen Mustern vorliegen.

Für die spektrometrische Modellierung der Zielgrößen wurde die ***Partial Least Squares* Regressionsmethode (PLSR)** genutzt. PLSR ist ein multivariates Regressionsverfahren, das sich insbesondere für Datensätze eignet, bei denen die Anzahl der unabhängigen, erklärenden Variablen (X) deutlich größer sein kann als die Anzahl der Datenpunkte n für die abhängige Zielgröße (Y), wobei die einzelnen X-Variablen seriell korreliert sein können. Beide Randbedingungen sind für die spektrometrische Modellierung von Böden über Reflexionsspektren generell gegeben, sodass sich PLSR in der Bodenspektroskopie als Standardverfahren etabliert hat.

Der PLSR-Algorithmus generiert dabei latente Variablen, die sukzessive maximal mit der Zielvariablen Y korrelieren und untereinander weitgehend unkorreliert sind. Im Vergleich zu anderen multivariaten Regressionsmodellen, die häufig unter dem Begriff des maschinellen Lernens zusammengefasst werden (z.B. Support Vector Machine-Regression, Neuronale Netzwerke), zeichnet sich PLSR zudem durch einen geringen Aufwand bei der externen Parameter-Optimierung aus, da lediglich die Anzahl der latenten Variablen festgelegt werden muss, z.B. durch Kreuzvalidierung, was das Verfahren vergleichsweise robust gegen Überanpassung (*overfitting*) seitens des Anwenders macht. Für eine detailliertere Beschreibung des PLSR-Algorithmus sei an dieser Stelle auf Kessler (2007) verwiesen. Eine weiterentwickelte Variante der PLSR ist die *aggregierte Bootstrap-PLSR*, kurz: **Bagging-PLSR**, (Breiman, 1996). Dabei werden K neue Kalibrationsdatensätze durch *bootstrap sampling* (Zufallsstichprobe mit Zurücklegen) des Originaldatensatzes generiert. Für jeden dieser K Datensätze wird ein PLSR Model kalibriert. Auf diese Weise werden für sämtliche Validierungsproben K Schätzwerte der Zielgröße ermittelt. Für jede Probe werden dann die K Schätzwerte der einzelnen PLSR Modelle gemittelt. Dieser Ansatz erweist sich allgemein als robuster im Vergleich zur Standard-PLSR und kann zusätzlich die Schätzgenauigkeit verbessern (Viscara-Rossel, 2007).

Die spektrale Modellierung des Hauptdatensatzes wurde mithilfe dieses Bagging-PLSR-Ansatzes durchgeführt. Hierfür wurden aus dem Kalibrationsdatensatz K=100 *bootstrap samples* vom Umfang n = 100 generiert und für jeden dieser K neuen Datensätze ein PLSR Modell kalibriert. Mit jedem der K = 100 kalibrierten Modelle wurde dann auf Basis der Spektren des Validierungsdatensatzes die unbekannten Stoffgehalte in der Validierung geschätzt, wobei der finale Schätzwert das arithmetische Mittel der Einzelschätzungen war.

In Tabelle 6 ist die Definition der hier verwendeten **Gütemaße** bzw. **Fehlerstatistiken** aufgelistet: das Bestimmtheitsmaß (R^2), der mittlere quadratische Fehler (engl.: *Root mean*

squared error, RMSE), der mittlere Fehler (engl.: *Mean error* oder auch *bias*) und das *ratio of performance to deviation* (RPD). Zur Einordnung der RPD-Werte wird an dieser Stelle die Ergebnisklassifizierung nach Chang et al. (2001) herangezogen. Demnach wird ein RPD ≥ 2 als gut eingestuft. Ein RPD ≥ 1,4 und ≤2 wird als ungenau angesehen, wobei dort noch Potential durch datensatzspezifische Optimierung möglich ist. Ein RPD <1,4 kann als ungeeignet angesehen werden. Ein hoher Schätzfehler im Vergleich zur Standardabweichung der Referenzwerte zeigt somit ein schlechtes Modell an. Für den Fall RPD = 1, zum Beispiel, wären Vorhersagefehler und Standardabweichung identisch und das spektroskopische Modell würde keine bessere Vorhersage der Zielgröße liefern als der Mittelwert des Probenkollektivs.

Tabelle 6: Definition der Gütemaße zur Evaluierung der spektroskopischen Schätzmodelle

Fehlerstatistiken zur Evaluierung der spektroskopischen Schätzmodelle. SD = Standardabweichung, $\hat{\boldsymbol{y}}$ = vorhergesagter Wert, y= gemessener Wert (Labor), $\bar{\boldsymbol{y}}$ = Mittelwert der Labormesswerte, N = Probenanzahl, k = Simulationsdurchlauf, K = Anzahl Simulationsdurchläufe, $\bar{\boldsymbol{Y}}_{\boldsymbol{i}}$ = Mittelwert aller Simulationsdurchläufe einer Probe.

Statistik		Formel
Bestimmtheitsmaß (R^2)	**GL. 14**	$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^{N}(\hat{y}_i - y_i)^2}{\sum_{i=1}^{N}(\bar{y} - y_i)^2}$
Mittlerer quadratischer Fehler (RMSE)	**GL. 15**	$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N}(\hat{y}_i - y_i)^2}{N}}$
Mittlerer Fehler (bias)	**GL. 16**	$bias = \frac{\sum_{i=1}^{N}(\hat{y}_i - y_i)}{N}$
Ratio of performance to deviation (RPD)	**GL. 17**	$RPD = \frac{SD_y}{RMSE}$
Variationskoeffizient	**GL. 18**	$VK_i = \frac{\sqrt{\sum_{k=1}^{K}\left(\frac{\hat{y}_{ik} - \bar{Y}_i}{K-1}\right)^2}}{\bar{Y}_i} \cdot 100\ \%$

Um den **Einfluss verschiedener Fehlerquellen** auf die spektrometrische Schätzung von C_{org} [%], d.h. die **Reproduzierbarkeit** der C_{org}-Werte, zu untersuchen, wurden mit den Proben des Hauptdatensatzes eine Reihe von Monte-Carlo-Simulationen durchgeführt. Im Fokus standen dabei die Unsicherheitsbereiche der a) laboranalytischen Referenzmethodik, b) der spektralen Messungen und c) der multivariaten Modellkalibrierung. Zur Quantifizierung der Variation der Schätzwerte wurde hierfür der Median der Variationskoeffizienten der einzelnen Proben *i* (VK_i) über *K*-Simulationsdurchläufe berechnet. Der VK stellt die prozentuale, relative Standardabweichung dar und berechnet sich dementsprechend aus dem Verhältnis der Standardabweichung aller Ausgabewerte einer Probe *i* der *K*-Simulationsdurchläufe und dem zugehörigen Erwartungswert **(**Tabelle 6**).**

Feldstudie zur Abbildung der Heterogenität der Gehaltswerte auf der Feldskala

Um der Frage nachzugehen, inwiefern die bodenspektroskopischen Methoden ebenfalls geeignet sind, um die Heterogenität der C_{org}-Gehalte einzelner Nutzflächen abzubilden, wurden im Juli 2018 drei weitere Ackerstandorte in den Untersuchungsgebieten Devon, Lias und Rotliegend engmaschig beprobt. Dieser Ansatz wurde verfolgt, da die Betrachtung der Feldskala für das Monitoring der C_{org}-Dynamik auf Dauerversuchsflächen von Bedeutung ist. Für die ausgesuchten Flächen lagen zunächst keine Vorkenntnisse zur Verteilung der organischen Bodensubstanz vor (z.B. in Form von Karten oder Voruntersuchungen), weswegen als Beprobungsschema ein gleichmäßiges Raster mit 35 Probepunkten gewählt wurde. Die Abstände zwischen den einzelnen Probenahmepunkten ergaben sich aus den unterschiedlichen Größen und Geometrien der jeweiligen Fläche. Während die gewählte Untersuchungsfläche im Devon eine Fläche von 1,41 ha aufwies, waren die betrachteten Felder im Lias (2,82 ha) und im Rotliegend (4,14 ha) etwa zwei bis dreimal so groß. Die Distanzen zwischen den Punkten des Beprobungsrasters variierten aus diesem Grund zwischen 10 m und 45 m (Abbildung 38). Die Punkte wurden während der Feldkampagne mithilfe eines GPS-Empfängers aufgesucht und die Proben vor Ort spektral eingemessen. Die Messungen erfolgten an feldfrischen Mischproben im Gelände, analog zum Probenzustand GM **(Kapitel 3.3.2)**. Die laboranalytisch gemessenen C_{org}-Werte wurden mittels Shapiro-Wilk-Test auf Normalverteilung getestet und ihre Ähnlichkeiten zum Hauptdatensatz mit dem Mann-Whitney Test (U-Test, Signifikanzniveau: 0,05) geprüft.

Die anschließende Modellierung erfolgte mittels PLS-Regressionen anhand drei verschiedener Kalibrationsstrategien:

1. Die Modellkalibration erfolgte als „**globale“ Kalibration (glK)** anhand der Spektren aller Proben des Hauptdatensatz unter Ausschluss des Muschelkalk-Kollektivs, da dieses in der Feldstudie nicht vertreten war.
2. Weiterhin wurden „**regionalspezifische“ Kalibrationen (regK)** durchgeführt. Dazu wurden für jeden einzelnen Standort der Feldstudie nur die Proben des Hauptdatensatzes zur Kalibration verwendet, welche das identische geologische Ausgangssubstrat aufwiesen.
3. Die regionalen Kalibrationen wurden mit einer iterativ ansteigenden Anzahl an flächenspezifischen **Spiking**-Proben rekalibriert.

Unter dem Begriff Spiking wird hier der Ansatz verfolgt, durch Hinzufügen repräsentativer Proben des Zieldatensatzes (hier: der jeweiligen Fläche der Feldstudie) in der Modellkalibration die Eigenschaften des Zieldatensatzes gezielter abzudecken. Die optimale Anzahl an Spiking-Proben wurde durch iteratives Erhöhen der eingesetzten Proben ermittelt, wobei das Maximum bei 15 Spiking-Proben festgelegt wurde. Die Spiking-Proben wurden für jede der drei Zielflächen mittels *Kennard-Stone* Sampling-Algorithmus (Stevens und Ramirez-Lopez, 2014) festgelegt. Das Kriterium dabei waren die relativen Distanzen der Proben im Hauptkomponentenraum der Spektren bei erklärter Varianz von 99%.

Die Validierungen aller Kalibrationsstrategien wurden anhand der jeweils 20 verbliebenen Proben der einzelnen Felder durchgeführt, welche nicht als Spiking-Proben definiert wurden, um eine Vergleichbarkeit der verschiedenen Strategien zu gewährleisten. Zur Bewertung der Modelle wurden der RMSE, das Bestimmtheitsmaß sowie der mittlere Fehler (bias) herangezogen.

Sämtliche in diesem Kapitel erwähnten Verarbeitungen der Spektren, die statistische Datenauswertung und Modellierungen wurden unter Verwendung der Software R (R Core Team, 2019) durchgeführt.

4 Anwendung spektroskopischer Methoden zum Vergleich von *in situ* und Labormessungen sowie laboranalytischen Verfahren

Um die Eignung spektroskopischer Verfahren zur Ermittlung ausgewählter Bodenparameter, insbesondere des organischen Kohlenstoffgehaltes von Böden (C_{org}) zu ermitteln, wurden umfangreiche Beprobungen und Untersuchungen von Oberbodenhorizonten (Ah- bzw. Ap-Horizonte) durchgeführt. Die Proben wurden von Böden entnommen, die aus unterschiedlichen geologischen Ausgangsmaterialien entstanden sind und unterschiedlich landwirtschaftlich genutzt werden, mithin unterschiedliche Gehalte, Vorräte, Stabilisierung und Eigenschaften der organischen Bodensubstanz (OBS) bzw. des C_{org} erwarten lassen. In den folgenden Abschnitten werden die Ergebnisse laboranalytischer und spektroskopischer Untersuchungen ausgewählter Bodenparameter präsentiert. Die Unterschiedlichkeit der Bodenproben und der Einflussgrößen auf die C_{org}-Gehalte sowie die Stabilisierung des C_{org} wurden mit Hilfe bivariater und multivariater statistischer Verfahren ermittelt. Die spektroskopische Auswertung umfasst neben Analysen zur Schätzung ausgewählter Bodenparameter auch Untersuchungen zu regionalen und globalen Kalibrationen sowie zum Einfluss von Messunsicherheiten.

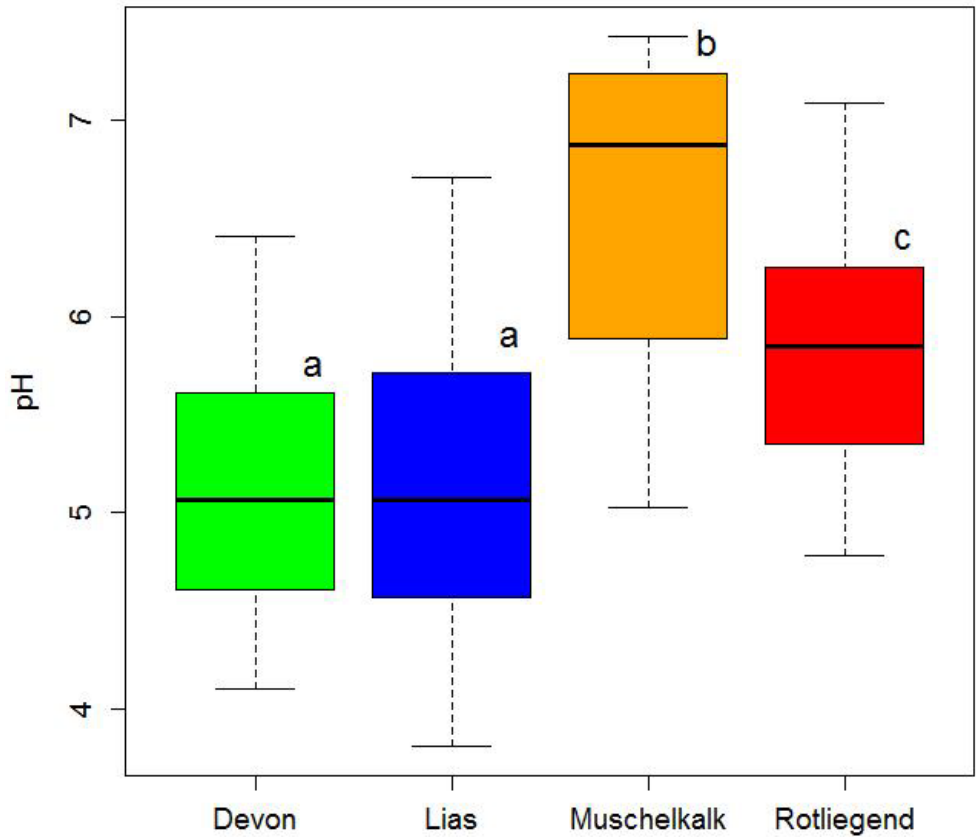
4.1 Laboranalytische Ergebnisse

4.1.1 pH-Werte und Carbonatgehalte

Die Oberböden aller vier in der Großregion Trier untersuchten geologischen Teilgebiete weisen **pH-Werte** (in 0,01 M $CaCl_2$ gemessen) in einer weiten Spanne von pH 3,8 bis 7,4 auf. Im Mittel aller untersuchten Böden der vier Teilgebiete liegt der pH-Wert im schwach sauren Bereich bei 4,98 ± 0,89. Dabei variiert der Boden-pH deutlich zwischen den Gebieten mit Mittelwerten von 4,70 ± 0,7 (mäßig sauer; Lias) < 4,78 ± 0,61 (mäßig sauer; Devon) < 5,47 ± 0,6 (schwach sauer; Rotliegend) < 5,88 ± 0,8 (sehr schwach sauer; Muschelkalk). Insgesamt sind die pH-Werte der analysierten Böden aller Teilgebiete wie folgt verteilt: 16,1 % sehr stark saure und stark saure Bodenreaktion; 24,6 % mäßig sauer; 30,1 % schwach sauer; 15,6 % sehr schwach sauer; 13,6 % neutral und sehr schwach alkalisch. Die Böden im neutralen und sehr schwach alkalischen pH-Bereich entstammen sämtlich dem Teilgebiet Muschelkalk. Die pH-Werte dieser Böden sind aufgrund des Auftretens von Carbonat (s.u.) signifikant ($p < 0,05$) höher als die pH-Werte der Böden der drei anderen geologischen Teilgebiete. Weiterhin unterscheiden sich die pH-Werte der Böden des Teilgebietes Rotliegend signifikant von denen der Gebiete Devon und Lias ($p < 0,05$). Keine signifikanten Unterschiede finden sich zwischen den pH-Werten der beiden letztgenannten Gebiete (Abbildung 3). Neben dem geologischen Ausgangsmaterial trägt auch die landwirtschaftliche Bodennutzung zu signifikanten pH-Unterschieden bei; so sind die pH-Werte von Grünland- gegenüber Ackerböden in dem Teilgebiet Rotliegend ($p < 0,01$) sowie beim Hauptdatensatz ($p < 0,01$) signifikant niedriger. Die pH-Werte liegen im Mittel bei 5,2 (Grünland) bzw. 6,0 (Acker).

Abbildung 3: Boxplots zur Verteilung der pH-Werte

Darstellung der pH-Werte in den Ah/Ap-Horizonten der Böden der vier Teilgebiete im Untersuchungsraum. Buchstaben kennzeichnen signifikante Unterschiede zwischen den Teilgebieten.



Quelle: Eigene Darstellung

Im Gegensatz zu den anderen drei geologischen Gebieten ist das Teilgebiet Muschelkalk durch verbreitet auftretendes **Carbonatgestein** gekennzeichnet, wodurch in den Böden Carbonate, insbesondere aus sandig-mergelig-dolomitischen Mischgesteinen enthalten sind (Boy und Steingötter, 2005; Dittrich, 2011). Unabhängig vom im Einzelfall vorliegenden Carbonatmineral, wurde der im Carbonat gebundene Kohlenstoff als anorganischer Kohlenstoff (C_{anorg}) analytisch erfasst. Im Mittel der Böden auf Muschelkalk liegen die Gehalte des C_{anorg} bei 1,43 ± 1,97 %; die Spanne reicht von nicht nachweisbaren Gehalten bis 6,8 % C_{anorg}. In den Böden der anderen drei geologischen Teilgebiete wurde kein Carbonat bzw. C_{anorg} nachgewiesen.

Tabelle 7: Mittelwerte und Standardabweichungen des Hauptdatensatzes

Mittelwerte und Standardabweichungen der laboranalytisch bestimmten Parameter für den Hauptdatensatz, die Teilgebiete und die landwirtschaftliche Nutzung. Sand und Schluff umfassen jeweils Grob-, Mittel- und Feinfraktionen. Wegen der Bedeutung von Feinschluff für die Sequestrierung von C_{org} in Böden ist dieser zusätzlich aufgeführt.

	Hauptdatensatz	Devon	Lias	Muschelkalk	Rotliegend	Acker	Grünland
C_{org} [%]	1,94 ± 0,87	3,03 ± 0,78	1,61 ± 0,39	1,92 ± 0,49	1,17 ± 0,33	1,82 ± 0,73	2,29 ± 1,11
C_{org}-Vorrat [t/ha]	47,46 ± 19,60	54,10 ± 20,44	50,56 ± 16,52	50,69 ± 20,59	34,44 ± 13,76	51,42 ± 18,51	35,57 ± 18,08
Stickstoff – N [%]	0,20 ± 0,10	0,33 ± 0,08	0,14 ± 0,03	0,19 ± 0,04	0,13 ± 0,04	0,19 ± 0,08	0,23 ± 0,12
C/N	10,06 ± 1,83	9,03 ± 0,84	11,76 ± 1,89	10,24 ± 1,82	9,18 ± 1,06	9,97 ± 1,92	10,32 ± 1,5
C_{anorg} [%]	0,37 ± 1,18	-[a]	-[a]	1,43 ± 1,97	-[a]	0,39 ±1,24	0,29 ± 0,98
pH	4,98 ± 0,89	4,78 ± 0,61	4,70 ± 0,72	5,89 ± 0,77	5,47 ± 0,57	5,02 ± 0,87	4,88 ± 0,87
Fe_d [g/kg]	6,92 ± 2,95	10,87 ± 1,97	4,67 ± 1,32	6,75 ± 1,64	5,31 ± 1,74	6,97 ± 3,04	6,77 ± 2,62
Mn_d [g/kg]	0,48 ± 0,28	0,83 ± 0,21	0,27 ± 0,12	0,49 ± 0,22	0,34 ± 0,13	0,50 ± 0,28	0,44 ± 0,26
Al_d [g/kg]	1,40 ± 1,12	2,99 ± 0,95	0,96 ± 0,35	1,06 ± 0,56	0,57 ± 0,40	1,45 ± 1,12	1,25 ± 1,09
Sand [g/kg]	44,17 ± 23,11	26,76 ± 5,80	69,14 ±17,9	24,57 ± 8,71	57,62 ± 13,46	44,76 ± 23,75	42,34 ± 20,89
Schluff [g/kg]	36,75 ± 16,49	45,63 ± 5,10	20,70 ± 15,28	52,24 ± 7,51	27,41 ± 9,42	36,46 ± 16,77	37,62 ± 15,59
Feinschluff [g/kg]	7,67 ± 5,16	14,8 ± 2,43	3,08 ± 1,94	8,55 ± 2,60	4,06 ± 2,05	7,66 ± 5,22	7,72 ± 4,98
Ton [g/kg]	19,08 ± 8.00	27,62 ±3,75	10,16 ±3,05	23,18 ± 4,13	14,97 ± 5,20	18,77 ± 8,17	20,04 ± 7,36
Trockenrohdichte [g/cm³]	1,36 ± 0,16	1,20 ± 0,13	1,40 ± 0,11	1,39 ± 0,11	1,46 ± 0,13	1,38 ± 0,14	1,30 ± 0,18
Steingehalt [%]	14,25 ± 12,28	29,34 ± 8,90	6,70 ± 6,51	13,09 ± 8,99	7,59 ± 8,29	15,01 ± 12,65	11,92 ±10,73

[a] Carbonat nicht nachweisbar

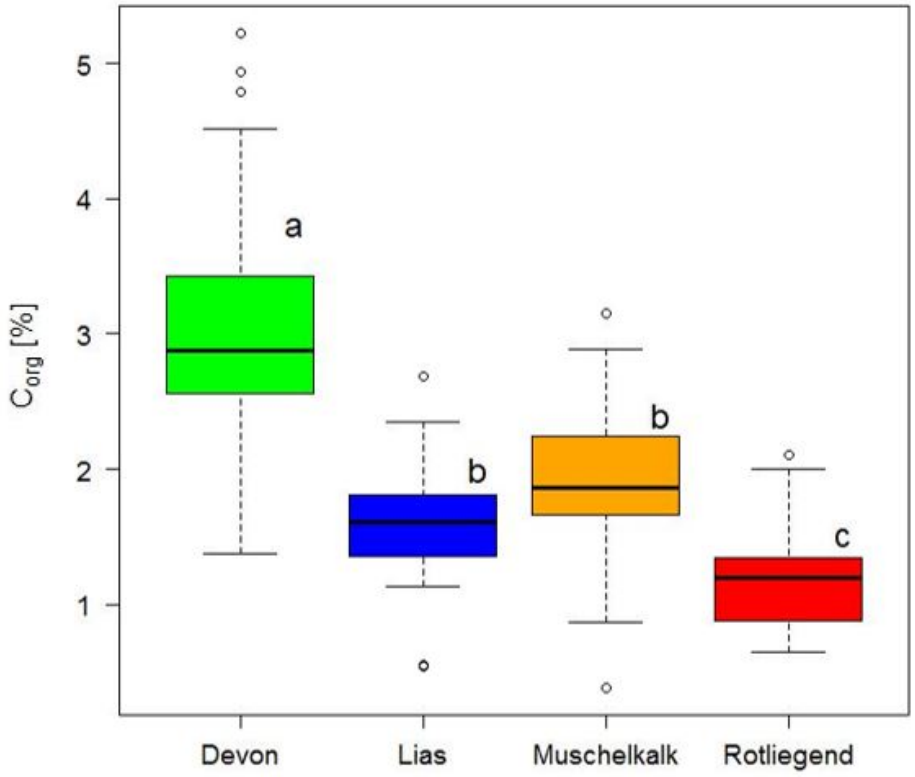
4.1.2 Gehalte und Vorräte an organischem Kohlenstoff und Stickstoff sowie qualitative Charakteristika der organischen Bodensubstanz in den Oberböden

Die **C_{org}-Gehalte im Oberboden** (Ap- bzw. Ah-Horizonte) der untersuchten Böden liegen im Mittel bei 1,94 ± 0,87 %. Dabei variieren die Gehalte des organischen Kohlenstoffs von 0,38 % bis 5,23 %, was unter anderem auf Unterschieden zwischen den Teilgebieten beruht. Die C_{org}-Gehalte in den Teilgebieten steigen in der Reihenfolge an: Rotliegend < Lias ≤ Muschelkalk < Devon. Die C_{org}-Gehalte sind in Abbildung 4 dargestellt. Im Gebiet Rotliegend ist der mittlere C_{org}-Gehalt mit 1,17 ±0,33 % der niedrigste aller vier Teilgebiete. Hier variieren die C_{org}-Gehalte in einer Spannbreite von 0,65 % bis 2,11 %. Bei den Böden auf Lias liegt der mittlere C_{org}-Gehalt bei 1,61 ± 0,39 % (0,54 % bis 2,69 %). Etwas höher ist der mittlere C_{org}-Gehalt der Böden des Teilgebietes Muschelkalk mit 1,92 % ± 0,49 (0,38 % bis 3,15 %). Für die Böden im Teilgebiet Devon wurde mit 3,03 ± 0,78 % der höchste mittlere Gehalt an C_{org} bestimmt. Auch die Spannbreite der C_{org}-Gehalte in den Oberböden dieses Teilgebietes ist am größten und reicht von 1,38 % bis 5,23 %. Die Grünlandstandorte weisen, im Hauptdatensatz als auch für die einzelnen Teilgebiete, um einen mittleren Faktor von 1,26 (1,00 – 1,41) signifikant höhere C_{org}-Gehalte als die Ackerstandorte auf (nicht dargestellt). Eine Ausnahme bildet das Gebiet Lias, wo kein Unterschied zwischen den C_{org}-Gehalten von Acker- und Grünland besteht. Die im Vergleich zu Ackerböden höheren C_{org}-Gehalte in Grünlandböden entsprechen den Erwartungen und sind in Übereinstimmung mit Studien von Leifeld et al. (2005), Poeplau et al. (2011), Poeplau und Don (2013), Jacobs et al. (2018). Zu berücksichtigen ist, dass Unterschiede zwischen den zur C_{org}-Sequestrierung beitragenden Parametern vorliegen, diese aber meist nur gering und für den gesamten Datensatz selten signifikant sind **(**Tabelle 7**, Kapitel 4.1.3, Kapitel 4.1.4)**.

Engere Beziehungen von C_{org} zu diesen Parametern wurden für Grünlandböden im Vergleich zu Ackerböden gefunden. Dies deutet darauf hin, dass bei ausbleibender Bodenbearbeitung und damit längerfristiger, ungestörter Interaktion zwischen Bodenkomponenten, organo-mineralische Assoziationen besser ausgebildet werden können. Die vorliegenden Unterschiede im C_{org}-Gehalt sind somit nicht unabhängig von den stabilisierend wirkenden Bodenkomponenten, jedoch ist die fehlende Bodenbearbeitung entscheidend für die höheren C_{org}-Gehalte in Grünlandböden. In Ackerstandorten wird der Oberboden regelmäßig durchmischt, was in einer Verteilung von C_{org} über eine größere Tiefe resultiert (Angers und Erisken-Hamel, 2008; Alcántara et al. 2016); dies mindert andererseits die Zeit über die C_{org} störungsfrei mit der Mineralphase in Wechselbeziehung steht. Zudem fördert die Zerstörung von Aggregaten durch die Bodenbearbeitung die Verfügbarkeit des in Aggregaten okkludierten C_{org} für Mikroorgansimen (Beare et al., 1994) und damit den Bioabbau organischer Substanz. Bodenbearbeitung resultiert in einer Abnahme der C_{org}-Gehalte bei Zunahme der C_{org}-Umsetzungsraten (Balesdent et al., 2000; Lal, 2007, 2015).

Abbildung 4: Boxplots zur Verteilung der C_{org}-Gehalte

Corg-Gehalte in den Ah/Ap-Horizonten der Böden der vier Teilgebiete im Untersuchungsraum. Buchstaben kennzeichnen signifikante Unterschiede zwischen den Teilgebieten.



Quelle: Eigene Darstellung

Eine **genauere Charakterisierung der OBS** wie auch Erfassung weiterer Bodeneigenschaften wurde mittels Thermogravimetrie (Methode nach Siewert, 2004) erzielt. Die in diesen Analysen ermittelten Thermogramme der Massenverluste sind in Abbildung 5 als gemittelte Thermo-gramme von 100 Proben der vier untersuchten geologischen Teilgebiete (je Teilgebiet 25 Proben) dargestellt. Die in **Kapitel 3.3.2** als Ausreißer angesprochene Probe wurde auch in diesen Aus-wertungen nicht berücksichtigt.

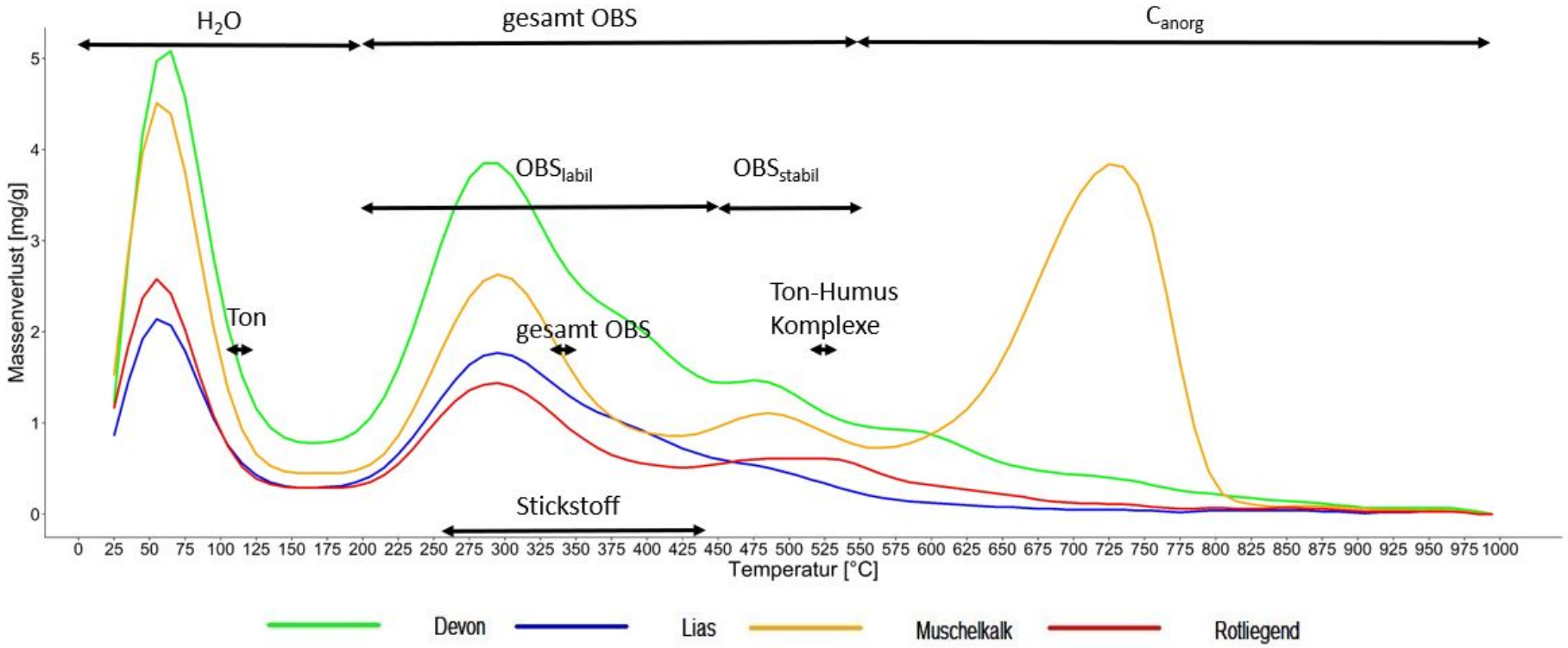
Über den Temperaturverlauf der Messung (25 – 995 °C) treten in allen Proben mehrere Signalausschläge in den gleichen Temperaturbereichen auf. Diese einzelnen Peaks können C_{org} bzw. OBS unterschiedlicher Stabilität sowie weiteren Bodenbestandteilen (z.B. C_{anorg}, Stickstoff oder Tongehalt) zugeordnet werden (Tabelle 2; Siewert, 2004 und Kučerík et al. 2016, 2018). Es wurden Temperaturintervalle in Anlehnung an vorherige Studien gewählt welche teils geringfügig von diesen Studien abweichen **(Tabelle 2)** Der erste Peak im Bereich von 0 – 200 °C repräsentiert hauptsächlich den Verlust von physikalisch und chemisch gebundenem Wasser. Der zweite Peak im Temperaturintervall von 205 - 555 °C wird auf Massenverluste der OBS (bzw. C_{org}) zurückgeführt. Ein weiteres Temperaturintervall, das indikativ für den gesamten OBS (bzw. C_{org}) -Gehalt eines Bodens ist, findet sich bei 335 - 355 °C. Ein dritter Peak ab einer Temperatur >545°C wird C_{anorg} zugerechnet und tritt in dieser Studie entsprechend nur bei den carbonathaltigen Proben aus dem Teilgebiet Muschelkalk auf. Wie erwartet, unterscheiden sich die Bodenproben dieses Teilgebietes bezüglich der Massenverluste in diesem Temperaturbereich signifikant von den Proben der anderen Teilgebiete. Davon abgesehen, sind die im Mittel der Bodenproben der vier untersuchten geologischen Teilgebiete aufgetretenen Massenverluste über weite Temperatur-bereiche ähnlich (Abbildung 5). Im Detail treten jedoch

teilweise signifikante Unterschiede auf. So sind die Massenverluste im Temperaturintervall 205 – 555°C zwischen den Teilgebieten signifikant verschieden (Devon > Muschelkalk > Lias ≥ Rotliegend). Die signifikanten Unterschiede der Massenverluste in diesem Temperaturintervall stimmen mit den signifikanten Unterschieden der mittels Elementaranalysator bestimmten C_{org}-Gehalte weitgehend überein, womit die Zuordnung dieses Temperaturintervalls zum Gesamt-OBS (bzw. C_{org}) bestätigt wird. Lediglich für die Teilgebiete Lias und Rotliegend besteht für die Massenverluste kein signifikanter Unterschied, wohingegen die mittels Elementaranalysator bestimmten C_{org}-Gehalte der Böden dieser beiden Gebiete signifikant verschieden sind. Die Massenverluste, die den Stickstoff-Gehalt repräsentieren (Temperaturintervall 255 – 445 °C), zeigen signifikante Unter-schiede zwischen den Teilgebieten auf (Devon > Muschelkalk > Lias ≥ Rotliegend; $p > 0,05$). Die Massenverluste der Temperaturintervalle 105 - 125°C und 515 – 535 °C gelten als Proxy für den Tongehalt bzw. für Ton-Humus-Komplexe. Während sich die Massenverluste des Temperatur-intervalls 515 – 535 °C der Teilgebiete signifikant voneinander unterscheiden (Devon > Muschelkalk > Lias > Rotliegend), finden sich für das Temperaturintervall 105 – 125 °C zwischen den Teilgebieten Lias und Rotliegend keine signifikanten Unterschiede (Devon > Muschelkalk > Lias ≥ Rotliegend).

Die OBS kann mithilfe der Thermogravimetrie in labile und stabile Fraktionen unterteilt werden **(**Tabelle 2**).** Dabei wird die thermolabile OBS-Fraktion durch Massenverluste im Temperatur-intervall von 205 – 455 °C repräsentiert, während die Massenverluste im Temperaturintervall 445 – 555 °C als thermostabile OBS-Fraktion gedeutet werden (Siewert, 2004; Kučerík et al., 2018). Das Temperaturintervall zwischen 445 °C und 455 °C wird der thermolabilen und -stabilen Fraktion zugeordnet, da die Referenzliteratur bei 450°C die Trennung vornimmt. Abbildung 5 zeigt, dass die Massenverluste der Fraktion OBS_{labil} größer sind als die der Fraktion OBS_{stabil}. Im Verhältnis von labiler zu stabiler OBS-Fraktion wurden im Teilgebiet Lias höhere realtive Anteile der OBS_{labil}-Fraktion gefunden, während die Fraktion OBS_{stabil} in den Teilgebieten Rotliegend und Muschelkalk im Verhältnis stärker angereichert ist. Grünlandböden weisen im Vergleich zu Ackerböden einen größeren Anteil von OBS_{labil} auf. Die Deutung, dass diese Ergebnisse auf eine geringere Stabilisierung der OBS in Grünlandböden hinweisen, widerspricht den Ergebnissen der Regressionsmodelle, die als Hinweis auf eine stärkere Interaktion von OBS und Mineralphase und damit Stabilisierung in Grünlandböden interpretiert wurden (s.o.). Die höheren Anteile von OBS_{labil} sind vielmehr als Hinweis auf überproportional höhere Einträge pflanzenbürtiger und damit labiler organischer Substanz unter Dauergrünland im Gegensatz zu Ackerflächen mit regelmäßig hohen Entzügen an pflanzlicher Biomasse zu deuten. Die relativen Anteile von OBS-Fraktionen unterschiedlicher thermischer Stabilität können auch zusammenfassend durch Indizes beschrieben werden **(Kapitel 2.6).** Verschiedene Indizes zur Charakterisierung von organischem Material hinsichtlich dessen thermischer Stabilität wurden von Plante et al. (2009) präsentiert. Es ist jedoch zu beachten, dass viele der dort genannten Indizes für rein organisches Material entwickelt wurden, jedoch nicht zwangsläufig für Boden. Da viele Indizes bezüglich der Temperaturintervalle von den in dieser Studie verwendeten Intervallen abweichen, wurde in **Kapitel 4.5.4** ein neuer Index definiert. De la Rosa et al. (2008) unterscheiden drei OBS-Fraktionen (labil: 200 – 380 °C, rekalzitrant: 380 – 475 °C und stabil: 475 – 650 °C). Die Zuordnung zu bestimmten Temperaturintervallen zeigt wesentliche Übereinstimmungen zu den Fraktionen nach Siewert (2004) und Kučerík et al. (2018).

Abbildung 5: Darstellung der gemittelten Massenverlustskurven

Mittlere thermogravimetrisch bestimmte Massenverlustskurven von Böden der Teilgebiete, dargestellt in Abhängigkeit von der Temperatur. Die schwarzen Pfeile zeigen Temperaturintervalle an, denen spezifische Bodeneigenschaften zugeordnet werden (Tabelle 2; Siewert, 2004 und Kučerík et al. 2016, 2018).



Quelle: Eigene Darstellung

Die **C_{org}-Vorräte** [t/ha] reichen in den untersuchten Oberböden von 10 bis 125 t/ha **(**Tabelle 7, Abbildung 13**)**. Während die C_{org}-Gehalte zwischen drei von vier Teilgebieten signifikant unterschiedlich sind, sind bei der Betrachtung der C_{org}-Vorräte lediglich die des Gebietes Rotliegend signifikant niedriger als in den anderen drei Teilgebieten. Im Rotliegend liegen die C_{org}-Vorräte bei einem Mittelwert von 34 t/ha, wohingegen die Oberböden der übrigen Gebiete mit 51 t/ha (Lias und Muschelkalk) und 54 t/ha (Devon) deutlich höhere Vorräte aufweisen. Die in dieser Studie gefundene Spannbreite der C_{org}-Vorräte entspricht den Vorräten, welche von Jacobs et al. (2018) in der Bodenzustandserhebung Landwirtschaft festgestellt wurden (12-252 t/ha). Die deutlich höheren, maximalen Vorräte, welche in der Bodenzustandserhebung Landwirtschaft festgestellt wurden, lassen sich (1.) mit der größeren beprobten Tiefe (0-30 cm) sowie (2.) dem größeren Umfang von Standorten und Landnutzungsarten erklären. Zu (1.): Die zur Berechnung der Vorräte verwendete Horizontmächtigkeit lag in dieser Studie im Mittel bei nur 23 cm (Acker) bzw. 15 cm (Grünland). Eine Metaanalyse von Poeplau et al. (2011) zeigt aber, dass zum einen die beprobte Tiefe zur Vorratsberechnung auf landwirtschaftlichen Flächen stark variieren kann und zum anderen, wie in dieser Studie, im Mittel meist zwischen 20 und 30 cm Tiefe liegt. Zu (2.): Das Fehlen von besonders humusreichen, wasserbeeinflussten Böden oder (ehemaligen) Moorböden im Untersuchungsgebiet führt im Vergleich zu großräumigen überregionalen Untersuchungen wie der Bodenzustandserhebung Landwirtschaft zu geringeren C_{org}-Vorräten.

In der Untersuchung von Jacobs et al. (2018) wurden für Braunerden Vorräte von 51 t/ha angegeben. Dies entspricht den Vorräten der Teilgebiete Devon, Lias und Muschelkalk in welchen Braunerden neben Initialböden (Regosolen und Rendzina) vermehrt auftreten. Da der Steingehalt zur Berechnung der C_{org}-Vorräte (**GL. 12**) berücksichtigt wurde, ist eine Überschätzung der Vorräte auszuschließen, die auftreten kann, sofern der Steingehalt in der Berechnung nicht enthalten ist (Bornemann et al., 2011; Poeplau et al., 2017).

Die Bodennutzung (Acker oder Grünland) führt zu signifikant unterschiedlichen ($p < 0,05$) C_{org}-Vorräten. Für die als Acker bewirtschafteten Böden wurde ein mittlerer C_{org}-Vorrat von 51 t/ha ermittelt, während für die Grünlandböden ein mittlerer Vorrat von 36 t/ha bestimmt wurde. Dieser Unterschied zwischen Acker- und Grünlandstandorten ist in drei Teilgebieten (Devon, Muschelkalk, Rotliegend) zu finden. Lediglich im Gebiet Lias sind die C_{org}-Vorräte von Acker- und Grünlandstandorten nicht signifikant verschieden. Unterschiede sind vor allem auf eine geringere Horizontmächtigkeit bei den meisten Grünlandstandorten im Vergleich zu den Ackerstandorten zurückzuführen. Die im Durchschnitt geringeren C_{org}-Vorräte unter Grünland widersprechen den Ergebnissen diverser Studien, die über einen absoluten Humusschwund z.B. infolge einer Umwandlung von Grünland zu Ackerland oder im umgekehrten Fall über einen Humusaufbau berichten (Baddeley et al., 2017; Hu et al., 2019; Leifeld und Kögel-Knabner, 2005). Dabei ist nochmal darauf hinzuweisen, dass sich die C_{org}-Vorräte in dieser Studie lediglich auf die Beprobungstiefe von 0-25 cm (Ackerstandorte) bzw. 0-15 cm (Grünlandstandorte) beziehen. Wiesmeier et al. (2012) weisen darauf hin, dass die Mächtigkeit der beprobten Horizonte entscheidend ist für die Bestimmung der C_{org}-Vorräte und beschreiben, dass Ackerböden aufgrund des, im Vergleich zu Grünlandböden, mächtigeren Horizontes auch größere C_{org}-Vorräte aufweisen. Studien von Rumpel et al. (2002), Angst et al. (2016) und Heinze et al. (2018) zeigen, dass erhebliche Anteile der OBS in den Unterbodenhorizonten bis in 2 m Tiefe gespeichert sind. Diese Unterbodenvorräte zu erfassen, war nicht Ziel dieser auf die Untersuchung von Oberböden ausgerichteten Studie. Nicht zuletzt sei erwähnt, dass flachgründige Standorte im Untersuchungsgebiet vorrangig und selektiv als Grünland genutzt werden. So zeigt sich, dass neben dem C_{org}-Gehalt auch die Horizontmächtigkeit, der Anteil der Skelettfraktion als auch die Trockenrohdichte einen entscheidenden Anteil an der Bildung von C_{org}-Vorräten hat (Poeplau et al. (2017). Die von Bornemann et al. (2011) diskutierte

Anreicherung von C_{org} im Feinboden in Abhängigkeit vom Steingehalt spricht ebenfalls für die hohe Relevanz des Steingehaltes für die C_{org}-Vorräte.

Die **Stickstoffgehalte** variieren über eine Spanne von 0,06 bis 0,55 %. Während die Oberböden im Lias und Rotliegend mittlere Stickstoffgehalte von 0,14 % bzw. 0,13 % aufweisen und sich statistisch nicht unterscheiden, ist der mittlere Stickstoffgehalt in den Oberböden auf Muschelkalk mit 0,19 % signifikant höher. Der höchste und zu den übrigen drei Teilgebieten signifikant verschiedene, mittlere N-Gehalt von 0,33 % wurde für die Oberböden des Teilgebietes Devon festgestellt. Bezogen auf die Nutzung zeigt sich, dass die N-Gehalte in Ackerböden signifikant niedriger liegen als in den Grünlandstandorten. Dieser Unterschied wird auf der Ebene der einzelnen Teilgebiete nur im Devon und Rotliegend wiedergefunden, während die anderen beiden Gebiete Lias und Muschelkalk keine nutzungsbedingten Unterschiede im mittleren N-Gehalt aufweisen. Unterschiede dürften unter anderem auf höhere Einträge an Wurzelexsudaten und -biomasse bzw. –nekromasse in den Ah-Horizonten der Grünlandstandorte zurückzuführen sein (Landi et al., 2006). Solche nutzungsbedingten Unterschiede müssen aber nicht zwangsläufig auftreten (Leifeld und Kögel-Knabner, 2005).

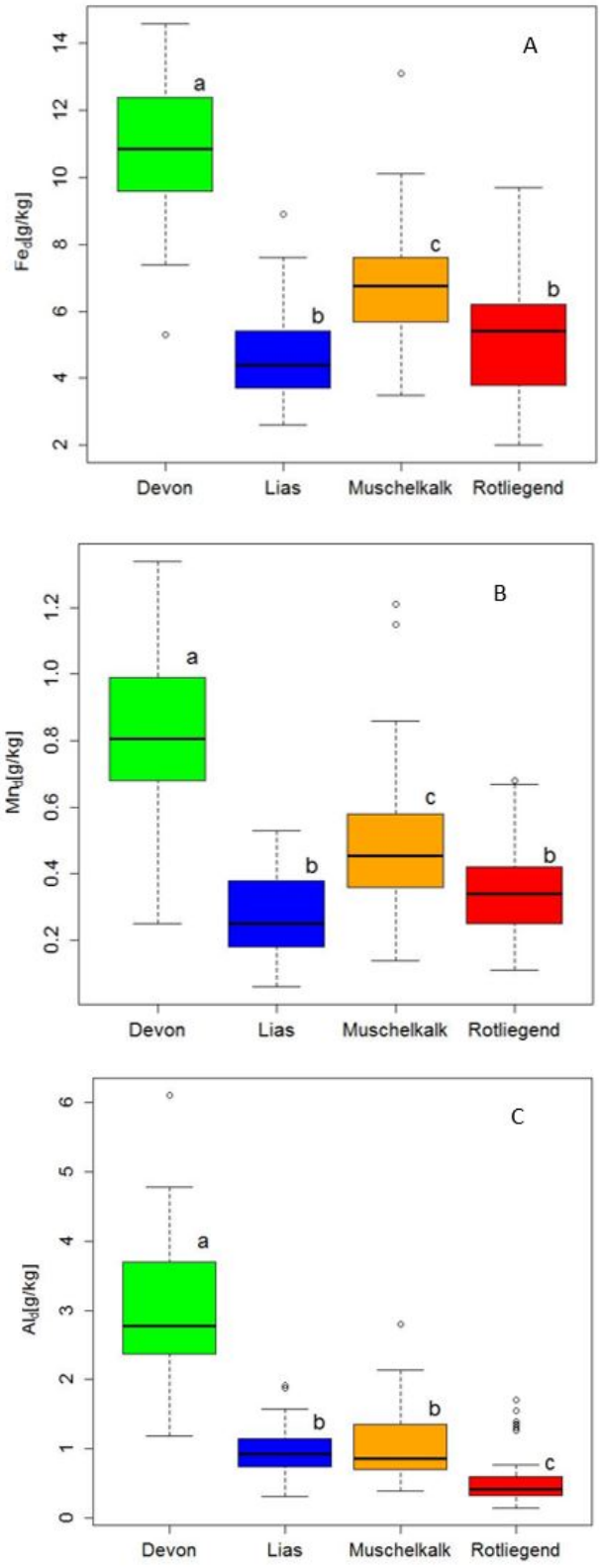
4.1.3 Pedogene Eisen-, Mangan- und Aluminiumoxide

Mittels Dithionit-Extraktion wurde die Gehalte an Eisen, Aluminium und Mangan (Fe_d, Al_d, Mn_d) bestimmt, die als proxy für die Gesamtmenge an amorphen und gut kristallinen pedogenen Eisen-, Aluminium- und Manganoxiden dienen. Für **Fe_d** ergibt sich für den Hauptdatensatz ein mittlerer Gehalt von 6,92 ± 2,95 g/kg. Die Gehalte reichen von 1,97 g/kg bis 14,64 g/kg. Die große Spannbreite resultiert unter anderem aus deutlichen Unterschieden in den Fe_d-Gehalten zwischen den Teilgebieten. So nehmen die mittleren Gehalte an Fe_d in den Oberböden des Lias (4,67 ± 1,32 g/kg) über Rotliegend (5,31 ± 1,74 g/kg) und Muschelkalk (6,75 ±1,64 g/kg) zum Devon (10,87 ± 1,97 g/kg) deutlich zu. Die Unterschiede in den Fe_d-Gehalten sind zwischen Devon und den übrigen Gebieten signifikant ($p < 0,05$). Ebenfalls signifikant ($p < 0,05$) sind die Unterschiede zwischen dem Untersuchunggebiet Muschelkalk und den Gebieten Lias sowie Rotliegend (Abbildung 6 **a**). Hingegen sind die Unterschiede in den Fe_d-Gehalten zwischen Lias und Rotliegend nicht statistisch signifikant.

Die Gehalte an **Mn_d** liegen bei einem Mittelwert von 0,48 ± 0,28 g/kg. Dabei wurde im Devon mit 0,83 ± 0,21 g/kg der höchste Gehalt gemessen, während der niedrigste mit 0,27 ± 0,12 g/kg im Lias vorliegt. Bei den Oberböden im Gebiet Muschelkalk wurde ein Mittelwert von 0,49 ± 0,22 g/kg und im Gebiet Rotliegend von 0,34 ± 0,13 g/kg bestimmt (Abbildung 6 **b**). Die Gehalte an **Al_d** liegen im Mittel bei 1,4 ± 1,12 g/kg (Abbildung 6 **c**). Für die vier geologischen Teilgebiete ergibt sich folgende Reihung: Devon (2,99 ± 0,95 g/kg) > Muschelkalk (1,06 ± 0,56 g/kg) > Lias (0,96 ± 0,35 g/kg) > Rotliegend (0,57 ± 0,40 g/kg). Die statistische Signifikanz der Unterschiede zwischen den Teilgebieten ist für die Mn_d-Gehalte die gleiche wie für die Fe_d-Gehalte: die Teilgebiete Devon und Muschelkalk unterscheiden sich bezüglich der Mn_d-Gehalte signifikant von allen Gebieten, während zwischen Lias und Rotliegend keine Unterschiede bestehen. Die Gehalte an Al_d sind in den Oberböden des Teilgebietes Devon signifikant größer, in denen des Rotliegend signifikant kleiner als in den übrigen Gebieten, während zwischen den übrigen Gebieten keine signifikanten Unterschiede im Gehalt von Al_d bestehen. Unterschiede in den Gehalten der dithionitlöslichen Oxide in Abhängigkeit von der Bodennutzung wurden lediglich für Mn_d und Al_d für das Gebiet Muschelkalk gefunden. Dort sind die Gehalte bei als Grünland genutzten Standorten signifikant kleiner als bei den Ackerstandorten.

Abbildung 6: Boxplots zur Verteilung der pedogenen Oxide

Boxplots der Verteilung der dithionitlöslichen (A) Eisenoxide (Fe_d), (B) Manganoxide (Mn_d) und (C) Aluminiumoxide (Al_d) in den Ah/Ap-Horizonten der Böden der vier Teilgebiete im Untersuchungsraum. Buchstaben kennzeichnen signifikante Unterschiede zwischen den Teilgebieten.



Quelle: Eigene Darstellung

4.1.4 Bodenart – Ton- und Feinschluffgehalt, Skelettanteil – sowie Trockenrohdichten

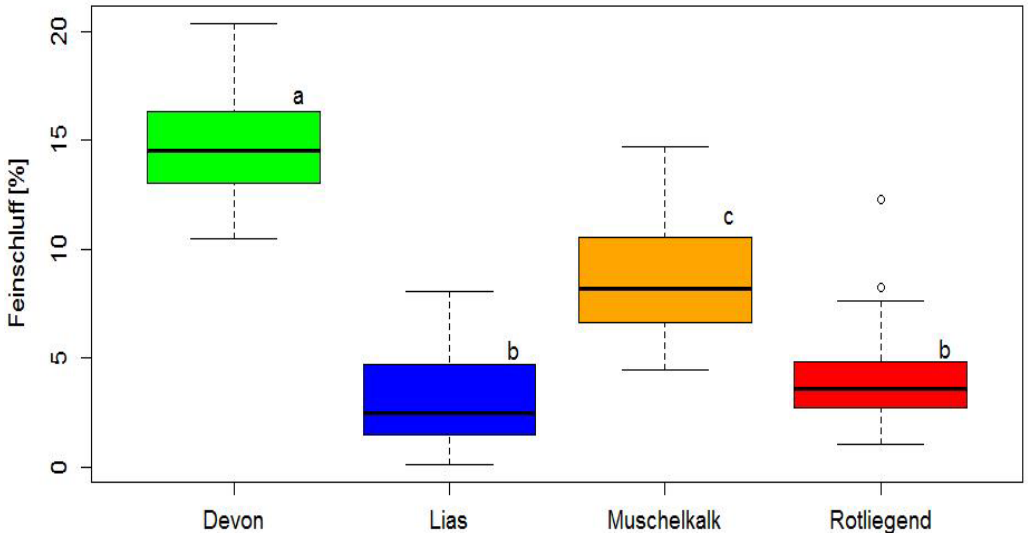
Die unterschiedlichen Ausgangsgesteine (Tonschiefer aus dem Devon, Muschelkalk aus dem Muschelkalk, Lias Sandstein aus dem Lias und die Schluff- und Sandsteine aus dem Rotliegend) führten entsprechend ihrer Zusammensetzung und Verwitterung zu Böden mit unterschiedlichem Stoffbestand, insbesondere mit Unterschieden in der Bodentextur und den Gehalten an pedogenen Oxiden. Als Produkte der Verwitterung von Tonschiefer und Muschelkalk sind in den Böden im Teilgebiet Devon sowie Muschelkalk hohe Gehalte von pedogenen Oxiden und Ton sowie Feinschluff zu finden. Die Teilgebiete mit sandigen Böden weisen erwartungsgemäß niedrige Anteile von Feinschluff und Ton sowie der damit assoziierten pedogenen Oxide (Kleber et al, 2004; Mikutta et al.,2005) auf **(**Abbildung 6**, Kapitel 4.1.3).**

Die Textur der untersuchten Böden setzt sich im Mittel aus 44,2 ± 23,1 % Sand, 36,8 ± 16,5 % Schluff und 19,1 ± 8,0 % Ton zusammen. Dabei bestehen wesentliche Unterschiede in der Zusammensetzung der Bodentextur zwischen den Teilgebieten **(**Tabelle 7**)**. Der höchste **Tonanteil** im Feinboden (<2 mm) wurde im Mittel der Böden des Teilgebietes Devon mit 27,6 ± 3,8 % bestimmt, wohingegen der mit 10,2 ± 3,1 % niedrigste Tongehalt im Teilgebiet Lias gefunden wurde. Für die Teilgebiete Muschelkalk und Rotliegend wurden im Mittel 23,2 ± 4,1 % bzw. 15,0 ± 5,2 % Ton ermittelt. Die Tongehalte der Böden der vier Teilgebiete sind signifikant verschieden ($p < 0,05$). Der **Feinschluffgehalt** der Böden wurde zusätzlich zum Gesamtschluffgehalt (Grob- + Mittel- + Feinschluff) bestimmt, da neben Tonpartikeln auch Feinschluff einen signifikanten Beitrag zu den Sorptionseigenschaften und damit zur Stabilisierung von C_{org} leistet (Amelung et al., 2018). Der Feinschluffgehalt der untersuchten Böden variiert insgesamt zwischen 0,1 und 20,3 %. Wie beim Tongehalt bestehen signifikante Unterschiede zwischen den Teilgebieten (Abbildung 7), dagegen besteht zwischen den Nutzungsarten der Standorte kein signifikanter Unterschied im prozentualen Feinschluffgehalt. Bei Betrachtung des **Sandgehaltes** fällt auf, dass sich zum einen die Böden der Gebiete Lias und Rotliegend, zum anderen von Devon und Muschelkalk nicht signifikant unterscheiden. Auch der **Schluffgehalt** unterscheidet sich zwischen Lias und Rotliegend nicht, wohingegen die Schluff-gehalte in den Böden der Gebiete Devon bzw. Muschelkalk zu allen Teilgebieten signifikant unterschiedlich sind. Wie zu erwarten war, sind die Anteile von Sand, Schluff und Ton un-abhängig von der Bodennutzung. Lediglich im Gebiet Rotliegend liegen signifikante Unterschiede in der Zusammensetzung des Gemenges aus Sand, Schluff und Ton bei den Nutzung-sarten vor ($p < 0,05$).

Entsprechend der Korngrößenzusammensetzungen unterscheiden sich die daraus abgeleiteten Bodenarten zwischen den untersuchten Teilgebieten. Es zeigt sich, dass durch die Probenauswahl eine große Bandbreite an Bodenarten von Sanden bis Tonen abgedeckt wird (Abbildung 8). Im Teilgebiet Muschelkalk liegt an 54 % der Standorte die Bodenart schluffiger Lehm (Lu) vor. Im von Lehmen dominierten Teilgebiet Devon tritt die Bodenart schwach toniger Lehm (Lt2) bei 56 % aller Standorte auf. Die Gebiete Lias und Rotliegend sind durch die Bodenartenhauptgruppe der Sande geprägt. Dominierend im Teilgebiet Rotliegend treten die Bodenarten mittel lehmiger Sand (Sl3) und stark lehmiger Sand (Sl4) auf, welche 50 % der Standorte repräsentieren. Im Lias sind die Bodenarten mittel lehmiger Sand (Sl3) und schwach toniger Sand (St2) dominierend und wurden für 56 % der Standorte nachgewiesen.

Abbildung 7: Boxplots der Gehalte an Feinschluff

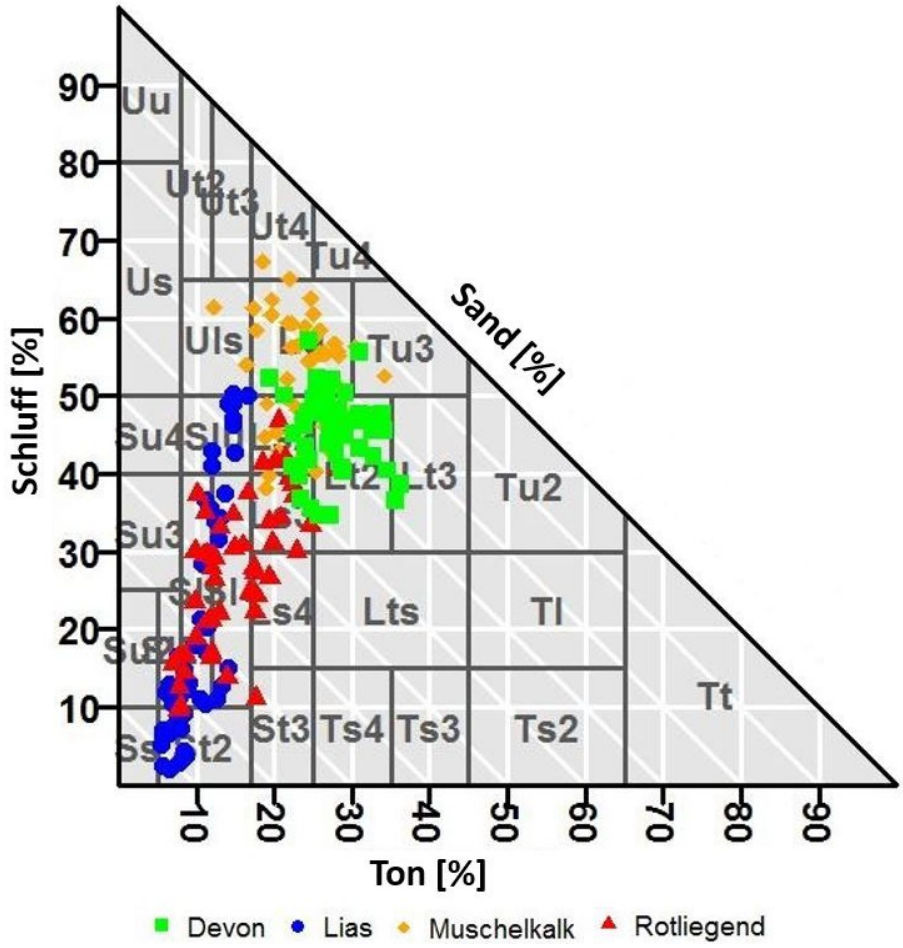
Boxplots der Gehalte an Feinschluff in den Ah/Ap-Horizonten der Böden der vier Teilgebiete im Untersuchungsraum. Buchstaben kennzeichnen signifikante Unterschiede zwischen den Teilgebieten.



Quelle: Eigene Darstellung

Abbildung 8: Zusammensetzung der Bodentextur

Zusammensetzung der Bodentextur und Zuordnung zu den resultierenden Bodenarten. Im Bodenarten-dreieck sind die einzelnen Untersuchungsgebiete mit ihrer Bodentextur anhand der Klassifikation nach der Boden-kundlichen Kartieranleitung (KA 5, 2005) abgebildet



Quelle: Eigene Darstellung

Zur Quantifizierung des **Steingehalts** wurde der Skelettbodenanteil (Steine >2mm) durch Siebung vom Feinboden getrennt (Alle chemischen Analysen wurden nur am Feinboden durchgeführt). Abhängig vom Teilgebiet ist die Größe des Steingehaltes deutlich unterschiedlich. Der mittlere Steingehalt liegt bei 14,25 ± 12,28 %. Der Steingehalt variiert zwischen den einzelnen Teilgebieten von im Mittel 6,70 ± 6,51 % im Lias bis zu 29,34 ± 8,90 % im Devon (Tabelle 7). Die Böden im Teilgebiet Devon haben einen signifikant höheren Steingehalt ($p < 0,05$) als die Böden der anderen Gebiete. Während sich der Steingehalt des Gebietes Muschelkalk (13,09 ± 8,99 %) signifikant von dem Steingehalt in den Böden der Gebiete Lias und Rotliegend (7,59 ± 8,29 %) unterscheidet ($p < 0,05$) liegt zwischen letzteren kein signifikanter Unterschied im Steingehalt vor. Zwischen Acker- und Grünlandstandorten wurde für den Hauptdatensatz kein Unterschied im Steingehalt festgestellt; entsprechende signifikante Unterschiede zwischen Acker- und Grünlandnutzung wurden hingegen im Teilgebiet Devon und Muschelkalk festgestellt ($p < 0,05$).

Für den gesamten Datensatz wurde eine mittlere **Trockenrohdichte** von 1,36 ± 0,16 g/cm^3 bestimmt. Zwischen den jeweiligen Teilgebieten variiert die Trockenrohdichte zwischen 1,20 und 1,46 g/cm^3. Hier sind die Böden im Teilgebiet Devon signifikant ($p < 0,05$) von denen der übrigen Gebiete verschieden. Auch die Trockenrohdichten der Böden in den Gebieten Rotliegend und Muschelkalk sind signifikant unterschiedlich ($p < 0,05$). Die Trockenrohdichte von Acker- und Grünlandböden unterscheidet sich im Teilgebiet Devon signifikant ($p < 0,05$). Auch für den gesamten Datensatz liegt hinsichtlich der Trockenrohdichte ein statistisch signifikanter Unterschied zwischen den Bodennutzungsformen vor ($p < 0,01$) mit im Mittel 1,30 g/cm^3 unter Grünland gegenüber 1,38 g/cm^3 unter Acker.

4.2 Regressionsmodelle zur Erklärung des C_{org}-Gehalts der untersuchten Böden

Ein Ziel der Bodenprobenentnahme war es, einen Probensatz zu erhalten, der sich in seinem Stoffbestand weniger im C_{org}-Gehalt als bezüglich Bodenparametern unterscheidet, welche die Speicherung der organischen Bodensubstanz beeinflussen. Dazu wurde anhand bivariater bzw. multipler statistischer Modelle überprüft, welche Bodenparameter den C_{org}-Gehalt der Bodenproben erklären. Mittels Hauptkomponentenanalyse wurde die Unterschiedlichkeit bzw. Gruppierung der Bodenproben entsprechend dieser Bodenparameter bestimmt.

4.2.1 Bivariate Regressionsmodelle zur Erklärung des C_{org}-Gehaltes

Um Aussagen über die Zusammensetzung der OBS bzw. über Einflussgrößen auf die C_{org}-Gehalte in den Böden des Teilraums zu machen, wurden unter anderem bivariate lineare Regressionen berechnet. Hierzu wurden Parameter, die mögliche Einflussgrößen auf die C_{org}-Gehalte sind, mit diesen Gehalten korreliert.

Tabelle 8: Bestimmtheitsmaße ausgewählter bivariater Regressionen

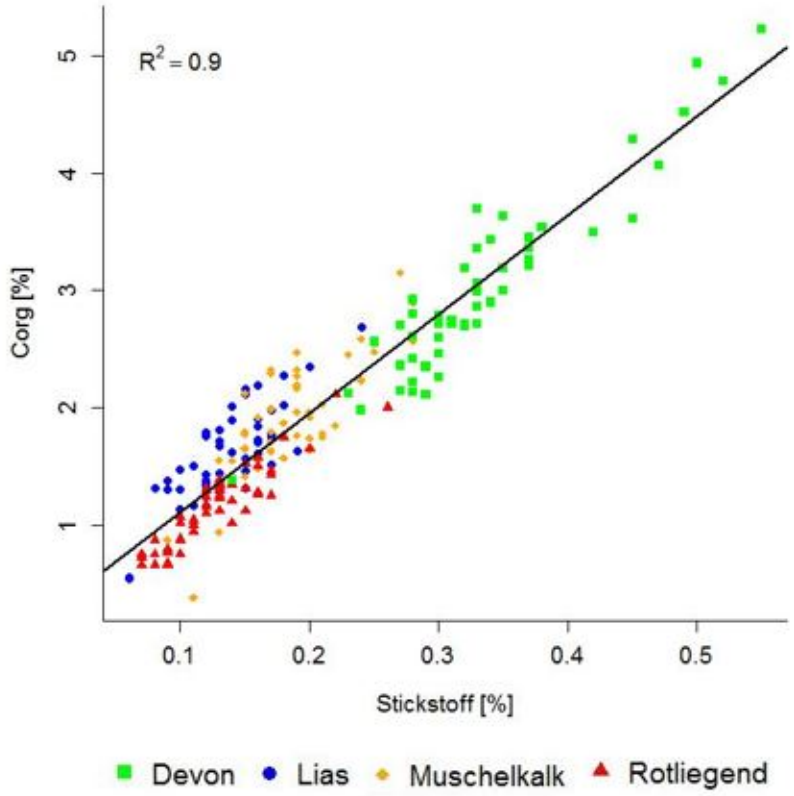
Bestimmtheitsmaße (R^2) ausgewählter Bodenparameter mit Einfluss auf die C_{org}-Sequestrierung in Böden. Angaben zur Signifikanz der Regression sind wie folgt dargestellt: *** p < 0,001; ** p < 0,01; * p < 0,05.

	Hauptdatensatz	Devon	Lias	Muschelkalk	Rotliegend	Acker	Grünland
	C_{org} [%]						
N [%]	0,90***	0,88***	0,65***	0,65***	0,84***	0,86***	0,95***
Fe_d [g/kg]	0,35***	0,07	0,10*	0,06	0,04	0,40***	0,41***
Al_d [g/kg]	0,50***	0,15**	0,03	0,08	0,00	0,52***	0,76***
Feinschluff [g/kg]	0,50***	0,00	0,06	0,18**	0,35***	0,49***	0,70***
Ton [g/kg]	0,38***	0,08*	0,08*	0,01	0,34***	0,39***	0,44***

Stickstoff (N) tritt in Böden weit überwiegend in organischer Bindung auf (Amelung et al., 2018). So sind auch die Parameter C_{org}- und **N-Gehalt** des hier untersuchten Datensatzes mit einem Bestimmtheitsmaß R^2 von 0,90 eng miteinander verknüpft (Abbildung 9). Dabei ergibt sich ein über alle Teilgebiete und Böden linearer, quantitativer Zusammenhang zwischen diesen Parametern. Auch weitere Gütemaße der Regression wie der Root Mean Squared Error (RMSE) oder der Residual Standard Error (RSE), die die Abweichungen der Messwerte von der Regressionsgeraden beschreiben, sind mit 1,90 % bzw. 0,28 vergleichsweise niedrig. Es ist jedoch in Abbildung 9 zu erkennen, dass die Messwerte für Böden des Lias systematisch über denen des Rotliegend liegen. Mithin folgen C_{org}- und N-Gehalte der Böden dieser Gebiete etwas unterschiedlichen Korrelationen. Dementsprechend unterscheidet sich auch das C/N-Verhältnis, als qualitativer Deskriptor der organischen Substanz, zwischen den Böden dieser Teilgebiete signifikant (vgl. Tabelle 7). Lediglich zwischen den Teilgebieten Devon und Rotliegend besteht kein signifikanter Unterschied bezüglich des C/N-Verhältnisses. Unter Berücksichtigung der Bodennutzung (Abbildung 10) liefern die Regressionen zwischen C_{org}- und N-Gehalt für die Böden unter Grünlandnutzung ein R^2 von 0,95 (RSE = 0,25). Das Modell für die Ackerstandorte weist ein R^2 von 0,85 bei einem RSE von 0,27 auf.

Abbildung 9: C_{org}-Gehalte [%] in Abhängigkeit der Totalgehalte an Stickstoff [%]

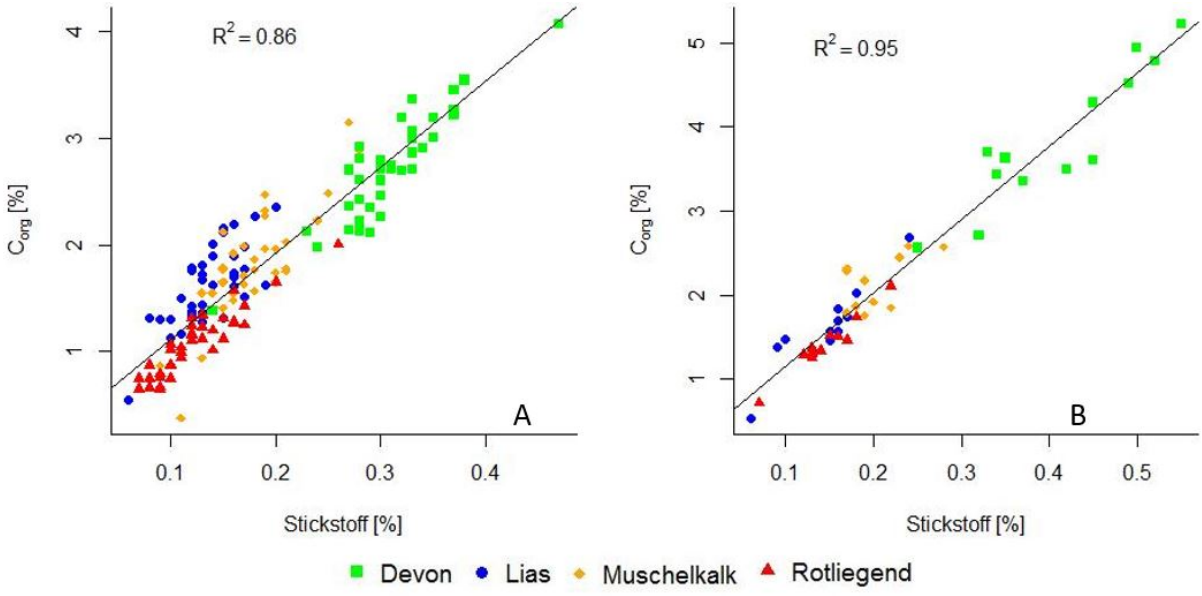
Ergebnisse des Hauptdatensatzes mit Unterteilung in die Teilgebiete.



Quelle: Eigene Darstellung

Abbildung 10: C_{org}-Gehalte [%] in Abhängigkeit der Totalgehalte an Stickstoff für Acker- und Grünlandstandorte

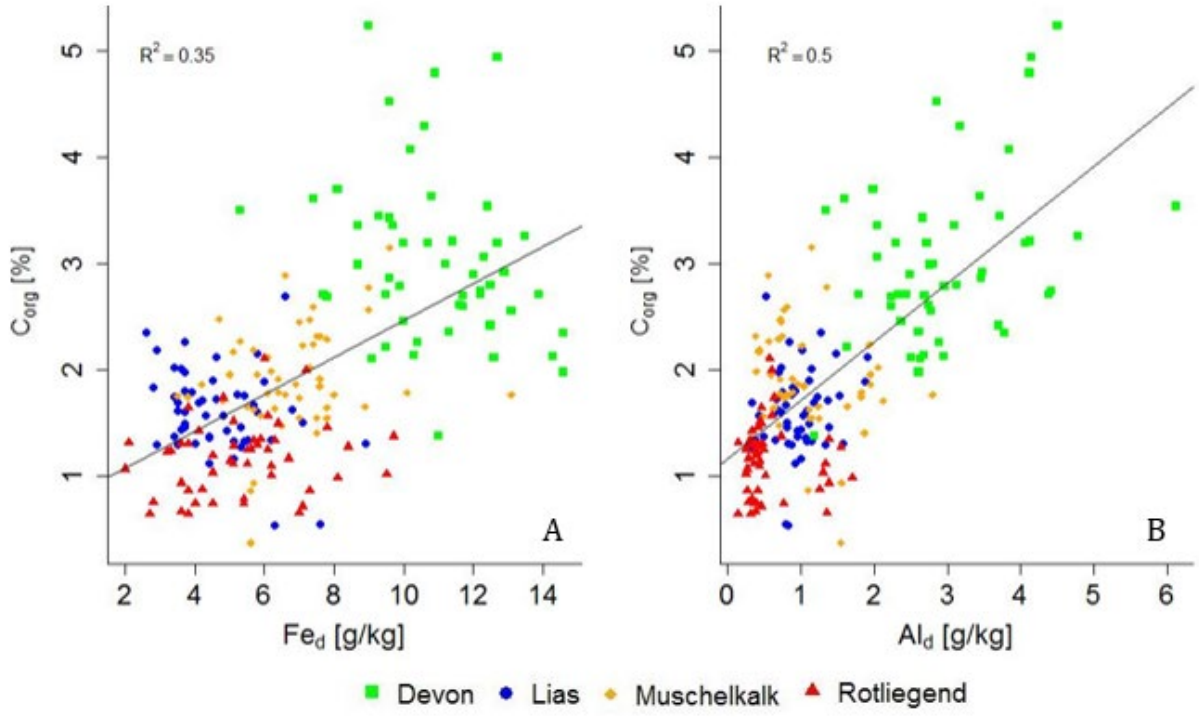
C_{org}-Gehalte [%] in Abhängigkeit der Totalgehalte an Stickstoff [%]; Ergebnisse des nach Acker- (A) und Grünlandstandorten (B) getrennten Hauptdatensatzes, jeweils mit Unterteilung in die Teilgebiete.



Quelle: Eigene Darstellung

Pedogene Oxide gelten als Bodenbestandteile, die für die Stabilisierung von organischer Bodensubstanz relevant sind (Mikutta et al. 2005; Lützow et al. 2006,2007; Porras et al. 2017; Amelung et al. 2018). Den pedogenen Oxiden des Eisens (Fe_d) und Aluminiums (Al_d) kommt dabei eine besondere Bedeutung zu. Dies bestätigend wurde ein linearer Regressionszusammenhang zwischen C_{org} und Fe_d ermittelt, wenn auch nur mit einem Bestimmtheitsmaß (R^2) von 0,35 bei einem RSE von 0,70. Durch Al_d kann mittels linearer Regression zu C_{org}, bei einem RSE von 0,61, die Hälfte der Varianz des Datensatzes erklärt werden (R^2 = 0,50). Dabei besteht sowohl für Fe_d als auch für Al_d eine positive Beziehung zwischen den pedogenen Oxiden und C_{org} (Abbildung 11). Die Beziehung zwischen Al_d und C_{org} weist auch auf Ebene der einzelnen Teilgebiete einen positiven Trend auf, während sich für Fe_d der positive Trend nur bei Berücksichtigung des gesamten Datensatzes ergibt. Bei Betrachtung der einzelnen Teilgebiete liegt kein eindeutiger Zusammenhang zwischen C_{org} und Fe_d vor. Im Fall der Böden des Teilgebiets Devon ergibt sich sogar ein negativer Zusammenhang zwischen C_{org} und Fe_d. Die Nutzungsart hat einen nur geringen Einfluss auf den Zusammenhang zwischen den Gehalten der pedogenen Oxide und C_{org}. Lediglich die Regression zwischen Al_d und C_{org} erklärt im Fall der Grünlandböden einen deutlich höheren Anteil der Varianz als bei den Ackerböden (R^2 = 0,76 bzw. 0,52). Dies kann so gedeutet werden, dass die Stabilisierung der OBS in Grünlandböden über längere Zeiträume erfolgt und deshalb durch den Mineralbestand des Bodens stärker beeinflusst wird als in durch mechanische Bodenbearbeitung regelmäßig gestörten Ackerböden.

Abbildung 11: C_{org}-Gehalte [%] in Abhängigkeit der Gehalte an Fe_d (A) sowie Al_d (B) [g/kg].



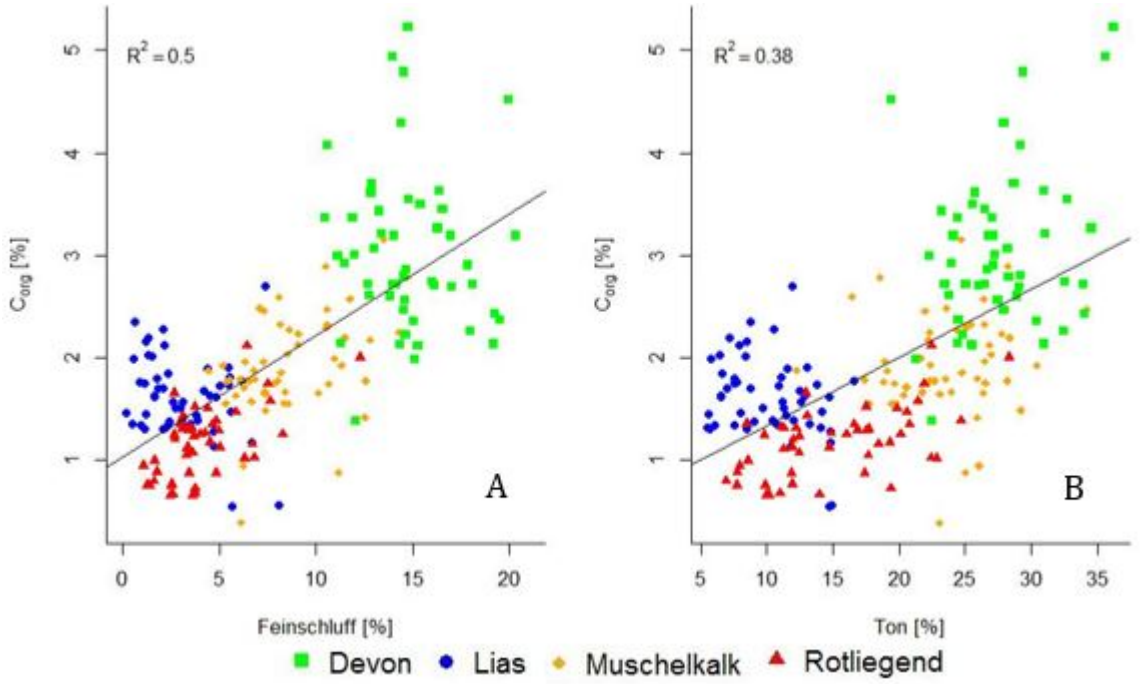
Quelle: Eigene Darstellung

Die Bodentextur im Untersuchungsgebiet variiert zwischen den Teilgebieten **(**Abbildung 8**)**. Für die Sequestrierung und die Stabilisierung des C_{org} im Boden sind die Gehalte von Feinschluff und Ton von Bedeutung. Abbildung 12 zeigt schwache bzw. mittlere, positive Korrelationen von C_{org} [%] zu Feinschluff [%] und Ton [%]. Die Gehalte an Feinschluff [%] erklären 50 % der Varianz der C_{org}-Gehalte (R^2 = 0,5). Der allerdings hohe RMSE von 7,34 ist mit der breiten Streuung der Gehalte von Feinschluff (0,14 % bis 20,33 %) zu erklären. Während in den Teilgebieten Lias und Rotliegend mittlere Gehalte für Feinschluff von jeweils 3,08 % ± 1,94 % sowie

4,06 % ± 2,05 % vorliegen, finden sich in den Teilgebieten Muschelkalk und Devon Gehalte von 8,55 % ± 2,60 % bzw. 14,8 % ± 2,43 %. Die lineare Regression von C_{org} zu Ton [%] weist ein R^2 von 0,38 (38% erklärte Varianz) und einen RMSE von 18,71 auf. Auch in diesem Fall ist der hohe RMSE auf die große Spannbreite der Tongehalte in den Teilgebieten (5,22 % bis 36,24 %; Tabelle 7) zurück-zuführen. Die signifikanten, positiven Korrelationen zwischen Feinschluff bzw. Ton und C_{org} ergeben sich, wie bei den pedogenen Oxiden, nur bei Betrachtung des gesamten Datensatzes. Für die einzelnen Teilgebiete liegen keine oder nur schwache, zum Teil sogar negative Zusammen-hänge zwischen diesen Bodenparametern und C_{org} vor.

Werden die Regressionsanalysen von C_{org} gegen Feinschluff [%] bzw. Ton [%] für nach der Nutzung (Acker- und Grünland) getrennte Teildatensätze berechnet, so ergibt sich der gleiche Trend wie für den Hauptdatensatz. Die Feinschluffgehalte [%] haben jeweils einen statistisch engeren Zusammenhang zu den C_{org}-Gehalten als die Tongehalte.

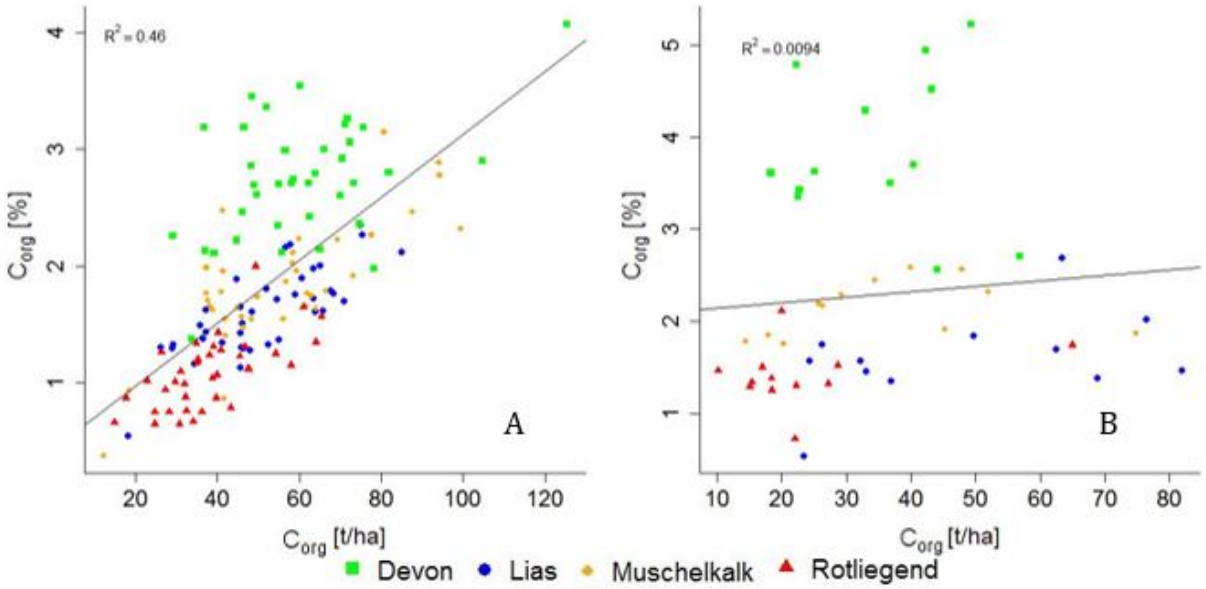
Abbildung 12: C_{org}-Gehalte [%] in Abhängigkeit der Gehalte an Feinschluff (A) und Ton (B) [%].



Quelle: Eigene Darstellung

Während die **Trockenrohdichte** der Böden mit den C_{org}-Gehalten negativ korreliert ist (R^2 0,51, RSE 0,61), zeigt die lineare Regression der C_{org}-Gehalte zu den C_{org}-Vorräten einen positiven Zusammenhang, der allerdings mit R^2 0,13 (RSE = 0,81) nur schwach und nicht signifikant ist. Dieser schwache Zusammenhang ergibt sich insbesondere aus den stark abweichenden Werten der Böden des Devon, bei denen aufgrund erhöhter Steingehalte die C_{org}-Gehalte und –Vorräte deutlich voneinander abweichen (Tabelle 7). Der Einfluss des Steingehaltes und die abweichenden Zusammenhänge bei den Böden des Devon treten bei separater Betrachtung der häufig flachgründigeren und steinreicheren Grünlandstandorte noch deutlicher hervor (R^2 < 0,01; Abbildung 13).

Abbildung 13: C_{org}-Gehalte [%] in Abhängigkeit von der Masse der C_{org}-Vorräte [t/ha] für Acker- (A) und Grünlandstandorte (B).



Quelle: Eigene Darstellung

4.2.2 Multiple Regressionsmodelle

Mithilfe bivariater Regressionsmodelle konnten einige lineare Beziehungen zwischen einzelnen Bodenparametern und C_{org} aufgezeigt werden. Gleichzeitig verdeutlichen diese Ergebnisse, dass einzelne Parameter (z.B. Gehalt an Ton oder Fe_d) zwar einen Einfluss auf die C_{org}-Gehalte haben, diese jedoch nur unvollständig erklären können. Es ist vielmehr davon auszugehen, dass mehrere Parameter und in Wechselwirkung miteinander den C_{org}-Gehalt beeinflussen. Ausgehend von diesem Umstand wurden multiple Regressionen berechnet, die unter anderem auch die Landnutzung sowie die Teilgebiete berücksichtigen. Die multiplen Regressionen wurden jeweils mit als auch ohne Berücksichtigung der Teilgebiete und der Bodennutzung durchgeführt. Dazu wurden in den Modellen zum einen alle vorher genannten Variablen zur Erklärung von C_{org} berücksichtigt, zum anderen wurden Regressionsmodelle erstellt, bei denen ausschließlich die Parameter Oxide bzw. Bodentextur berücksichtigt wurden.

Tabelle 9: Übersicht zu multiplen Regressionen verschiedener Bodenparameter

Übersicht zu den multiplen Regressionen und den Bodenparametern, die zur Erklärung der Varianz verwendet wurden. Neben dem Bestimmtheitsmaß (R^2) und dem RSE wird die Regressionsgleichung angegeben sowie ob die Variable in dem Modell einen signifikanten Einfluss auf die Erklärung der Zielvariable C_{org} hat. Teilgebiete und Nutzungsart werden in der Regression als Faktor (Wert 0 oder 1) in die Berechnung integriert

Zielvariable Corg [%]			Fe_d [g/kg]	Al_d [g/kg]	Feinschluff [%]	Ton [%]	Acker	Grünland	Devon	Lias	Muschelkalk	Rotliegend
Gütemaß	R^2	RSE										
Regression 1a	0,71	0,48	p < 0,05	p < 0,001	-[a]	-[a]	p < 0,001	p < 0,001	p < 0,001	p < 0,001	p < 0,001	p < 0,001
C_{org} =-0,04*Fe_d + 0,25*Al_d + 2,60*Acker + 0,50*Grünland +2,60*Devon-1,15*Lias-0,79*Muschelkalk-1,50*Rotliegend												
Regression 1b	0,51	0,61	p > 0,05	p < 0,001	-[a]	v	-[a]	-[a]	-[a]	-[a]	-[a]	-[a]
C_{org} =-0,04*Fe_d + 0,47*Al_d												
Regression 2a	0,69	0,49	-[a]	-[a]	p < 0,05	p > 0,05	p < 0,001	p < 0,001	p < 0,001	p < 0,001	p < 0,001	p < 0,001
C_{org} = 0,02*Feinschluff + 0,02*Ton + 2,23*Acker + 0,43*Grünland +2,23*Devon-0,93*Lias -0,93*Muschelkalk -1,47 *Rotliegend												
Regression 2b	0,69	0,49	-[a]	-[a]	-[a]	p < 0,05	p < 0,001	p < 0,001	p < 0,001	p < 0,001	p < 0,001	p < 0,001
C_{org} = 0,02*Ton + 2,33*Acker + 0,42*Grünland +2,33*Devon-1,04*Lias-1,01*Muschelkalk-1,59*Rotliegend												
Regression 3a	0,72	0,46	p < 0,01	p < 0,001		p < 0,01	p < 0,001	p < 0,001	p < 0,001	p < 0,01	p < 0,001	p < 0,001
C_{org} = -0,07*Fe_d +0,24*Al_d+0,03*Ton + 2,20*Acker + 0,46*Grünland + 2,20*Devon - 0,88*Lias-0,81*Muschelkalk - 1,32*Rotliegend												
Regression 3b	0,61	0,55	p < 0,01	p < 0,001	p < 0,001	p > 0,05	-[a]	-[a]	-[a]	-[a]	-[a]	-[a]
C_{org} = -0,08*Fe_d + 0,40*Al_d + 0,08*Feinschluff + 0,01*Ton												

[a] Die markierte Variable wurde in dem Regressionsmodell nicht berücksichtigt.

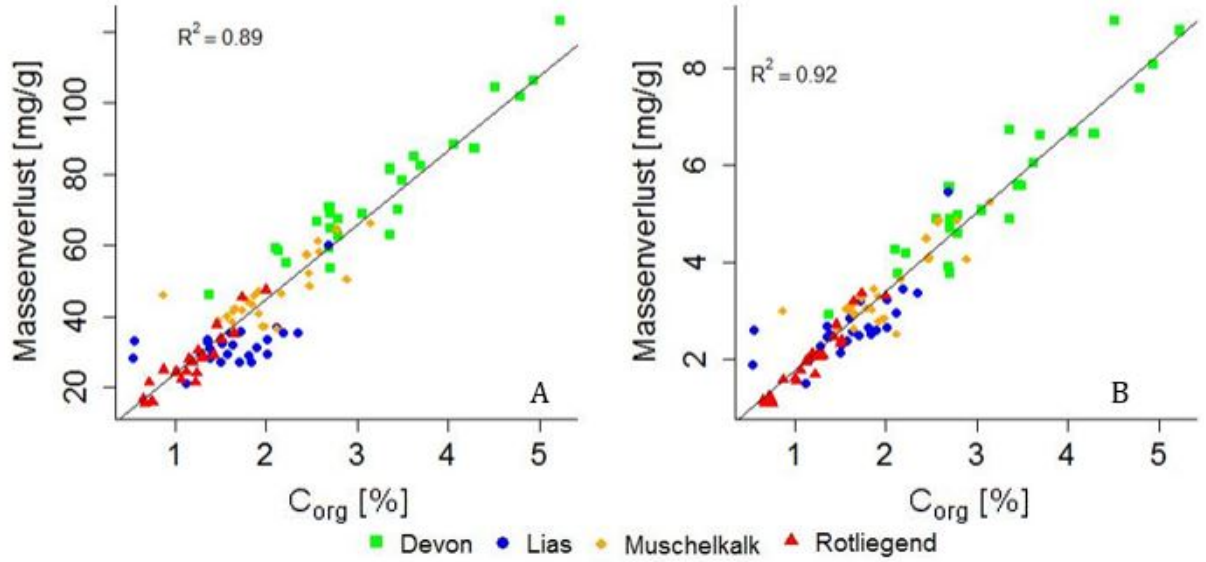
Die Regressionsmodelle erklären zwischen 69 bis 72 % der Varianz der gemessenen C_{org}-Gehalte. Unter Ausschluss der Bodennutzung und der Teilgebiete können die Regressionen noch zwischen 51 und 61 % der Varianz erklären. Die Teilgebiete und die Bodennutzung werden in den Modellen als gewichtender Faktor berücksichtigt, der als Multiplikator mit dem Wert 0 (trifft nicht zu) oder 1 (trifft zu) einem Achsenabschnitt zugeordnet wird. Es zeigt sich, dass die Berücksichtigung der Teilgebiete und der Bodennutzung in der Regression die Varianz besser erklären kann. In den multiplen Regressionsmodellen fehlt hingegen der Tongehalt bzw. geht als Parameter ein, der jedoch für sich betrachtet nicht signifikant ist ($p > 0,05$) (Regression 2b, 3b). Dass der Tongehalt in den Modellen keinen signifikanten Einfluss auf die Variable C_{org} hat, ist in erster Linie mit der hohen Heterogenität der C_{org}-Gehalte im Teilgebiet Lias bei einem in diesen Proben recht ähnlichen, niedrigen Tongehalt zurückzuführen. Die genannte Heterogenität der C_{org}-Gehalte im Lias lässt weiterhin darauf schließen, dass in diesem Teilgebiet neben dem Ton andere Bodeneigenschaften wie pedogene Oxide eine gewichtige Rolle für die Stabilisierung von C_{org} einnehmen. Zudem ist zu vermuten, dass in den sandigen Böden insbesondere des Lias die C_{org}-Gehalte wesentlich über die Eintragssituation gesteuert werden und eine wenig stabilisierte, labile C_{org}-Fraktion dominiert. Dies geben die Ergebnisse der thermogravimetrischen Untersuchungen wieder. In den Thermogrammen der Böden des Lias ist kaum ein Signalausschlag in dem Temperaturbereich zu erkennen, der für den stabilen C_{org} indikativ ist (Abbildung 5, **Kapitel 4.1.2**). Tatsächlich betreiben einige Landwirte im Gebiet Lias eine intensive organische Düngung mit Stallmist. Mithin sind nur geringe Einflüsse des Mineralbestandes bzw. des Ton- und Feinschluffgehaltes bei den Böden des Teilgebietes Lias und für den gesamten Datensatz festzustellen. Unter Weglassung der Bodenproben des Teilgebietes Lias ergeben sich deutlich engere und signifikante Beziehungen von Ton- und Feinschluff in multiplen Regressionen zur Erklärung des C_{org} (nicht dargestellt). Weiterhin zeigt sich, dass Feinschluff und Ton kollinear sind (siehe **Kapitel 4.4**). Multiple Regressionen welche nur Ton oder Feinschluff berücksichtigten zeigen jeweils einen signifikanten Einfluss auf die C_{org}-Gehalte und bestätigen den auch vorliegenden Einfluss der Kollinearität auf die Regressionen. Die Regressionen 2a – 3b zeigen, dass sowohl Feinschluff als auch Ton einen signifikanten Einfluss auf den C_{org}-Gehalt haben.

Die Vorzüglichkeit multipler Regressionen gegenüber bivariaten Regressionen zur Abschätzung der C_{org}-Gehalte lässt schlussfolgern, dass die Sequestrierung von OBS anhand eines einzelnen Bodenparameters nicht ausreichend zu erklären ist. Das Vorkommen und die Gehalte von C_{org} in Böden werden durch Interaktion von biologischen, physikalischen und chemischen Eigenschaften der mineralischen wie auch organischen Komponenten beeinflusst (**Kapitel 2.2- 2.4**) (Lehmann und Kleber, 2015), was für multifaktorielle Modelle zur Erklärung bzw. Abschätzung von C_{org} spricht. Zwar kann bei Betrachtung nur einer Einflussgröße mitunter ein signifikanter Anteil der Varianz der C_{org}-Gehalte erklärt werden, allerdings bleibt dieser Anteil meist nur gering. Neben den Bodeneigenschaften haben außerdem die Bodennutzung und die geologischen Ausgangsmaterialien der Bodenbildung (in dieser Studie als geologische Teilgebiete berücksichtigt) Bedeutung für die C_{org}-Sequestrierung im Boden. Bei zusätzlicher Berücksichtigung dieser Variablen (Bodennutzung und Geologie) in multiplen Regressions-modellen kann ein hoher Anteil der Varianz erklärt werden. Allerdings ist zu beachten, dass trotz einer kausalen Beziehung zwischen Bodeneigenschaften, kein signifikanter Zusammen-hang zwischen Datensätzen vorliegen kann. Dies trifft z.B. auf die Regressionen zwischen einzelnen Bodenparametern und C_{org} zu, wenn der Datensatz auf ein einzelnes Teilgebiet reduziert wurde. Ein Zusammenhang zwischen diversen Parametern ist mitunter erst erkennbar, wenn Daten mehrerer Teilgebiete gemeinsam betrachtet werden und somit die Wertespanne vergößert ist (Stewart et al., 2007).

4.2.3 Regressionsmodelle zur Erklärung der Massenverluste der Thermogravimetrie

Um zu überprüfen, ob die Ergebnisse der Thermogravimetrie bzw. die in der Literatur angegebenen Temperaturbereiche der Massenverluste tatsächlich hinreichend die Gehalte an OBS (bzw. C_{org}) oder anderer Bodenkomponenten repräsentieren, wurden Regressionen zu den mittels Elementaranalyse bzw. nasschemisch bestimmten Gehalten berechnet. Die linearen Regressionen dieser Gehalte zu den **Massenverlusten der Thermogravimetrie** in den verschiedenen, spezifisch zugeordneten Temperaturintervallen sind zum Teil sehr eng und hoch signifikant. So ergeben sich sehr enge, positive Regressionen zwischen OBS (bzw. C_{org}) und den Temperaturintervallen, die Massenverlusten der OBS (bzw. C_{org}) zugeordnet werden. Die gewählten Temperaturintervalle orrientiern sich, mit geringen Abweichungen, an vorherigen Studien (Tabelle 2). Die den Gesamt-OBS (bzw. $-C_{org}$) repräsentierenden Massenverluste sowohl im Temperaturintervall von 205 - 555 °C als auch im Intervall von 335 - 355 °C weisen mit einem R^2 von 0,89 bzw. 0,92 (RSE = 7,26 bzw. 0,48) eine hohe erklärte Varianz auf (Abbildung 14).

Abbildung 14: Massenverluste der Temperaturintervalle 205 - 555 °C (A) sowie 335 - 355 °C (B) in Abhängigkeit von C_{org} [%].



Quelle: Eigene Darstellung

Auch die thermogravimetrische Bestimmung des Stickstoffs (N) bei 255 - 445 °C stimmt mit den Ergebnissen der Elementaranalyse sehr gut überein (R^2 = 0,88). Der Tongehalt wird laut Kučerík et al. (2018) durch Massenverluste in den Temperaturintervallen von 105- 125 °C (Ton) sowie 515 - 535 °C (Ton-Humus-Komplexe) thermogravimetrisch erfasst. Regressionen dieser Gehalte zu den mittels Sieb-/Pipettverfahren bestimmten Gehalten weisen ein R^2 von 0,59 bzw. 0,86 auf. Das heißt, der Massenverlust im Temperaturintervall 515 - 535 °C ist deutlich indikativer für den Tongehalt. Mittels Differentialthermoanalyse wiesen Tan et al. (1986) nach, dass Tonminerale durch endothermische Peaks bei unterschiedlichen Temperaturen charakterisiert werden. Für Kaolinit findet sich das Signalmaximum bei 530 °C und für Halloysite bei 520 °C. Die hohen Gütemaße der Regressionsmodelle für das Temperaturintervall 515 – 535 °C und den Tongehalt werden durch die genanten Befunde weiter bestätigt. Für den anorganischen Kohlenstoff (C_{anorg}) wurde in einem Regressionsmodel mit den Massenverlusten aus dem Temperaturintervall >545°C eine exzellente Schätzung erzielt (R^2 0,98; RSE 5,99).

Neben der Schätzung des Gesamtgehaltes an C_{org} können mithilfe der thermischen Stabilität des C_{org} bzw. der OBS Aussagen über dessen Stabilisierung im Boden getroffen werden. Die thermolabile OBS wird im Temperaturintervall von 205 – 455 °C zersetzt, während die thermostabile OBS bei 445 – 555 °C zersetzt wird (Siewert, 2004; Kučerík et al., 2018; Tabelle 2 und Tabelle 10). Regressionsanalysen dieser beiden Fraktionen mit Bodeneigenschaften, welche als Einflussgrößen der Stabilisierung von OBS (bzw. C_{org}) bekannt sind, ergaben zum Teil sehr enge, signifikante Beziehungen (Tabelle 10).

Tabelle 10: Bestimmtheitsmaße der Regression ausgewählter Bodenparameter gegen die Massenverluste in ausgewählten Temperaturintervallen

Die Intervalle 205 - 455 °C und 335-355 °C repräsentieren den labilen organischen Kohlenstoff, während die Intervalle 445-555 °C und 515 - 535 °C dem stabilen organischen Kohlenstoff zugeordnet werden

Temperatur-intervall [°C]	Zuordnung [Tabelle 2]	C_{org}	C_{anorg}	N	Fe_d	Al_d	Summe Fe_d + Al_d	Fein-schluff	Ton	Summe fU+ T
105 - 125	Ton	0,82	-[a]	0,82	0,63	0,70	0,74	0,70	0,59	0,69
205 - 455	labiler C_{org}	0,91	-[a]	0,89	0,48	0,73	0,62	0,58	0,42	0,53
205 - 555	gesamt C_{org}	0,89	-[a]	0,88	0,55	0,72	0,68	0,66	0,51	0,62
255 - 445	Stickstoff (N)	0,92	-[a]	0,88	0,47	0,72	0,61	0,57	0,41	0,51
335 - 355	gesamt C_{org}	0,92	-[a]	0,86	0,45	0,68	0,58	0,56	0,38	0,49
445 - 555	stabiler C_{org}	0,57	-[a]	0,63	0,72	0,49	0,74	0,87	0,82	0,92
515 - 535	Ton-Humus Komplexe	0,42	0,07	0,49	0,62	0,32	0,60	0,81	0,86	0,92
>545	C_{anorg}	-[a]	0,98	-[a]	-[a]	-[a]	-[a]	0,07	0,15	0,12

[a]Statistisch nicht signifikante Regressionen werden mit – gekennzeichnet und nicht dargestellt.

Anhand der Ergebnisse in Tabelle 10 ist zu erkennen, dass die Bestimmtheitsmaße der Regressionen zu den Massenverlusten der niedrigeren Temperaturintervalle (205 - 455 °C und 335 - 355 °C) geringer sind als bei gleichen Regressionen zu den Massenverlusten der höheren Temperaturintervalle (445 - 555 °C und 515 - 535 °C). Insbesondere Feinschluff und Ton liefern deutlich höhere Bestimmtheitsmaße bei Regressionsmodellen zur Erklärung der stabilen OBS (bzw. C_{org}) und der Ton-Humus-Komplexe als für den Gesamt-OBS (bzw. -C_{org}) oder der labilen OBS (bzw. C_{org}) (Tabelle 10). Daraus ist abzuleiten, dass im Zuge einer Stabilisierung der OBS bzw. von C_{org} eine enge Wechselbeziehung zu den mineralischen Bodenkomponenten in Form von organo-mineralischen Komplexen gebildet wird, wohingegen labile OBS- (bzw. C_{org}-) Fraktionen deutlich weniger durch den Kontakt mit dem Boden bzw. seinen Komponenten beeinflusst sind. Letztere hängen deutlich stärker von einem Bodendüngungsregime unter Verwendung organischer Dünger (Marriott and Wander 2006, Martyniuk et al. 2016) und der Eintragssituation durch die Pflanzenstreu ab (**Kapitel 4.2.2**). Gleichzeitig zeigen die Massenverluste der Temperaturintervalle, die die thermolabile bzw. -stabile OBS repräsentieren, Unterschiede in der Korrelation zum Gesamtgehalt an C_{org}. Die Varianz der Massenverluste der thermolabilen Fraktion wird zu 91 % durch den C_{org}-Gehalt erklärt, wohingegen für die thermostabile Fraktion nur 57 % der Varianz durch C_{org} erklärt werden. Daraus ist zu folgern, dass die Menge der labilen Fraktion von der Menge an Einträgen organischen Materials in den Boden abhängt. Hingegen wird die Stabilisierung von OBS (bzw. C_{org}) im Boden deutlich weniger durch

die Menge an organischem Material als vielmehr durch stabilisierend wirkende Bodenkomponenten und Prozesse gesteuert. Umgekehrt führt die Stabilisierung von OBS (bzw. C_{org}) im Boden zu einer Entkoppelung von quantitativen Einträgen.

Die Massenverluste der thermogravimetrischen Kohlenstofffraktionen werden je nach Zugehörigkeit zu den verschiedenen geologischen Teilgebieten wie auch in Abhängigkeit der Bodennutzung durch unterschiedliche Bodenparameter am besten beschrieben. Dabei werden die OBS- (bzw. C_{org}-) Fraktionen der Böden unter Grünlandnutzung tendenziell etwas besser durch die Regressionsmodelle beschrieben als die unter Ackernutzung (mittlere Bestimmheits-maße: 0,59 Acker; 0,66 Grünland). Wie bereits für die C_{org}-Gesamtgehalte ausgeführt, wird dies auf längere Sequestrierungszeiten der OBS unter Grünland als bei der durch Bodenbearbeitung regelmäßig gestörten Ackernutzung zurückgeführt. Dadurch ergibt sich die Möglichkeit der Ausbildung intensiverer Wechselbeziehungen zwischen organischer und mineralischer Bodenmatrix und damit größerer Abhängigkeit entsprechender Bodenparameter. Gleichzeitig führt eine bei Ackernutzung erhöhte Zufuhr frischer, partikulärer organischer Substanz zur Anreicherung von Ap-Horizonten mit labiler OBS (Thiele-Bruhn et al., 2014).

Bivariate lineare Regressionen unter Berücksichtigung einzelner Parameter, wie z.B. die Gehalte an Fe_d oder Ton können die Massenverluste in spezifischen Temperaturintervallen zu einem hohen Maß erklären. Dies trifft vor allem auf Temperaturintervalle mit einer kleinen Spannbreite (z.B. 335 – 355 °C oder 515 - 535 °C) zu, während die Massenverluste in Temperaturintervallen mit einer größeren Spannbreite (z.B. 205 - 455 °C oder 205-555 °C) durch nur einen Parameter schlechter erklärt werden (Tabelle 10). Deshalb wurde geprüft, inwiefern **multiple lineare Regressionen** geeignet sind, diese Massenverluste zu erklären. Die Massenverluste im Temperaturintervall 205 - 555 °C, welche die gesamte OBS (bzw. C_{org}) repräsentieren, werden durch ein multiples Regressionsmodell mit den Parametern Fe_d, Al_d, Feinschluff- und Tongehalt mit einem R^2 von 0,83 (RSE = 9,33) sehr gut erklärt. Die labile OBS-Fraktion (205 - 455 °C) wird mit der multiplen linearen Regression mit einem R^2 von 0,79 (RSE 8,85) etwas schlechter erklärt. Deutlich besser wird dagegen die stabile OBS-Fraktion (445 - 555 °C) durch eine multiple Regression unter Einschluss der Parameter Fe_d, Al_d, Feinschluff- und Tongehalt erklärt (R^2 = 0,94; RSE 1,00). Die multiplen Regressionen zeigen deutlich, dass Fe_d, Al_d, Feinschluff und Ton jeweils in Wechselwirkung miteinander einen wesentlichen Einfluss auf die labilen und noch viel mehr auf die stabilen OBS (bzw. C_{org})-Fraktionen haben. Das Ergebnis, dass die thermostabile Fraktion durch Regressionsmodelle besser repräsentiert wird, bestätigt die Deutung dieser Fraktion als intensiver stabilisierte bzw. sequestrierte OBS (bzw. C_{org}).

Auch bei Auftrennung des Hauptdatensatzes in die Teilgebiete oder Bodennutzung beschreiben Regressionsmodelle mit den genannten Bodenparametern höhere Bestimmtheitsmaße für die thermostabile Fraktion im Vergleich zur thermolabilen Fraktion (Tabelle 11 und Tabelle 12). Trotz Unterschieden zwischen den Teilgebieten deutet sich damit an, dass diese Bodenkomponenten direkten Einfluss auf Bildung insbesondere der thermostabilen Fraktion bei allen geologischen Substraten haben. Die Unterschiede in den Regressionen und Gütemaßen zwischen den vier Teilgebieten sowie den zwei Bodennutzungen deuten darauf hin, dass die Mechanismen und Interaktionen der Sequestrierung von OBS (bzw. C_{org}) in Abhängigkeit von der Bodennutzung und dem geologischen Ausgangsmaterial unterschiedlich sind. So bestätigen die Ergebnisse auch die in **Kap. 4.2.2** gemachte Vermutung, dass der geringe Einfluss der Gehalte an Ton und Feinschluff auf die Gesamtgehalte an OBS (bzw. C_{org}) insbesondere der Böden des Gebietes Lias und dadurch auch des Hauptdatensatzes auf erhöhte Einträge labiler organischer Substanz aus organischem Dünger und Streuresten zurückzuführen ist. Folgerichtig ergeben sich insbesondere für die Böden des Teilgebietes Lias nur sehr geringe, nicht signifikante Beziehungen

zwischen den Gehalten an labiler OBS (bzw. C_{org}) und den stabilisierend wirkenden Bodenparametern wie Ton, Feinschluff und pedogene Oxide (Tabelle 11 und Tabelle 12).

Die Regressionsmodelle bestätigen, dass der Mineralbestand bzw. die Korngrößenverteilung eines Bodens (Gehalte an pedogenen Oxiden, Feinschluff und Ton) einen erheblichen, positiven Einfluss weniger auf die Gesamtgehalte an OBS (bzw. C_{org}) als vielmehr auf die Stabilisierung und damit Größe der stabilen OBS (bzw. C_{org}) -Fraktion hat. Der Zusammenhang zu diesen Komponenten ergibt sich aus der Reaktivität und Größe der spezifischen Oberfläche von Feinschluff- und Tonpartikeln, die damit für die Bildung von organo-mineralischen Assoziationen von vorrangiger Bedeutung sind (Balesdent und Mariotti, 1987; Wattel-Koekkoek et al., 2001; Lützow et al., 2007). Dementsprechend weisen die Böden des Teilgebietes Devon die höchsten Gehalte an Ton wie auch an Gesamt- OBS (bzw. C_{org}) sowie erhöhte Anteile an stabiler OBS (bzw. C_{org}) auf; die Böden des Teilgebietes Lias mit einem geringen Tonanteil und hohen Sandanteil in der Bodentextur haben dagegen niedrige C_{org}-Gehalte und vor allem niedrige Anteile der stabilen OBS (bzw. C_{org})-Fraktion, was mit anderen Studien zu sandigen bzw. tonigen Böden übereinstimmt (Arrouays et al., 2006; Lützow et al., 2006, 2007, 2008; Jacobs et al., 2018). Die Teilgebiete Muschelkalk und Rotliegend weisen im Mittel höhere Anteile an stabiler OBS (bzw. C_{org}) auf, was unter anderem auf einen erhöhten Tonanteil (Muschelkalk) und höhere pH-Werte (Muschelkalk, Rotliegend) zurückzuführen ist. Weiterhin finden sich in den Grünlandböden aller Teilgebiete größere Anteile von labilem C_{org}, während die Ackerböden anteilig mehr stabile OBS (bzw. C_{org}) aufweisen, was in Einklang mit anderen Studien steht (Lützow et al., 2006, 2007, 2008; Jacbos et al. 2018; Singh et al. 2017,2018). So ist festzustellen, dass anhand der genannten Parameter der Bodentextur bzw. des Mineralbestandes zwar Trends bezüglich der C_{org}-Gehalte abgeleitet werden können, für eine quantitative Schätzung jedoch nicht ausreichend sind. Zudem ist in Bezug auf die Mineralzusammensetzung der Tonfraktion zu beachten, dass, bedingt durch die Art der vorliegenden Tonminerale (Zweischicht-, Dreischicht- oder Vierschicht-Tonminerale), die Sorption von OBS mitunter signifikant variiert (Droge und Goss, 2013; Singh et al., 2017, 2018). Dieser spezifische Mineraleinfluss konnte in dieser Studie jedoch nicht berücksichtigt werden. Pedogene Oxide (quantitativ bestimmt z.B. als Fe_d oder Al_d) fungieren aufgrund funktioneller Gruppen an ihren Oberflächen als Sorptionspartner für OBS. Pedogene Oxide treten in Böden als diskrete Mineralkörner wie auch als Überzüge auf den Oberflächen anderer Partikel und Minerale einschließlich von Tonmineralen auf. Dementsprechend steht der quantitative Beitrag der Sorption von OBS (bzw. C_{org}) an Oxiden oft in einem Zusammenhang mit den Tonmineralen (Mikutta et al., 2005). Die Gehalte dithionit-löslicher Oxide werden auch als Parameter betrachtet, der organo-mineralische Assoziationen repräsentiert und deshalb OBS- (bzw. C_{org}-) Gehalte besser erklären kann als z.B. die oxalat-löslichen, schwach kristallinen Oxide (Mikutta et al., 2005, 2006; Kögel-Knabner et al., 2008a und b; Porras et al., 2017).

Tabelle 11: Bestimmtheitsmaße der Regressionen der thermischen OBS-Fraktionen in Böden zu ausgewählten Bodenparametern

Bestimmtheitsmaße (R^2) der Regressionen der thermischen Kohlenstofffraktionen in Böden zu ausgewählten Bodenparametern bei Auftrennung des Datensatzes in die vier Teilgebiete. Die Bezeichnungen entsprechen den genannten Temperaturintervallen (Gesamt: 205 - 555 °C; labil: 205 - 455 °C; stabil: 445 - 555 °C; anorg.: >545 °C)

	Devon				**Lias**				**Muschelkalk**				**Rotliegend**			
	gesamt	labil	stabil	anorg.	gesamt	labil	stabil	anorg.	gesamt	labil	stabil	anorg.	gesamt	labil	stabil	anorg.
C_{org} [%]	**0,90**	**0,91**	**0,47**	0,00	**0,33**	**0,43**	0,02	0,30	**0,56**	**0,55**	0,18	0,09	**0,87**	**0,91**	0,32	0,05
Stickstoff [%]	**0,80**	**0,82**	0,40	0,01	**0,33**	**0,38**	0,00	0,07	**0,49**	**0,53**	0,06	0,00	**0,76**	**0,77**	0,34	0,05
C_{anorg}	-	-	-	-	-	-	-	-	0,05	0,09	0,05	**0,99**	-	-	-	-
Fe_d [g/kg]	0,00	0,00	0,04	0,16	0,09	0,04	**0,59**	**0,74**	0,28	0,22	0,35	0,02	0,12	0,04	0,67	**0,70**
Al_d [g/kg]	0,50	0,50	0,38	0,00	0,01	0,00	0,22	0,38	0,16	0,18	0,01	0,29	0,36	0,32	0,31	0,02
Summe Fe_d + Al_d	0,10	0,10	0,16	0,11	0,10	0,05	0,51	0,60	0,30	0,25	0,31	0,05	0,14	0,05	0,69	**0,69**
Feinschluff [g/kg]	0,05	0,04	0,21	0,08	0,05	0,01	0,56	0,43	0,19	0,10	**0,57**	0,08	0,41	0,29	0,69	0,41
Ton [g/kg]	0,32	0,32	0,23	0,00	0,00	0,01	0,45	**0,77**	0,02	0,06	0,21	0,20	0,44	0,29	**0,88**	0,56
Summe fU + T	0,40	0,39	**0,45**	0,03	0,01	0,00	**0,58**	0,71	0,00	0,00	**0,49**	0,22	0,46	0,31	**0,87**	0,54

Tabelle 12: Bestimmtheitsmaße (R^2) der Regressionen der thermischen OBS-Fraktionen in Böden zu ausgewählten Bodenparametern für die Bodennutzung.

Bestimmtheitsmaße (R^2) der Regressionen der thermischen Kohlenstofffraktionen in Böden zu ausgewählten Bodenparametern bei Auftrennung des Datensatzes nach Bodennutzung. Die Bezeichnungen entsprechen den genannten Temperaturintervallen (Gesamt: 205 - 555 °C; labil: 205 - 455 °C; stabil: 445 - 555 °C; anorg.: >545 °C)

	Acker				**Grünland**			
	gesamt	labil	stabil	anorg.	gesamt	labil	stabil	anorg.
C_{org} [%]	**0,81**	**0,84**	0,46	0,07	**0,94**	**0,95**	0,74	0,12
Stickstoff [%]	**0,83**	**0,83**	0,55	0,02	**0,92**	**0,92**	0,74	0,10
C_{anorg}	0,00	0,00	0,05	**0,98**	0,00	0,00	0,01	**0,81**
Fe_d [g/kg]	0,62	0,53	0,75	0,00	0,54	0,50	0,68	0,07
Al_d [g/kg]	0,70	0,73	0,40	0,01	0,78	0,79	0,60	0,04
Summe Fe_d + Al_d	0,74	0,67	0,74	0,00	0,69	0,66	0,74	0,07
Feinschluff [g/kg]	0,65	0,54	**0,86**	0,07	0,79	0,75	**0,90**	0,29
Ton [g/kg]	0,50	0,39	0,84	0,20	0,61	0,57	0,78	0,18
Summe fU + T	0,60	0,48	**0,92**	0,16	0,76	0,71	**0,92**	0,24

Tabelle 13: Multiple Regressionen zur Erklärung von Massenverluste

Multiple Regressionen zur Erklärung von Massenverlusten der Temperaturintervalle Corg gesamt, Corg labil, Corg stabil durch die stabilisierenden Bodenparameter (Fed, Ald, Feinschluff und Ton). Neben Bestimmtheitsmaß (R^2) und RSE ist die Regressionsgleichung angegeben sowie ob die Variable im jeweiligen Modell einen signifikanten Einfluss auf die Erklärung der Zielvariable Corg hat

Zielvariable	R^2	RSE	Fe_d [g/kg]	Al_d [g/kg]	Feinschluff [%]	Ton [%]
Regression 1:	0,83	9,33	p > 0,05	p < 0,001	p < 0,001	p < 0,05
205 – 555 °C	Regressionsgleichung					
	C_{org} gesamt =		0,17*Fe_d +	11,94*Al_d +	1,43*Feinschluff +	0,47*Ton
Regression 2:	0,79	8,85	p > 0,05	p < 0,001	p < 0,01	p > 0,05
205 – 455 °C	Regressionsgleichung					
	C_{org} labil =		- 0,36*Fe_d +	11,86*Al_d	+ 1,06*Feinschluff	+ 0,28*Ton
Regression 3:	0,94	1,00	p < 0,01	p < 0,05	p < 0,001	p < 0,001
445 – 555 °C	Regressionsgleichung					
	C_{org} stabil =		0,20*Fe_d +	0,28*Al_d +	0,40*Feinschluff+	0,20*Ton

4.3 Multivariate statistische Modelle zur Ermittlung der Einflussgrößen auf die C_{org}-Akkumulation und -Stabilisierung im Boden

Mithilfe des Random Forest Klassifikationsverfahrens wurde geprüft, in welcher Rangfolge die Parameter des Datensatzes Einfluss auf C_{org} im Boden haben. Random Forest-Modelle sind geeignet als Modelle zur Klassifikation oder für die Berechnung von Regressionen von Datensätzen (Breiman, 2001; Wiesmeier et al., 2011; Towett et al., 2015). Random Forest-Modelle berechnen Regressionen auf Basis vieler zufallsabhängiger Regressionsbäume. In dieser Studie wurden 300 Regressionsbäume verwendet. Zur Durchführung des Random Forest-Modells wurde der Datensatz randomisiert in einen Trainings- (2/3 des Datensatzes) und einen Testdatensatz (1/3 des Datensatzes) unterteilt. Der Einfluss eines Parameters auf C_{org} kann durch Random Forest-Modelle anhand der prozentualen durchschnittlichen Zunahme der mittleren quadratischen Abweichung (engl.: *% mean increase of mean squared error; IncMSE*) sowie der mittleren Zunahme des Gini Koeffizienten (engl.: *mean increase of node purity; IncNodePurity*) erklärt werden. Mithilfe des % incMSE wird dargestellt, wie stark eine Variable, bei Berücksichtigung im Modell, einen Einfluss auf die mittlere quadratische Abweichung hat.

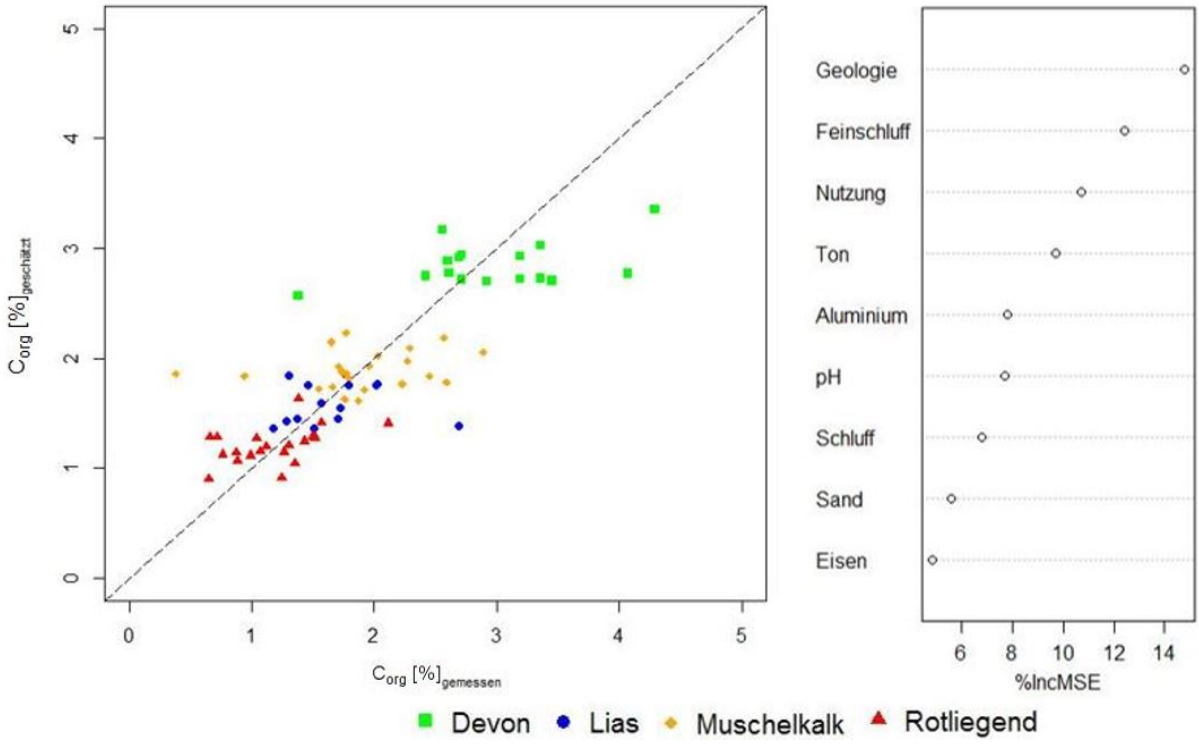
Bodeneigenschaften mit Relevanz für die Stabilisierung von C_{org} bzw. OBS wurden in die Random Forest-Regression integriert, um zu prüfen, mit welchem Anteil die Eigenschaften Einfluss auf die C_{org}-Gehalte nehmen. Für die vorliegenden Regressionsmodelle wurden die Bodentextur mit Sand-, Schluff-, Feinschluff- und Tongehalt, die dithionitlöslichen Gehalte von Fe_d und Al_d (Schätzer für die pedogenen Oxide) sowie die Bodennutzung und die Geologie in die Modelle integriert. Neben den Gesamtgehalten an C_{org} wurden auch die thermolabile und thermostabile OBS- (bzw. C_{org}) Fraktion durch Random Forest-Modelle beschrieben.

Für den Gesamtgehalt an C_{org} erreicht das Modell eine erklärte Varianz von 71 %. Es zeigt sich, dass neben der Bodennutzung auch der Gehalt an Feinschluff sowie die unterschiedlichen geologischen Ausgangsmaterialien den größten Einfluss auf die mittlere quadratische Abweichung haben. Demgegenüber nachrangig sind die Gehalte an Al_d und Ton sowie der pH-Wert. Die Gesamtmenge an Schluff (Grob-, Mittel- und Feinschluff) sowie die Gehalte an Fe_d und Sand haben die geringsten Einflüsse auf die mittlere quadratische Abweichung und somit C_{org} (Abbildung 15). Die 1:1-Linie in Abbildung 15 zeigt, dass die geschätzten C_{org}-Werte sich entlang der 1:1-Gerade in zwei Gruppen teilen. Die erste Gruppe besteht aus Böden der Teilgebiete Rotliegend, Lias und Muschelkalk, während die zweite Gruppe mit höheren C_{org}-Gehalten von Proben aus dem Teilgebiet Devon gebildet wird. Die C_{org}-Gehalte der Böden der Teilgebiete Rotliegend und Lias werden durch das Random Forest-Modell recht gut geschätzt, während die C_{org}-Gehalte für Böden des Teilgebietes Muschelkalk eher unterschätzt werden. Für das Teilgebiet Devon werden die Böden mit C_{org}-Gehalten <3 % überschätzt, während C_{org}-Gehalte >3 % unterschätzt werden; sie werden durch das Modell in ihrer Unterschiedlichkeit in den C_{org}-Gehalten zu den Böden der anderen Teilgebiete zwar richtig eingeordnet, das Modell kann aber innerhalb des Teilgebietes Devon den Böden kaum richtige C_{org}-Gehalte zuweisen.

Durch die Random Forest–Modelle wird neben diversen Bodenkomponenten auch die Bodennutzung als relevanter Faktor zur Erklärung der Zielvariable C_{org} identifiziert. Dies steht im Einvernehmen mit zahlreichen Studien, die belegen, dass durch landwirtschaftliches Management die OBS bzw. C_{org} beeinflusst werden. Durch unterschiedliche Landnutzung kommt es in der Regel nicht nur zu höheren C_{org}-Gehalten bei Grünland- gegenüber Ackernutzung, sondern auch zu Veränderungen in der Qualität der OBS (Auerswald und Fiener, 2019; Gerzabek et al., 2006; Troitiño et al., 2008). Übereinstimmend mit der Studie von Wiesmeier et al. (2011) wurde durch das Random Forest-Modell auch dieser Studie der bedeutende Einfluss der Geologie und der Landnutzung für den C_{org}-Gehalt im Boden belegt.

Abbildung 15: Random Forest Regression zur Schätzung von C_{org}-Gehaltswerten

Streudiagramme für die gemessenen C_{org}-Gehalte gegen die mittels Random Forest-Regression geschätzten C_{org}-Gehalte für den C_{org}-Gehalt (gesamt) (links, a). Rechts (b) werden die Parameter nach ihrer Bedeutung für die Erklärung der Varianz dargestellt. Der Parameter %incMSE gibt an, welchen Einfluss die Variable auf die mittlere quadratische Abweichung hat, wenn sie in einem Regressionsbaum nicht berücksichtigt wird



Quelle: Eigene Darstellung

Die mittels Thermogravimetrie bestimmten C_{org}-Fraktionen werden in Random Forest-Regressionen ebenfalls durch die bereits genannten Bodenparameter am stärksten charakterisiert. Die **thermolabile C_{org}-Fraktion** (205 - 455 °C) wird in dem Regressionsmodell zu 70 % erklärt. In Abbildung 16 **B und D** ist der Einfluss der jeweiligen Parameter auf die mittlere quadratische Abweichung (% incMSE) dargestellt. Feinschluff und Al_d weisen für die thermolabile Fraktion den größten Einfluss auf, was mit dem hohen Bestimmtheitsmaß der entsprechenden bivariaten Regression übereinstimmt (Tabelle 10). Außerdem sind die Gehalte an Fe_d, Sand sowie das geologische Ausgangsmaterial von Bedeutung für die Erklärung der Varianz der thermolabilen C_{org}-Fraktion. Hingegen haben die Bodennutzung, Ton, der gesamte Schluff (Grob-, Mittel- und Feinschluff) sowie der Boden-pH nur einen geringen Anteil an der Erklärung der Varianz des thermolabilen C_{org}. Anhand der 1:1 Linie in Abbildung 16 **A** ist zu erkennen, dass die thermolabile C_{org}-Fraktion durch das Random Forest-Modell weder eindeutig unter- noch überschätzt wird. Lediglich Daten einiger Proben aus den Teilgebieten Devon und Muschelkalk werden durch das Modell deutlich überschätzt.

Massenverluste im Temperaturintervall von 445 - 555 °C gelten als **thermostabile C_{org}-Fraktion** (Siewert, 2004; Kučerík et al., 2018). Die Varianz der Massenverluste dieser Fraktion werden durch die Random Forest-Regression zu 92 % erklärt. Dabei erklären die unterschiedlichen geologischen Teilgebiete des Untersuchungsraumes und die Bodentextur (Feinschluff, Sand und Ton) den größten Teil der Varianz. Pedogene Oxide (Al_d und Fe_d) sowie der gesamte Schluffgehalt (Grob-, Mittel- und Feinschluff) tragen ebenfalls zur Erklärung der Varianz bei, während die Bodennutzung und der pH-Wert den geringsten Einfluss auf die mittlere quadratische Abweichung und somit die erklärte Varianz haben. Die in Abbildung 16 **A und C**

dargestellten Massenverluste der Thermogravimetrie und der Schätzung durch das Random Forest-Modell zeigen geringe Abweichungen von der 1:1 Linie und damit insgesamt eine recht hohe Schätzgenauigkeit des Modells.

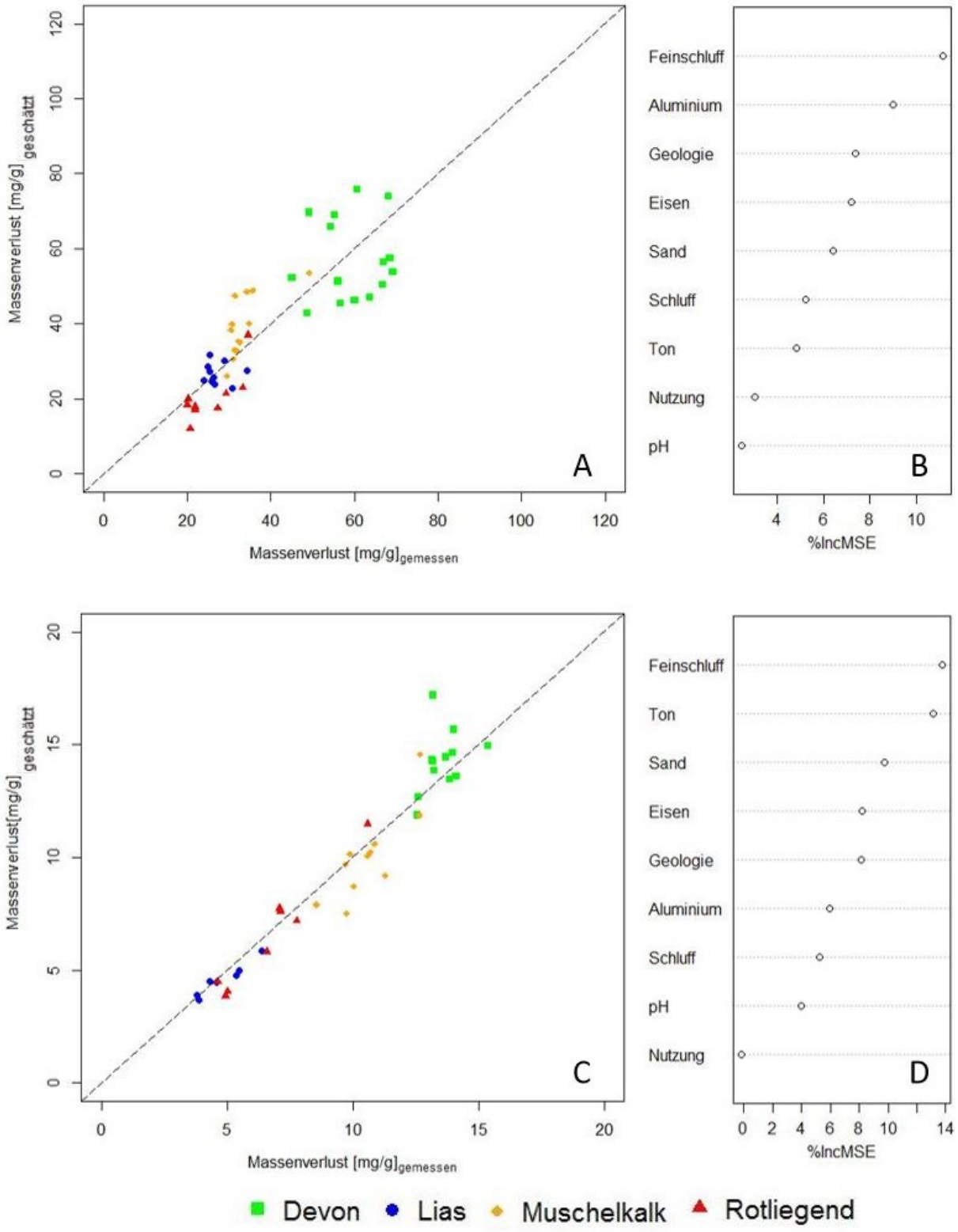
Die Random Forest-Modelle der thermolabilen und thermostabilen C_{org}-Fraktion fallen deutlich unterschiedlich aus (Abbildung 16). Zum einen erklärt das Modell die thermostabile Fraktion deutlich besser als die thermolabile Fraktion. Zum anderen zeigt sich eine markant unterschiedliche Variablengewichtung. So wird das Random Forest-Modell für die thermostabile Fraktion am stärksten durch die Bodentextur, gefolgt von den Teilgebieten und den Oxiden beeinflusst. Zur Erklärung der thermolabilen Fraktion kommt zu diesen Parametern mit höherer Gewichtung der Al_d-Gehalt hinzu. Dies stimmt mit den Ergebnissen der bivariaten Regressionen überein, bei denen Al_d signifikant zur Erklärung der Varianz der thermolabilen Fraktion beiträgt. Tan et al. (1986) wiesen Peaks von Aluminiumoxiden im Bereich der thermolabilen OBS nach und belegen somit weiter den Zusammenhang zwischen OBS_{labil} und $Al_{d.}$ Dieses Ergebnis verdeutlicht noch einmal die Unterschiede in den Wechselwirkungen der labilen bzw. stabilen C_{org}-Fraktionen mit den hier geprüften Bodenkomponenten und damit Stabilisierungsmechanismen im Boden.

Neben den geprüften Bodenkomponenten kann auch die OBS in weitere Fraktionen wie die partikuläre organische Bodensubstanz (POM), freie partikuläre Bodensubstanz (fPOM) und mineral-assoziierte organische Bodensubstanz (MOM), chemisch definierten Fraktionen oder C_{mic} und HWLC getrennt werden. Diese Fraktionen zeigen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung und dem Zersetzungsgrad, dass es unterschiedliche mineralische Bodenbestandteile gibt mit welchen C_{org} interagiert (Baldock und Skjemstad, 2000; Kiem und Kögel-Knabner, 2002; Mikutta et al., 2005; von Lützow et al., 2006, 2007). Dabei können beispielsweise partikuläre Bestandteile in Aggregaten gebunden werden, während gelöste Bestandteile z.B. an den Oberflächen von Tonmineralen oder pedogenen Oxiden assoziiert werden (Kaiser und Guggenberger, 2000; Mikutta et al., 2005, Porras et al. 2017; Singh et al., 2017, 2018).

Die Sequestrierung von C_{org} aufgrund der Interaktion mit einem einzigen Bodenparameter kann basierend auf den Regressionsmodellen (bivariate und multiple Regressionen sowie Random Forest) ausgeschlossen werden. Diese geben die kausalen Beziehungen der einzelnen Bodeneigenschaften zwar wieder und verdeutlichen dabei auch, dass ein einzelner Bodenparameter die C_{org}-Sequestrierung nicht vollständig erklären kann. Dies stimmt mit Studien von Lützow et al. (2006, 2007, 2008) oder Wiesmeier et al. (2019) überein, die ebenfalls darstellen, dass diese Bodenparameter jeweils einen Einfluss auf C_{org} haben und dieser in Abhängigkeit vom Standort und den dort wirkenden Bodenparametern und Faktoren variieren kann (Heinze et al. 2018; Wiesmeier et al. 2019).

Abbildung 16: Random Forest Regressionen von Gehalten der OBS-Fraktionen

Streudiagramme für die mittels Random Forest-Regressionsmodellen geschätzten C_{org}-Gehalte in Abhängigkeit der gemessenen C_{org}-Gehalte für die thermolabile (A) und thermostabile C_{org}-Fraktion (C). Die Abbildungen B und D zeigen die Bodenparameter nach ihrer Bedeutung für die Erklärung der Varianz der Random Forest-Modelle von der thermolabilen (B) und thermostabilen Fraktion (D). Der %incMSE gibt an, wie die Variable sich auf die mittlere quadratische Abweichung auswirkt, wenn sie in einem Regressionsbaum nicht berücksichtigt wird



Quelle: Eigene Darstellung

4.4 Ermittlung der Unterschiedlichkeit der Böden der vier untersuchten geologischen Teilgebiete und ihre wesentlichen Einflussgrößen

Ein wesentliches Ziel der Entnahme von Bodenproben aus vier geologisch verschiedenen Teilgebieten und unterschiedlicher Nutzung war es, Böden mit einer großen Bandbreite im Stoffbestand für nachfolgende Untersuchungen zur Verfügung zu haben. Diese nachfolgenden Untersuchungen zielten vorrangig auf die Erfassung der OBS mittels Spektroskopie ab, weshalb Parameter des Bodenstoffbestands ausgewählt wurden, die in einem direkten oder indirekten Zusammenhang zur OBS stehen. Um zu bestimmen, wie unterschiedlich die in dieser Studie untersuchten 200 Bodenproben sind und welche der ausgewählten Bodenparameter wesentlichen Einfluss darauf haben, wurde eine multivariate Analyse des Datensatzes mittels Hauptkomponentenanalyse (HKA; engl.: *Principal component analysis, PCA*) durchgeführt. Die mittels PCA bestimmten ersten drei Hauptkomponenten erklären zusammen 75,8 % der Varianz, wobei die erste Hauptkomponente 48,7 % der Varianz des Datensatzes erklärt (**Tabelle 14**); die Eigenwerte aller drei Hauptkomponenten liegen bei >1 und finden somit Berücksichtigung in der folgenden Auswertung.

Tabelle 14: Ladungen der Parameter auf die Hauptkomponenten

Ladungen der Parameter auf die Hauptkomponenten 1 bis 3 der Hauptkomponentenanalyse (PCA). Die drei jeweils am stärksten auf die Hauptkomponente ladenden Parameter sind durch Fettdruck markiert

Parameter	Hauptkomponente 1	Hauptkomponente 2	Hauptkomponente 3
pH	-0,054	0,557	-0,165
C_{org} [%]	-0,273	-0,266	-0,468
C_{anorg} [%]	-0,100	0,477	-0,359
Stickstoff [%]	-0,320	-0,241	-0,176
C/N	0,132	-0,041	-0,720
Fe_d [g/kg]	-0,342	-0,130	0,125
Mn_d [g/kg]	-0,333	-0,044	0,123
Al_d [g/kg]	-0,250	-0,383	-0,094
Sand [%]	0,347	-0,216	0,047
Schluff [%]	-0,308	0,280	0,162
Feinschluff [%]	-0,366	0,087	0,047
Ton [%]	-0,364	0,126	0,073
Steingehalt [%]	-0,144	-0,129	-0,027
Erklärte Varianz [%]	48,7	17,3	9,8

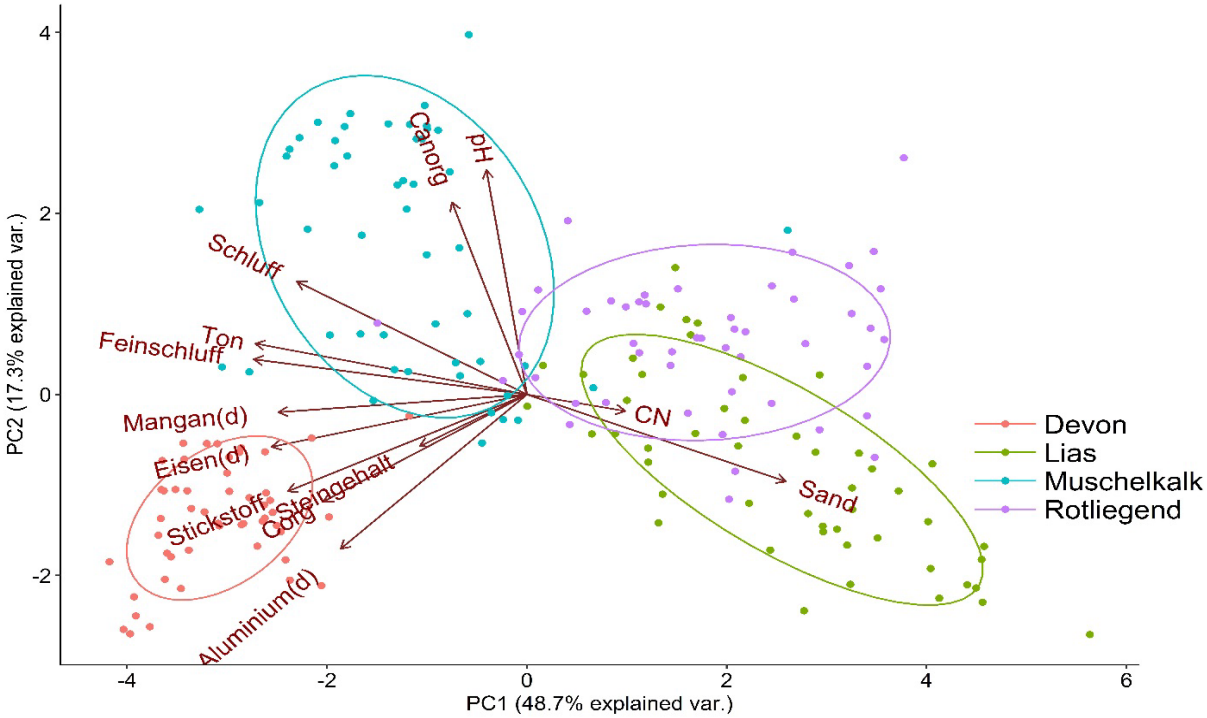
Unter den geprüften Parametern laden vor allem die Bodentexturparameter, Sandgehalt und gegenläufig Feinschluff- und Tongehalt, sowie nachrangig die pedogenen Oxide (Gehalte an Fe_d, Mn_d, Al_d) auf die erste Hauptkomponente. In Abbildung 17 ist zu erkennen, dass die Datenpunkte der verschiedenen Bodenproben sich deutlich nach der geologischen Herkunft gruppieren. Durch die erste Hauptkomponente (entlang der X-Achse) sind die Proben der Teilgebiete Devon

und Muschelkalk sowie Lias voneinander getrennt, wohingegen die Daten der Teilgebiete Lias und Rotliegend sich deutlich überlappen. Letztere werden teilweise durch die zweite Hauptkomponente getrennt. Auf diese laden vor allem Parameter der Bodenazidität, der pH-Wert und C_{anorg} (Carbonat-Gehalt). Erst die 3. Hauptkomponente wird vorrangig durch Kenngrößen des Kohlenstoffs (organisch und anorganisch), insbesondere C_{org}-Gehalt und C/N-Verhältnis (als Qualitätsmaß der OBS) bestimmt (**Tabelle 14**). Abbildung 18 zeigt jedoch, dass durch die 3. Hauptkomponente kaum eine Trennung des Probenkollektivs nach den geologischen Teilgebieten erreicht wird (niedrige Ladungen der Parameter). Lediglich ein Teil der Proben des Rotliegend liegt auf der Y-Achse etwas oberhalb der übrigen Datenpunkte.

Damit bestätigt die Hauptkomponentenanalyse die mit der Beprobungsstrategie geplante Qualität des Probenkollektivs, das sich in Bodeneigenschaften unterscheidet, die die Stabilisierung von C_{org} bzw. der OBS sowie die spektroskopischen Eigenschaften der Böden beeinflussen. Hingegen trägt der durch die Spektroskopie zu bestimmende C_{org}-Gehalt nur geringfügig zur Unterschiedlichkeit der Bodenproben bei. Dementsprechend kann anhand dieses Probenkollektivs geprüft werden, inwieweit die Spektroskopie geeignet ist, auch geringfügige Unterschiede im C_{org}-Gehalt unabhängig von weiteren Einfluss- bzw. Störgrößen abzubilden. Weiterhin zeigt die Verteilung der einzelnen Böden entlang der Hauptkomponenten (Abbildung 17), dass die Proben zwar aus einem Gebiet stammen, dort jedoch eine große Variabilität auftritt, was gegen die Annahme spricht, dass es sich um abhängige Proben (Pseudoreplikate) handeln könnte.

Abbildung 17: Hauptkomponentenanalyse des Hauptdatensatzes nach Geologie I

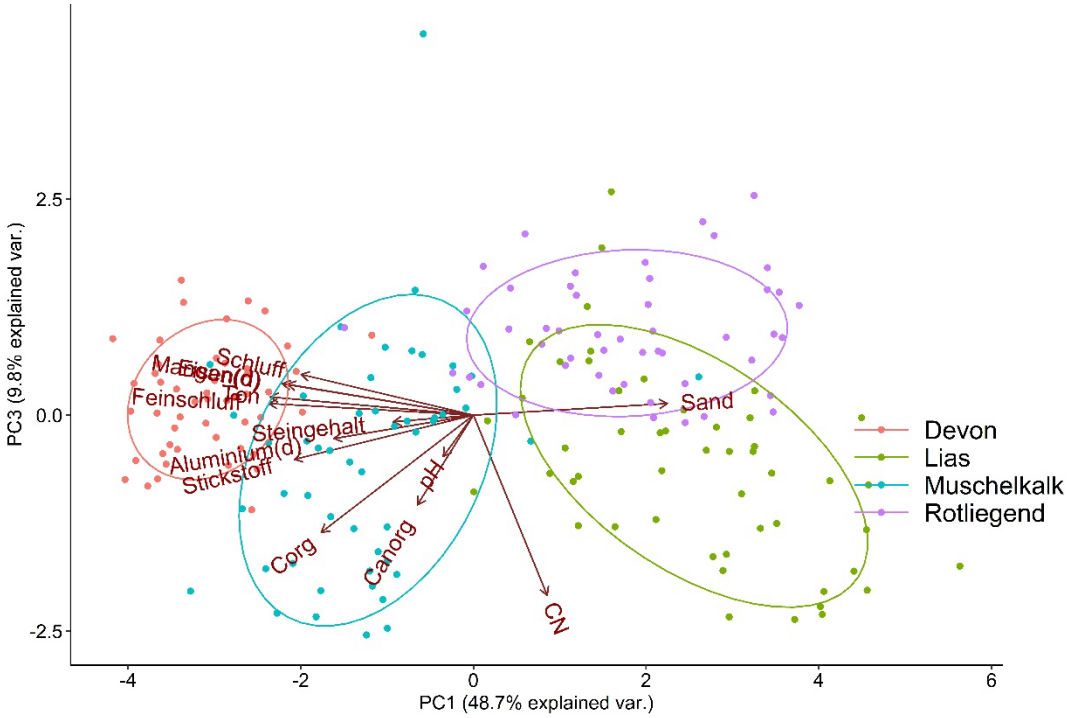
Verteilung des Hauptdatensatzes über die erste und zweite Hauptkomponente. Die Gruppierung der geologischen Teilgebiete ist farblich gekennzeichnet. Die Ladungen der Variablen sind mit Pfeilen abgebildet



Quelle: Eigene Darstellung

Abbildung 18: Hauptkomponentenanalyse des Hauptdatensatzes nach Geologie II

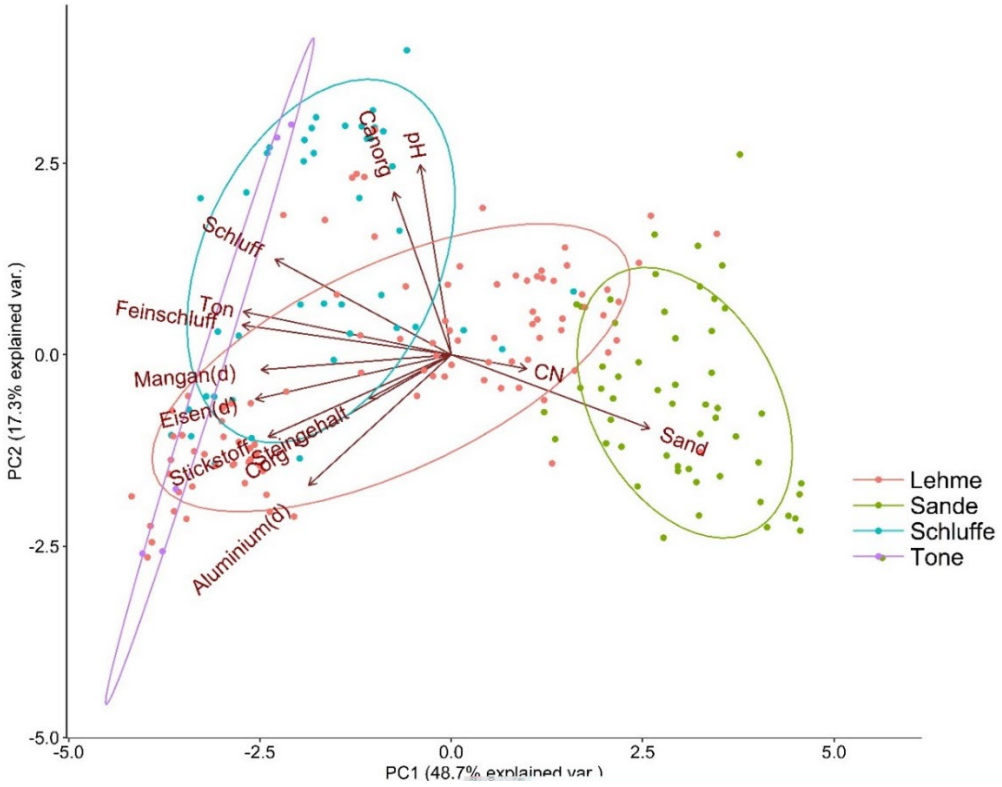
Verteilung des Hauptdatensatzes über die erste und dritte Hauptkomponente. Die Gruppierung der geologischen Teilgebiete ist farblich gekennzeichnet. Die Ladungen der Variablen sind mit Pfeilen abgebildet



Quelle: Eigene Darstellung

Abbildung 19: Hauptkomponentenanalyse des Hauptdatensatzes nach Bodenarten

Gruppierung des Hauptdatensatzes nach den Bodenartenhauptgruppen basierend auf der Darstellung von Hauptkomponente 1 und 2.Die Gruppierung der Teilgebeite ist farblich gekennzeichnet. Die Ladungen der Variablen sind mit Pfeilen abgebildet

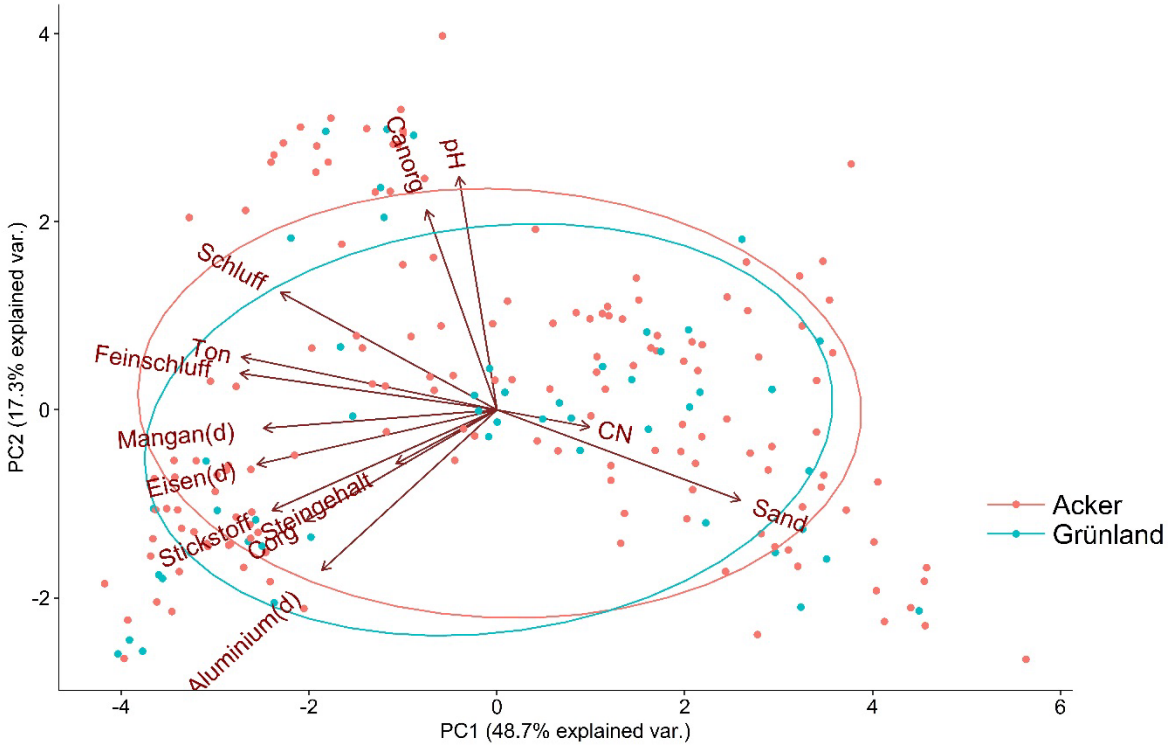


Quelle: Eigene Darstellung

Neben der Auftrennung des Datensatzes nach den geologischen Teilgebieten ergibt sich eine Gruppierung nach den Bodenarten bzw. den Bodenartenhauptgruppen (Sande, Schluffe, Tone und Lehme). Während Tone, Schluffe und Lehme sich entlang der ersten Hauptkomponente in weiten Teilen überlagern, sind die Sande deutlich von den anderen Gruppen getrennt. Entscheidend dafür ist die starke Ladung des Parameters Sand auf die erste Hauptkomponente. Die Trennung der Proben der Hauptbodenarten Ton, Lehm und Schluff gelingt nur unvollständig entlang der ersten und zweiten Hauptkomponente, wenn auch ein Trend zu einer gewissen Separierung der Cluster zu erkennen ist. Große Überschneidungen existieren hier vor allem für Schluffe und Lehme während sich die Sande und Tone jeweils stärker von den anderen Gruppen differenzieren (Abbildung 19)

Abbildung 20: Hauptkomponentenanalyse des Hauptdatensatzes nach Bodennutzung

Gruppierung des Hauptdatensatzes nach der Bodennutzung Acker- bzw. Grünland basierend auf der Darstellung von Hauptkomponente 1 und 2. Die Ladungen der Parameter werden durch Pfeile angezeigt



Quelle: Eigene Darstellung

Eine Gruppierung der Böden nach landwirtschaftlicher Bodennutzung (Acker- bzw. Grünland) ist im Hauptdatensatz nicht erkennbar (Abbildung 20). Auch eine genauere Analyse anhand der jeweils angebauten Feldfrucht bzw. der letztjährigen Fruchtfolge führt zu keiner Trennung des Datensatzes **(**Abbildung 44**, Anhang).** Die Differenzierung von Acker- und Grünlandböden ist auf der Ebene des gesamten Untersuchungsgebietes, bei Betrachtung aller relevanten Hauptkomponenten (HK. 1-3), nicht zielführend, da in allen Teilgebieten Grünlandstandorte untersucht wurden und die Bodentextur die Varianz des Datensatzes am stärksten erklärt und so mögliche Effekte der Bodennutzung in der Hauptkomponentenanalyse des gesamten Datensatzes überlagert.

Die Ergebnisse der Hauptkomponentenanalysen von nach den vier Untersuchungsgebieten oder in die Acker- und Grünlandstandorte getrennte Teildatensätze weisen hohe Ähnlichkeiten zu der Hauptkomponentenanalyse des gesamten Datensatzes auf. Zwar variiert hier der Anteil der erklärten Varianz für die Teilgebiete und die Bodennutzung von 72,20 % bis 81,44 % (Acker >

Grünland > Muschelkalk > Rotliegend > Devon > Lias) allerdings werden die Teilgebiete bzw. Nutzungsformen auf den jeweiligen Hauptkomponenten durch die gleichen Parameter wie der Hauptdatensatz aufgetrennt.

Die HKA verdeutlicht die von Wiesmeier et al. (2019) dargestellten skalenabhängigen Einflüsse von Faktoren und Eigenschaften wie dem Ausgangsgestein, der Landnutzung, der Bodentextur oder pedogenen Oxiden. Bei Berücksichtigung der Regressionsmodelle bestätigen sich die in anderen Studien bekannten Zusammenhänge zwischen C_{org} und Bestandteilen der Mineralphase von Böden (Mikutta et al., 2005; Arrouays et al. 2006; von Lützow et al. (2006, 2007, 2008), Kögel-Knabner et al. (2008a und b), Singh et al. (2017, 2018), Porras et al., 2017; Heinze et al., 2018; Wiesmeier et al., 2019).

4.5 Spektroskopische Auswertung

Im Folgenden werden die Resultate der spektrometrischen Auswertung sowohl für den Hauptdatensatz (n = 199 Proben) als auch für die Proben der Feldversuche zur möglichen spektroskopischen Erfassung der vorhandenen Flächenheterogenität (n = 105 Proben) vorgestellt.

Für den Hauptdatensatz sollen zunächst die Eigenschaften der aufgezeichneten VisNIR und MIR Spektren kurz beschrieben und diskutiert werden (**Kapitel 4.5.1**). Darauffolgend werden die Schätzergebnisse der multivariaten Modellierung für die drei zentralen Bodenkenngrößen C_{org}-Gehalt [%], Trockenrohdichte [g/cm³], sowie C_{org}-Vorräte [t/ha¹] präsentiert (**Kapitel 4.5.2**). In **Kapitel 4.5.3** folgen die Schätzergebnisse der Modellierung weiterer Zielgrößen, welche für die weiterführende Fragestellung bezüglich der C_{org}-Stabilisierung relevant sein können. Es folgt eine Untersuchung der spektroskopischen Erfassbarkeit thermogravimetrisch bestimmter OBS-Fraktionen (**Kapitel 4.5.4**).

Die methodische Stabilität der Bodenspektroskopie zur Schätzung von C_{org}-Gehalten [%] des Hauptdatensatzes wird in **Kapitel 4.6** untersucht.

Abschließend folgt in **Kapitel 4.7** die Auswertung des Datensatzes zur Erfassung der Heterogenität der C_{org}-Gehalte auf der Feldskala. Die dafür erforderliche Modellkalibration erfolgte unter Verwendung der Spektren des Hauptdatensatzes, welcher in diesem Ansatz als Spektralbibliothek dient. Hierbei wurde geprüft, ob sich die aus der Region stammenden Spektren eignen, um die geringere Heterogenität einer Einzelfläche zufriedenstellend abzubilden. Zusätzlich wurde als Variante der Modelloptimierung das sogenannte *Spiking* angewandt und ermittelt, welcher Probenumfang aus den untersuchten Flächen für eine optimierte Kalibration notwendig ist.

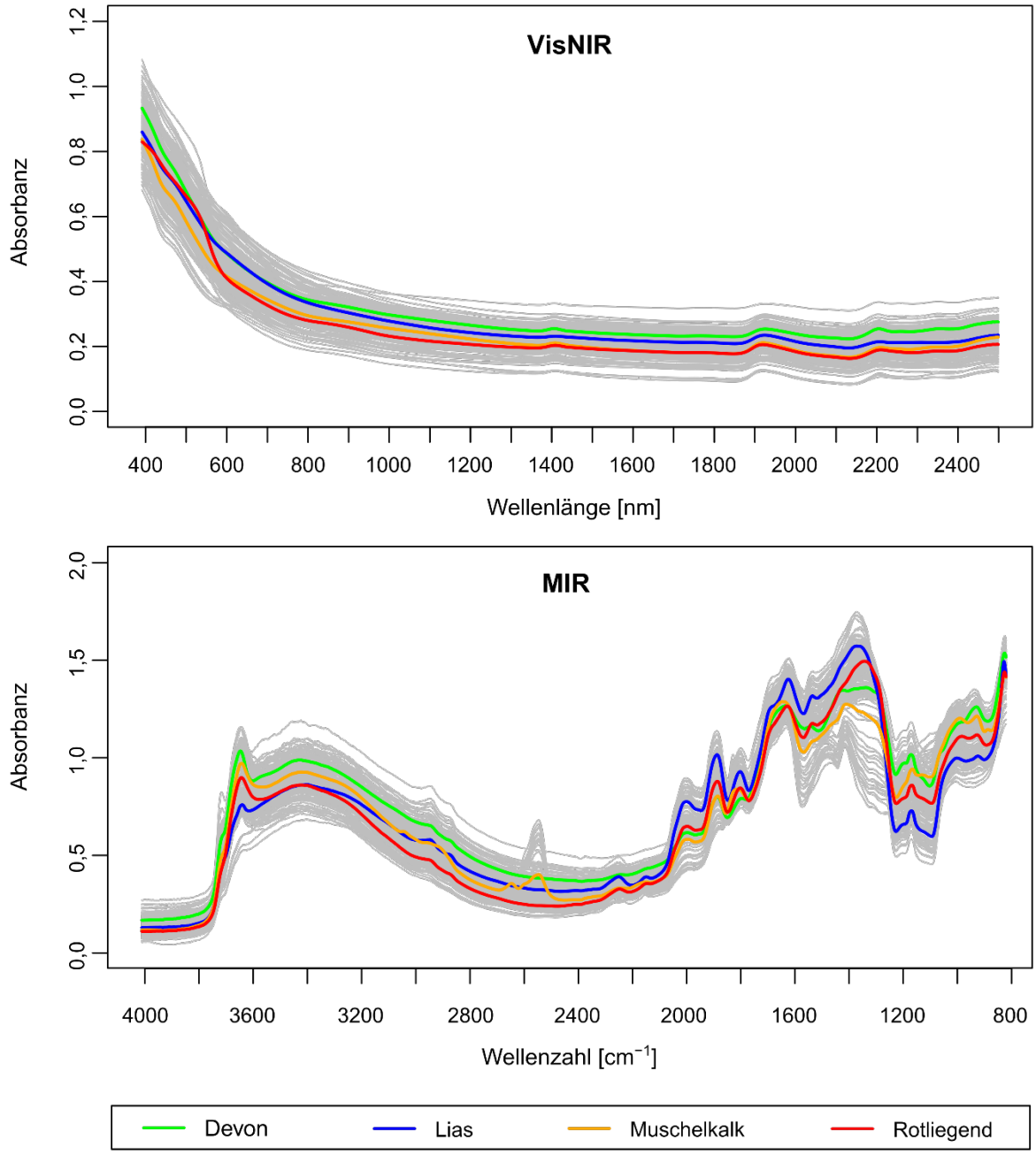
4.5.1 Spektrale Eigenschaften des regionalen Probenkollektivs

In Abbildung 21 sind die Mittelwertspektren (Laborspektren, LG) des Hauptdatensatzes nach den geologischen Ausgangssubstraten dargestellt. Im VisNIR-Bereich lassen diese nur wenig Variabilität erkennen; im NIR-Bereich (>700 nm) lassen sich die Einheiten lediglich über die Höhe der Gesamtkurve unterscheiden. Die Absorptionspeaks bei ~1450 nm und ~1910 nm sind charakteristisch für O-H-Bindungen und stehen in direktem Zusammenhang mit freiem und kristallin gebundenem Wasser, während der Peak bei ~2210 nm als diagnostisch für den Gehalt von Tonmineralen gilt und zu deren Quantifizierung herangezogen werden kann.

Im Vis-Bereich (400 – 700 nm), der der menschlichen Farbwahrnehmung entspricht, ist eine höhere Variabilität zwischen den geologischen Einheiten zu erkennen. Die ansteigende Absorption des Rotliegenden zwischen 550 – 650 nm ist auf Elektronenübergangsbanden von Eisenverbindungen zurückzuführen und ist ursächlich für die charakteristische Rotfärbung der Böden dieses Untersuchungsraumes.

Abbildung 21: VisNIR- und MIR-Spektren des Probenkollektivs (Laborspektren)

VisNIR- und MIR-Spektren des Probenkollektivs, gemessen an gemahlenem Probenmaterial im Labor (LG). Farbige Linien stellen die Mittelwertspektren für die einzelnen geologischen Ausgangssubstrate dar; grau unterlegt sind alle Einzelspektren zur Darstellung der spektralen Varianz



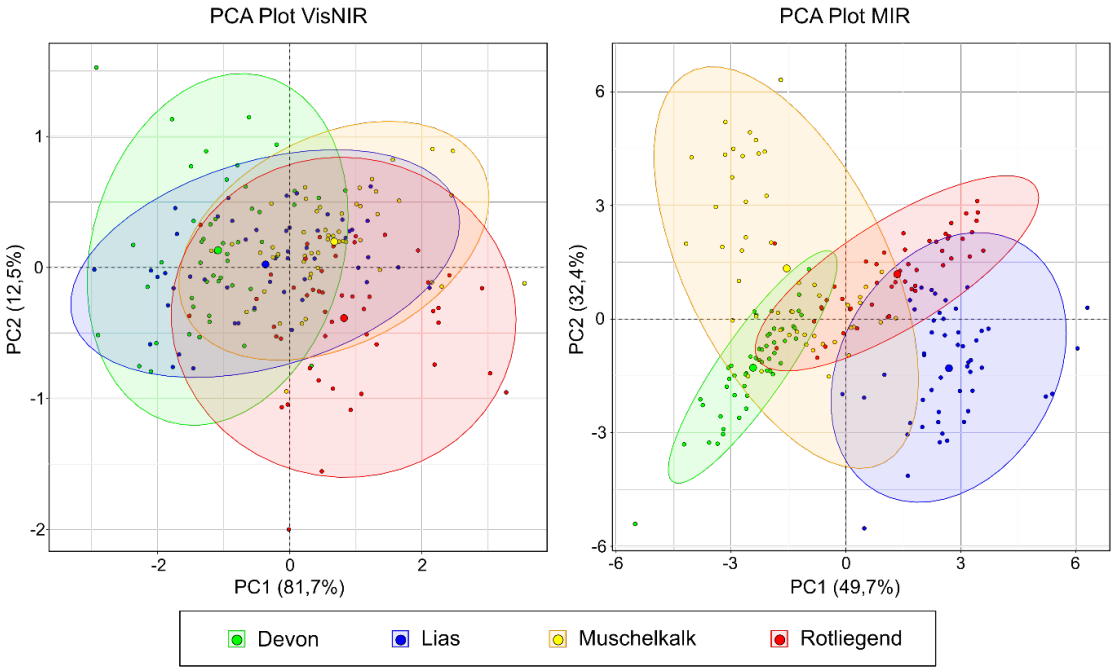
Quelle: Eigene Darstellung

Im MIR-Bereich (hier: 4000 cm^{-1} bis 850 cm^{-1}; entspricht 2500 nm–~11.000 nm) ist im Vergleich zum VisNIR eine deutlicher ausgeprägte Differenzierung der Spektren zu erkennen. Die MIR-Spektren zeigen eine Vielzahl von Absorptionsbanden, die mit der mineralogischen und organischen Zusammensetzung der Böden unmittelbar verknüpft werden können. Absorptionsbanden zwischen 3600 cm^{-1} und 3700 cm^{-1}, typischerweise mit einem Maximum bei ~3620cm^{-1}, werden durch Hydroxyl-Streckschwingungen in Tonmineralen (v.a. Kaolinite, Smectite, Illite) hervorgerufen (Nguyen et al, 1991) und können dementsprechend diagnostisch sein, zum einen

für den Tongehalt des Bodens insgesamt, aber auch für den oftmals damit korrelierten Gehalt an OBS. Die höchsten mittleren Tongehalte finden sich etwa bei den Proben des Devon, während die geringsten Gehalte für die Liasböden verzeichnet wurden, deutlich angezeigt durch die Breite und Höhe des Absorptionsmaximums bei ~3620cm^{-1}. Die Hydroxyl-Streckschwingungen in Tonmineralen überlagern dabei das bei etwa 3400 cm^{-1} zentrierte OH-Band, das für alle Böden (auch in getrocknetem Zustand) charakteristisch ist (Calderón et al., 2011). Aufgesattelt auf das auslaufende OH-Band befindet sich bei 2950–2870cm^{-1} ein charakteristischer Doppelpeak, hervorgerufen durch aliphatische C-H-Streckschwingungen, der für die spektroskopische Schätzung des Gehalts an OBS häufig maßgeblich ist (Janik et al., 2007, Vohland et al., 2014, Hutengs et al., 2018). Die Absorptionsbande bei ~2520cm^{-1} ist diagnostisch für den Carbonatgehalt von Böden und entsprechend deutlich ausgeprägt in den Spektren der Muschelkalkproben, während sie für die Böden der anderen Ausgangsgesteine nicht auftritt, insofern sie entkalkt sind und keine Carbonat-haltige Düngung erfahren haben. Die drei Absorptionsmaxima zwischen 2000 cm^{-1} und 1790 cm^{-1} (Si-O-Oberton- und Kombinations-banden) spiegeln den Quarzgehalt von Böden wider (Calderón et al., 2011) und können für die spektroskopische Schätzung des Sandanteils relevant sein (Hutengs et al., 2018). Die mittleren Spektren der einzelnen Bodengruppen verlaufen entsprechend gegenläufig zur mit Ton-mineralen assoziierten Bande bei 3600 cm^{-1} und 3700 cm^{-1}. Im weiteren Verlauf des MIR-Spektrums überlagern sich Signale von mineralischen und organischen Bestandteilen weitgehend, sodass sich Zuordnungen einzelner Absorptionsfeature und -muster schwierig gestalten, obgleich die Spektralabschnitte 1600–1500 cm^{-1} und 1450–1400 cm^{-1} generell Absorptionen durch eine Vielzahl organischer Verbindungen aufweisen (Nocita et al., 2015). Typisch für Reflexionsspektren mineralischer Böden ist auch das invertierte „gabelförmige" Absorptionsmuster zwischen 1280 und 1070 cm^{-1}, hervorgerufen durch spiegelnde Reflexion ohne Mehrfachstreuung an Silikat-Oberflächen (Parikh et al., 2014), das entsprechend potenziell diagnostisch für Sandgehalte ist.

Abbildung 22: PCA Streudiagramm für die VisNIR- und MIR-Spektren

PCA/HKA Streudiagramm für die VisNIR- und MIR-Spektren des Probenkollektivs (Laborspektren). Aufgetragen sind die PCA/HKA-Scores der einzelnen Spektren im Merkmalsraum der ersten beiden Hauptkomponenten, geordnet nach den geologischen Ausgangssubstraten



Quelle: Eigene Darstellung

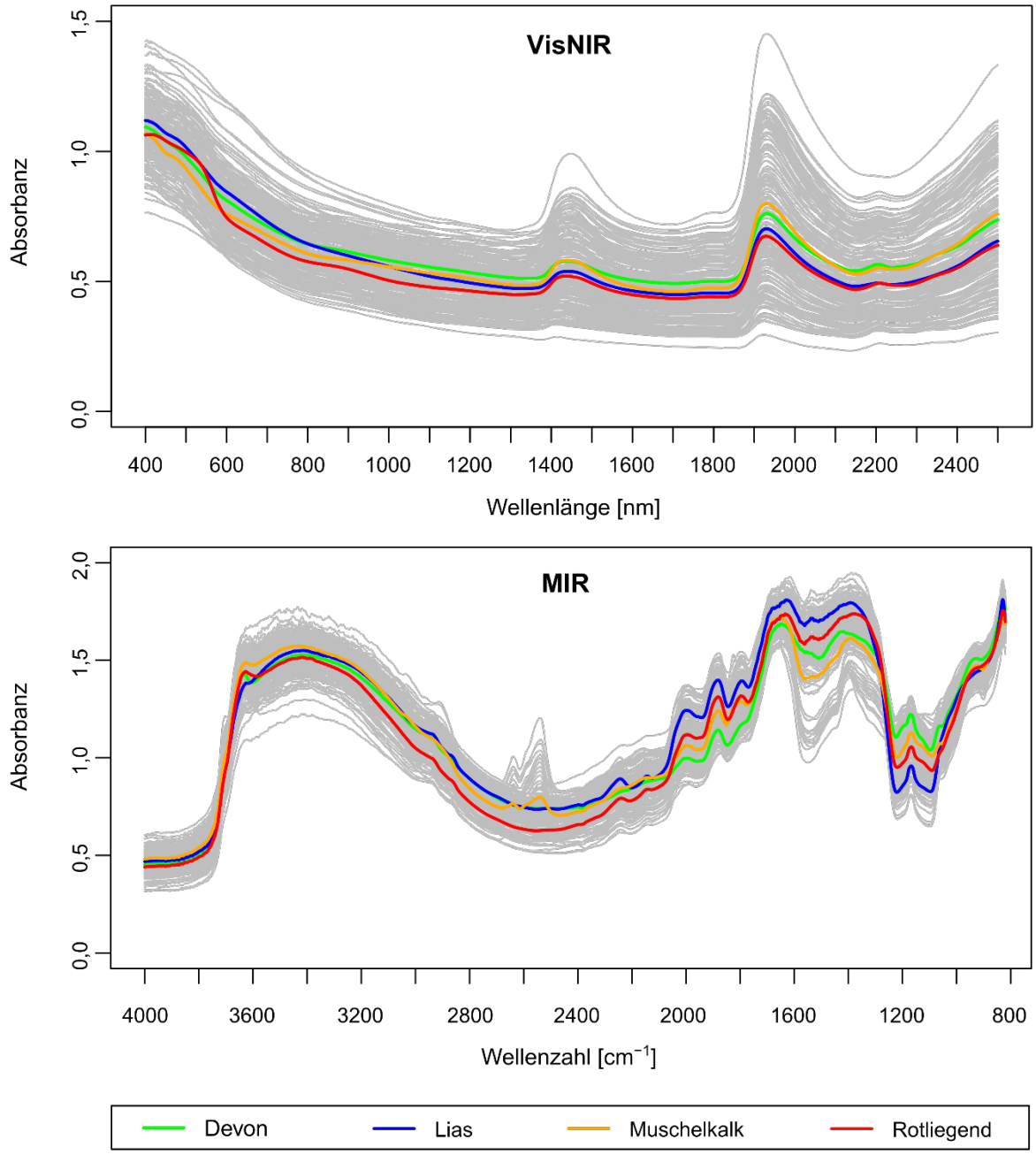
Die Hauptkomponentenanalyse der im Labor gemessenen VisNIR- und MIR-Spektren zeigte eine deutlich bessere Trennbarkeit der geologischen Einheiten im MIR und verdeutlicht den allgemein höheren Informationsgehalt der MIR-Spektren (Abbildung 22). Für beide Spektralbereiche erfassen die ersten beiden Hauptkomponenten mehr als 80% der Varianz im Spektraldatensatz (VisNIR: 94,2 %, MIR: 82,1 %). Im VisNIR ist die erklärte Varianz auf der ersten Hauptkomponente (81,7%), die v.a. die generelle Form des Spektrums erfasst, deutlich größer als im MIR (48,7%). Die zweite Hauptkomponente hingegen (VisNIR: 12,5 %, MIR: 32,4 %) spiegelt die Varianz einzelner Absorptionsbanden und -muster wider, die im MIR deutlich ausgeprägter sind. Die Spektren der einzelnen Bodenproben formen im MIR entsprechend vergleichsweise kompakte Cluster mit wenig Überschneidung zwischen den geologischen Einheiten. Böden aus dem Devon und Rotliegend zeigen insgesamt die geringste Variabilität innerhalb des MIR-Probenkollektivs. Für die Lias- und Muschelkalkproben ist die Variabilität deutlich größer. Die Lias-Gruppe enthält darüber hinaus eine vergleichsweise große Anzahl an Proben, deren spektrale Signaturen im PCA-Merkmalsraum relativ weit vom Zentrum der gruppenspezifischen Punktwolke und allen anderen Proben entfernt sind. Im VisNIR dagegen überschneiden sich die Spektren der geologischen Einheiten deutlich und die Schnittmenge aller Gruppen beinhaltet etwa die Hälfte aller Proben, da der VisNIR-Bereich gegenüber dem MIR relativ wenig Informationen über die mineralogische Zusammensetzung der Böden liefert. Die Variabilität innerhalb der Cluster ist zudem deutlich größer, was eine weniger gute Anpassung spektraler Schätzmodelle erwarten lässt. Mit Blick auf die Trennung der geologischen Einheiten im spektralen Merkmalsraum ist allerdings zu beachten, dass Oberbodenproben (hier bis 20 cm) das Ausgangssubstrat unterschiedlich stark widerspiegeln können, sodass auch im MIR eine maßgebliche Überschneidung der einzelnen Gruppen gegeben ist.

Die im Gelände an feldfrischen Probenmaterial gemessenen Spektren (Abbildung 23) unterscheiden sich, v.a. im Detail, deutlich von den Laborspektren (Abbildung 21), insbesondere im MIR. Während die allgemeine Form der Spektren trotz des Einflusses von Bodenfeuchte und Probenheterogenität vergleichbar ist, sind einzelne Absorptionsbanden und -muster wesentlich schwächer ausgeprägt.

Im MIR sind beispielsweise die Tonmineralbanden bei 3600 bis 3700 cm^{-1} und die für Organik diagnostischen aliphatischen C-H-Streckschwingungen (2950–2870 cm^{-1}) stark abgedämpft. Im VisNIR dagegen treten in den Spektren der feldfrischen Proben v.a. die Wasserabsorptionsbanden um 1450 nm und 1910 nm deutlich hervor. Für beide Spektralbereiche ist insgesamt eine starke Zunahme der Absorption über das gesamte Spektrum erkennbar, was zu einem schlechteren Signal-/Rausch-Verhältnis für einzelne Messungen führt, da die Instrumente die Reflexion, also die zurückgestreute Strahlung, messen. Darüber hinaus ist die Variabilität der einzelnen Spektren über das Probenkollektiv, v.a. aufgrund variabler Feuchtegehalte und heterogenerem Probenmaterial, wesentlich höher als bei den Labormessungen. Diese erhöhte spektrale Varianz, die unabhängig von der mineralogisch-chemischen Zusammensetzung der Proben auftritt, ist potenziell problematisch für spektroskopische Schätzmodelle. Proben mit vergleichbarem Gehalt an OBS können beispielsweise stark variierende Gesamtabsorptionen aufweisen, was Modellanpassung und -vorhersage maßgeblich beeinflussen kann.

Abbildung 23: VisNIR- und MIR-Spektren des Probenkollektivs (Geländespektren)

VisNIR- und MIR-Spektren des Probenkollektivs, gemessen an feldfrischem Probenmaterial im Gelände (GM). Farbige Linien stellen die Mittelwertspektren für die einzelnen geologischen Ausgangssubstrate dar; grau unterlegt sind alle Einzelspektren zur Darstellung der spektralen Varianz



Quelle: Eigene Darstellung

4.5.2 Zielgrößen C_{org}, Trockenrohdichte und C_{org}-Vorräte

Wie in Tabelle 15 zu sehen ist, sind die **C_{org}-Gehalte** [%] als zentrale Zielgröße über den gesamten Datensatz hinweg am stärksten positiv korreliert mit den C_{org}-Vorräten (r = 0,79) sowie mit Feinschluff (r = 0,71) und Al_d (r = 0,71). Der stärkste negative Zusammenhang zu C_{org} [%] besteht zur Trockenrohdichte (r = -0,7). Generell treten die höchsten positiven Korrelationen zwischen Ton und Feinschluff (r = 0,85), zwischen Fe_d und Mn_d (r = 0,84) sowie zwischen Feinschluff und Fe_d (r = 0,82) bzw. zwischen Feinschluff und Mn_d (r = 0,81) auf. Die höchsten negativen Zusammenhänge bestehen zwischen Sand und den weiteren Korngrößen Schluff (r = -0,97), Ton (r = -0,88) und Feinschluff (r = -0,80).

Tabelle 15: Korrelationen der bodenspektroskopisch betrachteten Zielgrößen

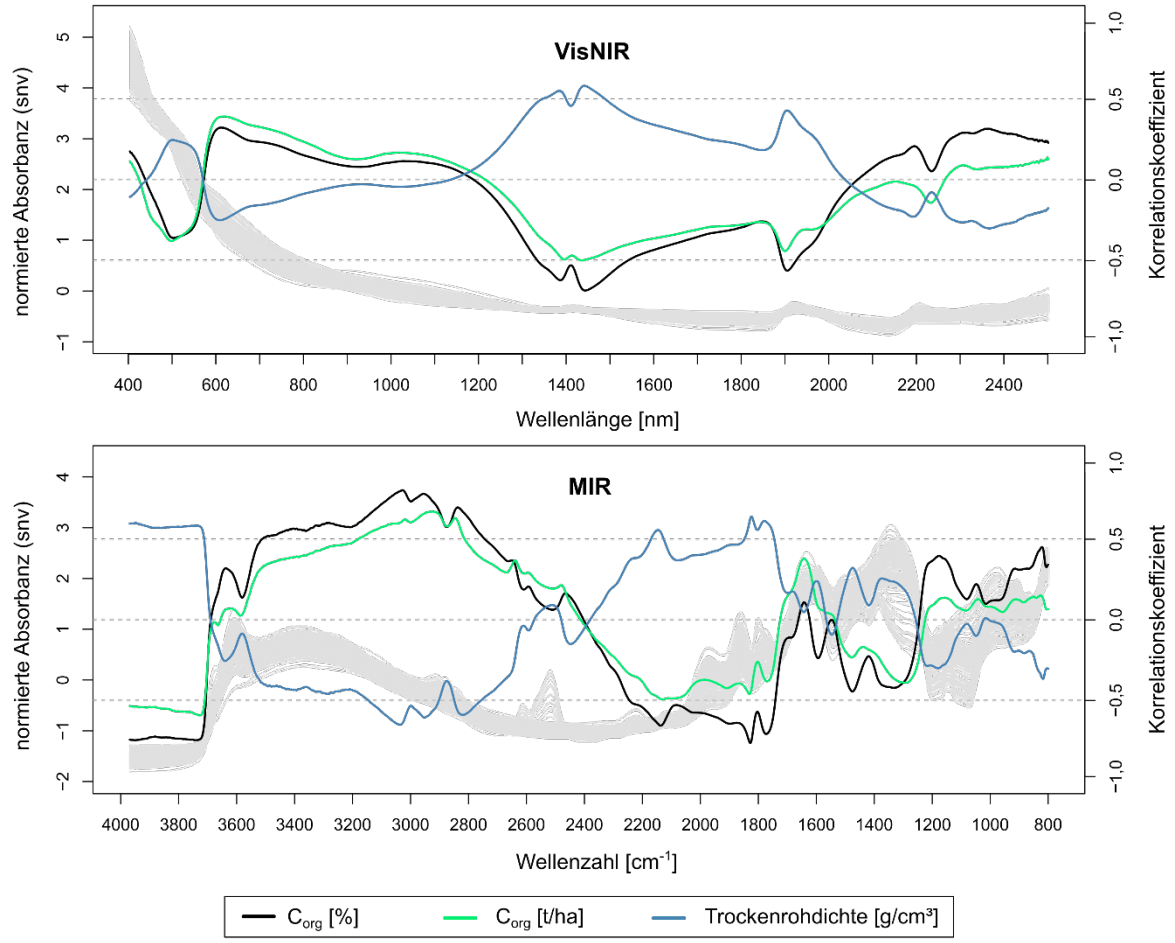
Korrelationsmatrix zur Darstellung der bivariaten Zusammenhänge zwischen C_{org} – Gehalt [%], C_{org} - Vorrat [t/ha], Trockenrohdichte [g/cm³], den pedogenen Oxiden Fe_d, Mn_d und Al_d [g/kg] sowie den Texturklassen Sand, Schluff, Feinschluff und Ton [%]. Maßgebliche positive Korrelationen sind blau unterlegt, entsprechende negative Korrelationen rot unterlegt

	C_{org} [%]	C_{org} [t/ha]	TRD [g/cm³]	Fe_d [g/kg]	Mn_d [g/kg]	Al_d [g/kg]	Sand [%]	Schluff [%]	Feinschluff [%]	Ton [%]
C_{org} [%]		0,79	-0,70	0,58	0,61	0,71	-0,47	0,37	0,71	0,62
C_{org} [t/ha]	0,79		-0,34	0,32	0,36	0,36	-0,35	0,30	0,46	0,39
TRD [g/cm³]	-0,70	-0,34		-0,39	-0,42	-0,51	0,37	-0,30	-0,54	-0,45
Fe_d [g/kg]	0,58	0,32	-0,39		0,84	0,75	-0,63	0,52	0,82	0,75
Mn_d [g/kg]	0,61	0,36	-0,42	0,84		0,73	-0,61	0,51	0,81	0,70
Al_d [g/kg]	0,71	0,36	-0,51	0,75	0,73		-0,39	0,26	0,70	0,59
Sand [%]	-0,47	-0,35	0,37	-0,63	-0,61	-0,39		-0,97	-0,80	-0,88
Schluff [%]	0,37	0,30	-0,30	0,52	0,51	0,26	-0,97		0,71	0,75
Feinschluff [%]	0,71	0,46	-0,54	0,82	0,81	0,70	-0,80	0,71		0,85
Ton [%]	0,62	0,39	-0,45	0,75	0,70	0,59	-0,88	0,75	0,85	

Die Korrelationsspektren (auf Basis snv-standardisierter Spektren zur Hervorhebung von Absorptionseigenschaften) mit Fokus auf C_{org} in Abbildung 24 zeigen ein vergleichbares Bild. Die Zielgrößen C_{org}-Gehalt und C_{org}-Vorrat haben sowohl im VisNIR als auch im MIR ähnliche Verläufe, wobei es wellenlängenabhängig Unterschiede in der Höhe der Korrelation beider Zielgrößen gibt. Die Trockenrohdichte, welche negativ mit C_{org} korreliert ist, zeigt auch im VisNIR- und MIR-Korrelationsspektrum einen näherungsweise gegenläufigen Verlauf zu den Korrelationsspekren von C_{org}. Weiterhin fällt auf, dass im VisNIR die höchsten positiven Korrelationen zur Trockenrohdichte bzw. die höchsten negativen Korrelationen zu C_{org} um die Wasserabsorptionsbanden 1450 nm und 1910 nm bestehen. Im MIR-Bereich bestehen die höchsten positiven Korrelationen von C_{org} unter anderem in den Bereichen um ~3600cm^{-1}, ~3400cm^{-1} sowie ~3000-2900cm^{-1}, welche diagnostisch für diverse organische Verbindungen sind.

Abbildung 24: Korrelationsspektren von Corg-Gehalt, -Vorrat und Trockenrohdichte (VisNIR, MIR)

Korrelationsspektren zur Abbildung der Zusammenhänge von C_{org}-Gehalt [%], C_{org}-Vorrat [t/ha] und Trockenrohdichte [g/cm³] mit den VisNIR- und MIR-Spektren. Farbige Linien stellen das jeweilige Korrelationsspektrum für die Zielgrößen dar (bezogen auf die rechte Y-Achse); grau unterlegt sind alle snv-normierten Einzelspektren zur Darstellung der spektralen Varianz (bezogen auf die linke Y-Achse)



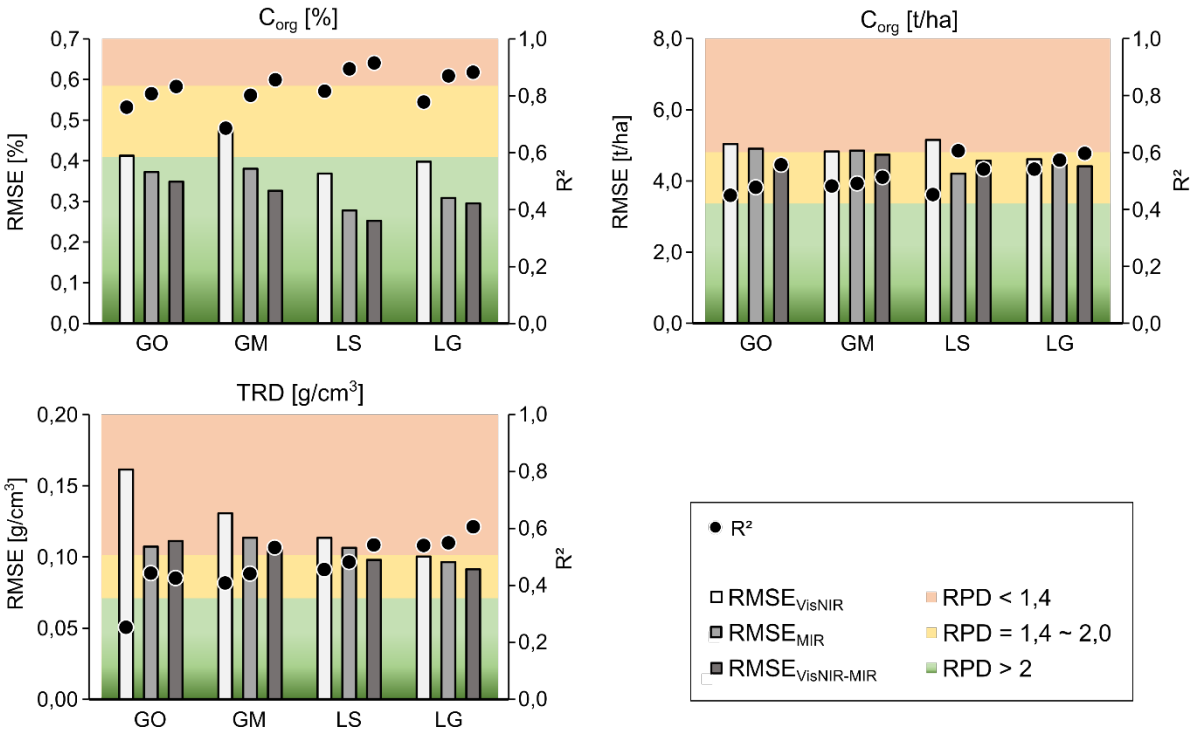
Quelle: Eigene Darstellung

In Abbildung 25 sind die Gütemaße aus der Validierung der C_{org}- [%] Modellierung in Abhängigkeit aller zugrundeliegenden Probenzustände dargestellt. In den einzelnen Probenzuständen ist eine Verbesserung der Schätzergebnisse von VisNIR über MIR hin zum kombinierten Spektralbereich VisNIR-MIR festzustellen. Dabei zeigt sich, dass die VisNIR basierten Schätzungen aus Geländespektren mit einem RPD < 2 als relativ ungenau einzustufen sind, während die MIR- sowie die VisNIR-MIR-Spektren bereits zu guten Resultaten führen (2,15 ≤ RPD ≤ 2,51 und 0,80 ≤ R^2 ≤ 0,86). Vor allem an den Mischproben im Gelände ist eine Verbesserung durch die Kombination beider Spektralbereiche erkennbar, obwohl die exklusiv VisNIR-basierte Validierung an den Mischproben schlechtere Ergebnisse liefert als die oberflächenbasierten Modelle. Ein Vergleich der laborbasierten Ergebnisse (Probenzustand LS und LG) mit den geländebasierten Ergebnissen (Probenzustand GO und GM) zeigt, dass mit jedem genutzten Spektralbereich im Labor genauere Ergebnisse erzielt werden als im Gelände. Der direkte Vergleich zwischen den beiden Aufbereitungsstufen im Labor zeigt, dass an den gesiebten Proben mit allen drei Spektralbereichen leicht bessere Ergebnisse (2,22 ≤ RPD ≤ 3,24) erzielt werden, als es bei den gemahlenen Proben der Fall ist (2,06 ≤ RPD ≤ 2,77). Das zeigt zumindest für den vorliegenden Datensatz, dass das Mahlen der Proben als Zwischenschritt in der Aufbereitungskette für die Bodenspektroskopie nicht zwingend notwendig ist. Dies war

nicht zu erwarten, da es in der Literatur abweichende Befunde gibt. Beispielsweise zeigen Barthés et al. (2006), dass unter Nutzung von NIR-Spektroskopie (1100 – 2500 nm) das Mahlen der Proben im Vergleich zu gesiebten Proben zu besseren Schätzergebnissen führt. Stumpe et al. (2011) untersuchten zusätzlich, inwiefern sich die Dauer des Mahlens auf die anschließende Schätzgenauigkeit mittels MIR-Spektroskopie auswirkt. Dabei zeigte sich, dass das Mahlen von Proben sich positiv auf die Schätzergebnisse auswirkte, wobei 2-minütiges Mahlen wiederum leicht bessere Schätzergebnisse für C_{org}-Gehalte lieferte als 4-minütiges Mahlen.

Abbildung 25: Ergebnisse der spektralen Modellierung der Zielgrößen C_{org} – Gehalt, C_{org} – Vorrat und Trockenrohdichte (VisNIR, MIR).

Gütemaße der unabhängigen Validierung für die Zielgrößen C_{org} - Gehalte [%], C_{org} – Vorräte [t/ha] und Trockenrohdichte [g/cm³] in Abhängigkeit der Probenzustände GO, GM, LS, LG. Die RMSE-Statistiken sind als Balken dargestellt (mit Bezug zur linken Y-Achse), die R^2-Werte sind als Punkte dargestellt und beziehen sich auf die rechte Y-Achse. Das obere Ende der RMSE-Balken markiert die zugehörige RPD-Klasse



Quelle: Eigene Darstellung

In der *in situ* Bodenspektroskopie zur Ableitung von C_{org}-Gehalten kamen bisher überwiegend portable VisNIR-Spektrometer zum Einsatz (z.B. Gras et al. 2014, Nawar & Mouazen 2019, Tabatabai et al. 2019). Die Anzahl an Studien, in welchen MIR-Spektrometer im Feld eingesetzt wurden, ist bisher gering. Dies war lange Zeit auf die eingeschränkte Verfügbarkeit portabler MIR-Spektrometer zurückzuführen, deren technologische Entwicklung erst vor wenigen Jahren Marktreife erreichen konnte (Hutengs et al., 2019). Zudem ist die Strahlungsabsorption durch Wassermoleküle im Wellenlängenbereich des mittleren Infrarots besonders stark, wodurch große Bereiche des Spektrums maskiert werden. Dies kann die Nutzung des MIR-Bereichs bei hoher Bodenfeuchte einschränken (Reeves, 2010), was jedoch während der Geländearbeiten durch Homogenisierung des Probematerials und Exponierung in der Sonne zur Antrocknung umgangen werden kann. Reeves et al. (2010) erreichten auf diese Weise eine ähnlich präzise Kalibrierung wie unter Verwendung ihrer im Labor aufgezeichneten Spektren. Izaurralde et al.

(2013) bestätigten in einem Feldexperiment die Praktikabilität und den Qualitätsgewinn bei Verfolgung dieses Ansatzes. In einer regionalen Studie von Hutengs et al. (2019) waren die Vorhersagen der C_{org}-Gehalte einer Lösslandschaft unter Verwendung von *in situ* aufgezeichneten MIR-Spektren den VisNIR-Laborspektren gemahlener Proben des gleichen Bodenmaterials nur geringfügig unterlegen. Dies deckt sich mit den erreichten Ergebnissen der vorliegenden Studie. Die MIR-basierten Geländespektren (GO) liefern sehr ähnliche Validierungsergebnisse (R^2 = 0,81, RPD = 2,20) im Vergleich zu den laborbasierten (LS) VisNIR-Spektren (R^2 = 0,82, RPD = 2,22). Eine Kombination beider Spektralbereiche im Gelände (VisNIR-MIR GO) führte zu einer weiteren Verbesserung der Ergebnisse (R^2 = 0,86, RPD = 2,51).

Die im Vergleich zu C_{org} [%] schlechter ausfallenden Gütemaße (Abbildung 25) für die Zielgröße **Trockenrohdichte** [g/cm³] können verschiedene Gründe haben, die an dieser Stelle nicht abschließend geklärt werden konnten. Zum einen wurden die Spektren in allen Aufbereitungsstufen ausschließlich an gestörten Proben gemessen. Auch bei den Oberflächenmessungen im Gelände wurde die Oberfläche vor der Messung präpariert, damit die jeweiligen Messköpfe auf eine plane Fläche aufgelegt werden konnten. Somit existierte kein direkter physikalischer Zusammenhang zwischen den gemessenen Reflexionsspektren und der tatsächlich vorliegenden Trockenrohdichte. Abseits der Bodenspektroskopie existieren Ansätze, die Trockenrohdichte über sogenannte Bodentransferfunktionen nachträglich an gestörten Archivproben zu modellieren, insofern eine relevante Laboranalytik für das betrachtete Probenset vorliegt. Als wichtigste Eingangsvariablen dienen dazu oft die Gehalte an organischer Substanz sowie diverser Texturklassen wie Ton oder Sand (siehe Tranter et al. 2007). Da sich sowohl C_{org} [%] als auch Textur (**siehe Kapitel 4.5.3**) gut spektral modellieren lassen, sollte auch die Trockenrohdichte zumindest indirekt mittels spektraler Modellkalibration, ähnlich zu den Ansätzen der sogenannten Bodentransferfunktionen, abgeleitet werden können. Dass die hier vorliegenden Validierungsergebnisse im Vergleich zu den negativ korrelierten C_{org} – Gehalten oder zu einzelnen Texturklassen dennoch schlechter ausfallen, könnte u.a. mit der sehr geringen Wertespanne des Validierungssets mit einem Mittelwert von 1,36 g cm^{-3} und einer Standardabweichung von 0,14 g cm^{-3} (Minimum: 1,05 g cm^{-3}; Maximum: 1,64 g cm^{-3}) zusammenhängen. Somit würden eventuell auftretende Messunsicherheiten in der Spektren- und Referenzwerterhebung in der anschließenden Modellierung stärker ins Gewicht fallen als bei Zielgrößen mit einer deutlich höheren Wertespanne und geringeren Messunsicherheiten. Die hier erreichten Schätzfehler bewegen sich im Bereich von 0,16 bis 0,10 g cm^{-3} im VisNIR, 0,11 bis 0,10 g cm^{-3} im MIR und 0,11 bis 0,09 g cm^{-3} im kombinierten Spektralbereich. Betrachtet man die Ergebnisse in Abhängigkeit der Aufbereitungsstufen, so ist erkennbar, dass mit jedem Schritt der Probenaufbereitung eine Verbesserung der Schätzergebnisse einhergeht. Im Gegensatz zu den Ergebnissen der C_{org} - Gehalte hat das Mahlen der Proben einen positiven Effekt. Die besten Schätzergebnisse werden an den gemahlenen Proben im kombinierten Spektralbereich mit R^2 = 0,61, RMSE = 0,09 g cm^{-3} und RPD = 1,55 erreicht. Die erzielten Ergebnisse reihen sich gut in die Ergebnisse bisheriger Publikationen ein. Moreira et al. (2009) verglichen den Einsatz von VisNIR-Spektroskopie an getrockneten und gemahlenen Proben mit mehreren publizierten Bodentransferfunktionen zur Ableitung der Trockenrohdichte. Beide Ansätze lieferten ungenaue Ergebnisse (R^2 = 0,14 und RMSE = 0,13 g cm^3 für VisNIR sowie R^2 = 0,12 und RMSE = 0,13 g cm^3 für die Genaueste der getesteten Bodentransferfunktionen). Minasny et al. (2008) versuchten, die Trockenrohdichte mittels MIR-Spektroskopie auf Laborebene an getrockneten und gemahlenen Proben zu quantifizieren und erreichten mit einem unabhängigen Validierungsset (n = 39) einen RMSE = 0,09 g cm^3 und einen RPD von 1,16. Die Ergebnisse erklärten sie damit, dass die Trockenrohdichte vornehmlich mit der Struktur des Porenraums innerhalb des Bodens verknüpft ist. Demzufolge wäre MIR-Spektroskopie an gestörten Proben ungeeignet, trotz eventueller Korrelationen mit spektral gut ableitbaren Zielgrößen wie beispielsweise dem C_{org}-

Gehalt. Roudier et al. (2015) haben unter anderem versucht, die Trockenrohdichte mittels VisNIR-Spektroskopie direkt an frisch gezogenen Bohrkernen innerhalb einer 71 ha großen landwirtschaftlichen Fläche zu schätzen. Sie erreichten dabei in der Modellvalidierung einen RMSE von 0,11 g cm^{-3}, jedoch mit einem als gut einzustufenden RPD von 2,24. Sie relativierten ihr Ergebnis im Vergleich zu anderen Studien jedoch damit, dass das Schätzergebnis flächenspezifisch war. Eine Anwendung des Modells auf unbekannte Flächen wäre demnach kritisch, da vor allem in Oberbodenhorizonten von landwirtschaftlich genutzten Flächen die jeweilige Bodenbearbeitung einen großen Einfluss auf die Trockenrohdichte haben kann.

Die **C_{org} – Vorräte** [t/ha] als dritte, zentrale Größe sind ein rechnerisches Produkt aus den Eingangsvariablen C_{org}- Gehalt, Trockenrohdichte, Steingehalt sowie der betrachteten Tiefe (**GL. 12**, **Kapitel 3.3.1**). Die Gütemaße für die Modellvalidierung der C_{org} - Vorräte bewegen sich in ähnlichen Bereichen wie für die Lagerungsdichte (Abbildung 25). Die Gründe hierfür liegen mutmaßlich darin, dass für die Berechnung der C_{org} - Vorräte die potenziell gut modellierbare Zielgröße C_{org} [%] mit zwei weiteren Bodenparametern multipliziert wird, die nur indirekt (Trockenrohdichte, Steingehalt) spektral modelliert werden können und dementsprechende Unsicherheiten in die statistischen Schätzverfahren einbringen.

Die geländebasierten Validierungsergebnisse bewegen sich unabhängig vom betrachteten Spektralbereich auf einem Niveau mit R^2-Werten zwischen 0,45 und 0,51. Lediglich die Spektrenkombination VisNIR-MIR sticht etwas heraus mit einem R^2 = 0,56, einem RMSE = 4,52 t/ha und einem RPD von 1,49. Über alle Ergebnisse hinweg brachte die Aufbereitungsstufe LG für VisNIR und VisNIR-MIR die besten Ergebnisse (R^2 = 0,54, RMSE = 4,61 t/ha, RPD = 1,46 für VisNIR und R^2 = 0,6, RMSE = 4,41 t/ha, RPD = 1,53 für VisNIR-MIR), während LS für MIR zu den besten Ergebnissen führte (R^2 = 0,61, RMSE = 4,2 t ha^{-1}, RPD = 1,6).

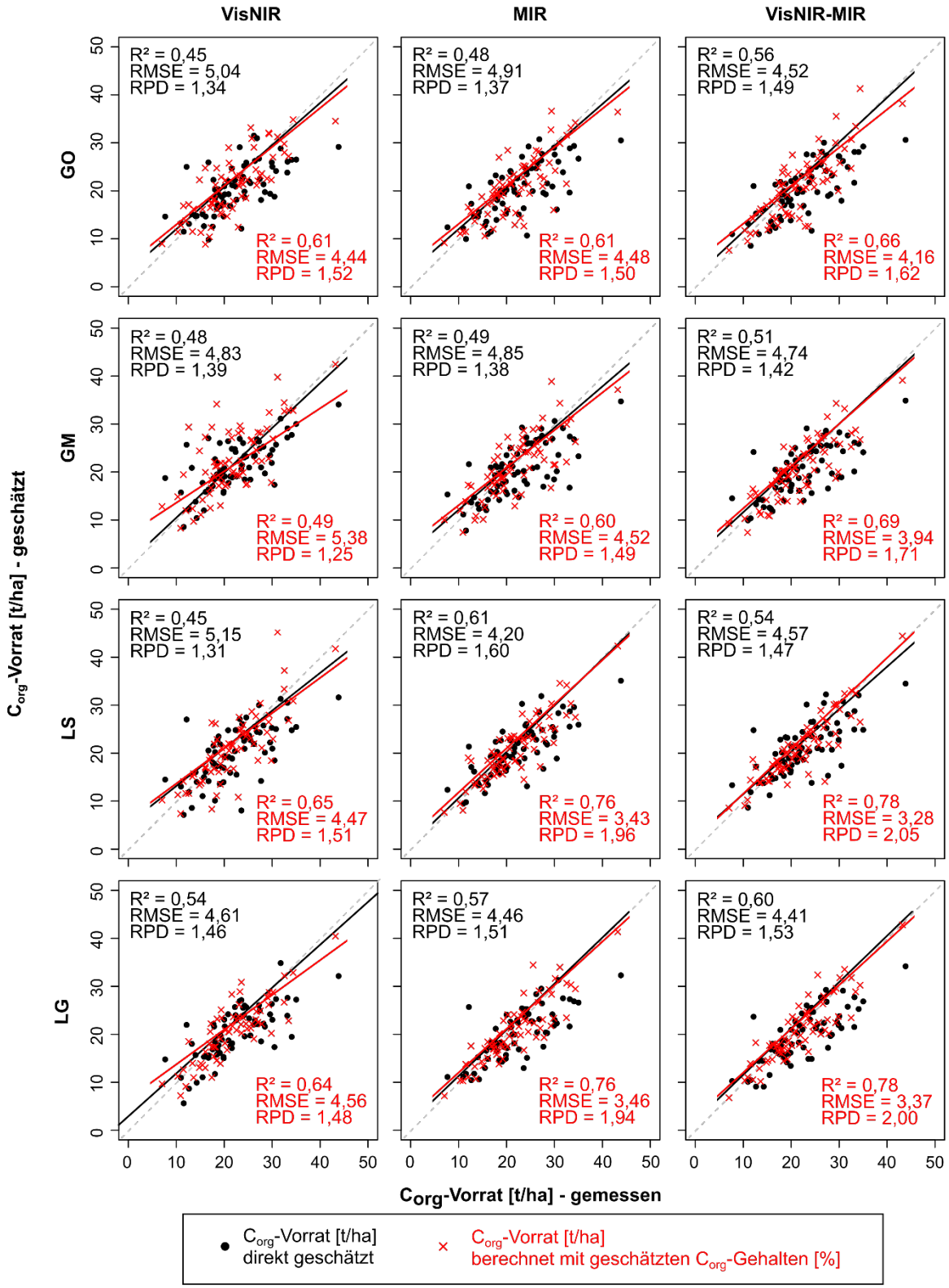
Ähnlich wie für die Lagerungsdichte finden sich nur wenige veröffentlichte Studien, in denen versucht wurde, die C_{org}-Vorräte aus spektralen Messungen abzuleiten. Cambou et al. (2016) versuchten, die Kohlenstoffvorräte von zwei agrarforstwirtschaftlich genutzten Flächen mittels VisNIR-Spektroskopie direkt an frisch gezogenem Probenmaterial (mittels Erdbohrer) zu erfassen. Sie erreichten dabei in ihrer Validierung Ergebnisse mit einem R^2 = 0,7, einem SEP = 2,0 (*hier als bias-korrigierter RMSE*) und einem RPD = 1,8, was als akzeptabel eingestuft wurde. Dabei folgte auch hier der Hinweis, dass die Ergebnisse verbessert werden könnten, wenn die spektralen Messungen direkt an den entnommenen Stechzylindern erfolgt wären, welche parallel für die Erhebung der Trockenrohdichte entnommen wurden. Viscarra Rossel & Hicks (2015) testeten an einem archiviertem Bodenkollektiv, inwiefern mit Hilfe von VisNIR-Spektroskopie auf Laborebene diverse Kohlenstofffraktionen, darunter auch die Kohlenstoffvorräte [t/ha], direkt abgeleitet werden können. Dabei erreichten sie für die C_{org}-Vorräte in der unabhängigen Validierung einen RMSE von 8,14 t/ha. In der Studie von Van de Broek & Govers (2019) wurde untersucht, inwiefern sich MIR-Laborspektroskopie eignet, um die C_{org} – Vorräte von Marschensedimenten direkt zu schätzen. Auf Basis der erreichten Gütemaße (R^2 = 0,51, RMSE = 8,28 t/ha, RPIQ = 1,86) wurden die Ergebnisse zwar als ungenau eingestuft, sie verwiesen aber gleichzeitig auf das Potential, durch Nutzung von Spektroskopie potenziell Kosten einsparen zu können. Als Beispiel hierzu besteht die Möglichkeit, die C_{org} – Vorräte nicht direkt zu schätzen, sondern nachträglich anhand der mittels MIR-Spektroskopie geschätzten C_{org}-Gehalte [%] sowie konventionellen Lagerungsdichtemessungen zu ermitteln. Ein direkter Vergleich auf Basis des Hauptdatensatzes der hier vorliegenden Studie zeigt in Abbildung 26, dass der Ansatz, die C_{org}-Vorräte mittels geschätzten C_{org}-Gehalten und konventionell analysierten Trockenrohdichten und Steingehalten nachträglich zu berechnen, zu genaueren Ergebnissen führt als die direkte Schätzung der Vorräte. Diese Variante hat den Vorteil, dass die Genauigkeit der Vorratsermittlung ausschließlich von der Schätzgenauigkeit der C_{org}-Gehalte

abhängt, die generell als hoch eingestuft werden kann. Demgegenüber besteht der Nachteil, dass auch für die unbekannten Proben eines potenziellen Zieldatensatzes zusätzlich zur spektralen C_{org}- [%] Schätzung die Trockenrohdichte mittels konventioneller Methode bestimmt werden muss. Diese ist jedoch im Vergleich zur C_{org}-Analytik mit weniger Aufwand verbunden. Gerade im Falle von Bodendauerbeobachtung kann der Parameter Steingehalt, nachdem er einmal erhoben wurde, vernachlässigt werden, da sich die Steingehalte von landwirtschaftlich genutzen Flächen über die Zeit kaum ändern.

Die Ergebnisse in Abbildung 26 zeigen entsprechend, dass vor allem im MIR-Bereich und im kombinierten Spektralbereich VisNIR-MIR deutlich genauere Ergebnisse für die Vorrats-schätzung erreicht werden können, wenn die eben beschriebene Strategie verfolgt wird, im Vergleich zur direkten Schätzung der C_{org}-Vorräte. Über diese Strategie ließe sich zusätzlich für den hier betrachteten Datensatz näherungsweise eine Aussage treffen, inwiefern sich Schätz-fehler von C_{org} [%], unter der Annahme einer fehlerfreien Laboranalytik für C_{org}, Trocken-rohdichte und Steingehalt, auf die Genauigkeit von C_{org}-Vorräten auswirken können. Demnach würde beispielsweise ein Schätzfehler des Modells für C_{org} [%] mit RMSE = 0,25% (erreicht in der Kombination von Probenzustand LS und VisNIR-MIR-Spektralbereich, vgl. Abbildung 25) zu einem Modellfehler für C_{org} [t/ha] mit RMSE = 3,28t/ha (vgl. Abbildung 26) führen.

Abbildung 26: Validierung der beiden Modellierungsstrategien zur Schätzung der C_{org}-Vorräte

Validierung der beiden Modellierungsstrategien zur Schätzung der C_{org}-Vorräte: 1) direkte Modellierung der C_{org}-Vorräte [t/ha] (schwarz) und 2) nachträgliche Berechnung der C_{org}-Vorräte [t/ha] mittels geschätzter C_{org}-Gehalte [%] und den konventionell ermittelten Parametern Trockenrohdichte [g/cm³] und Steingehalt [%]



Quelle: Eigene Darstellung

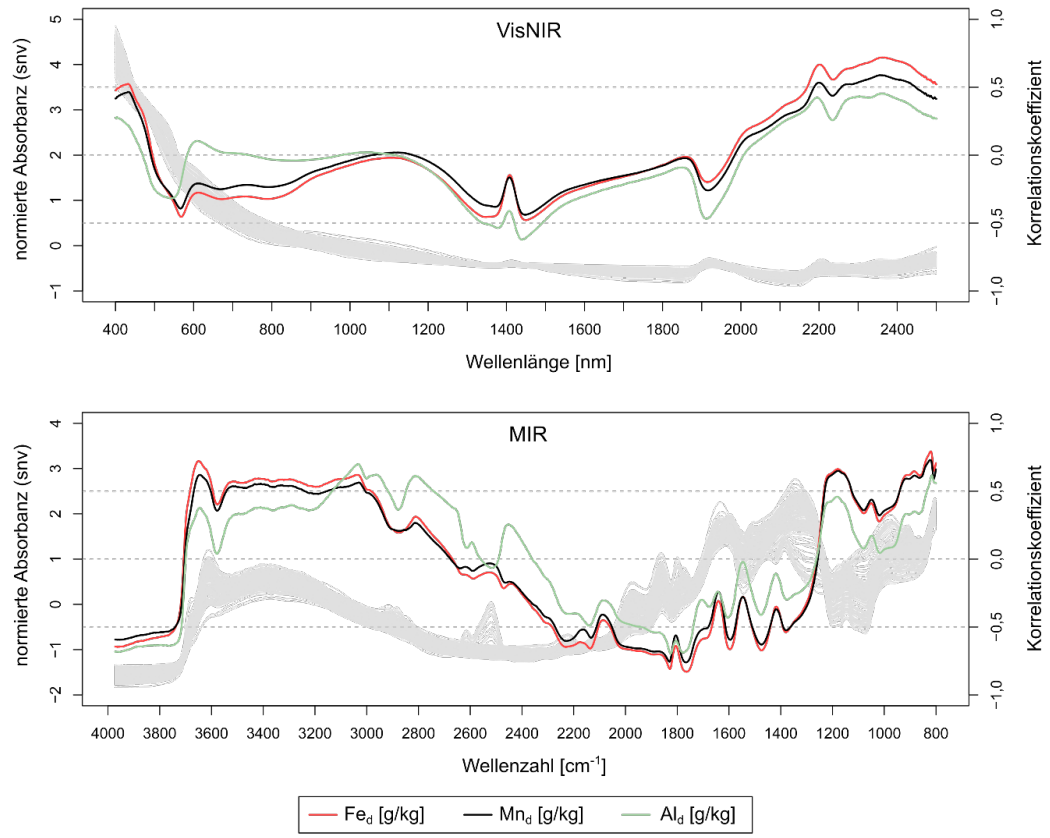
4.5.3 Zielgrößen pedogene Oxide und Korngrößenklassen

Wie in den vorangegangenen Kapiteln zur Auswertung des Hauptdatensatzes (**Kapitel 4.3 und Kapitel 4.4**) bereits hergeleitet, spielen insbesondere die pedogenen Oxide sowie Feinschluff und Ton eine zentrale Rolle in der C_{org}-Stabilisierung. Somit besteht ein generelles Interesse daran, auch diese Zielgrößen effizient und kostengünstig mittels Spektroskopie zu erfassen.

Die Korrelationsspektren der pedogenen Oxide in Abbildung 27 zeigen, dass Fe_d und Mn_d sowohl im VisNIR als auch MIR-Bereich sehr ähnliche spektrale Muster aufweisen. Da Mangan-oxide in Böden potenziell auch mit Eisenoxiden assoziiert sein können (Amelung et al. 2018, S. 561), können die ähnlichen Korrelationsspektren vor allem über die hohen Korrelationen der Laborwerte von Fe_d und Mn_d (r = 0,84) erklärt werden. Aus diesem Grund werden die Mangan-oxide an dieser Stelle nicht weiter betrachtet, da es als wahrscheinlich erachtet wird, dass Mn_d nur indirekt über die hohen Korrelationen zu Fe_d modelliert wird. Die Oxidgruppe Al_d hingegen zeigt in beiden Spektralbereichen erkennbar von Fe_d abweichende Zusammenhänge zu den Spektren. Im VisNIR-Bereich tauchen die deutlichsten Unterschiede zwischen beiden Oxid-gruppen vor allem im Bereich zwischen 550nm und 800nm auf. An den zahlreichen spektralen Peaks im MIR-Bereich zeigen die Korrelationsspektren von Fe_d und Al_d miteinander vergleich-bare Zusammenhänge. Es existieren jedoch mehrere Kreuzungsbereiche beider Kurven, was darauf hindeutet, dass die beiden Oxide unterschiedliche Einflüsse auf das MIR-Spektrum aufweisen.

Abbildung 27: Korrelationsspektren der pedogenen Oxide Fe_d, Mn_d, Al_d

Korrelationsspektren zur Abbildung der Zusammenhänge der pedogenen Oxide Fe_d, Mn_d und Al_d mit den VisNIR- und MIR-Spektren. Farbige Linien stellen das jeweilige Korrelationsspektrum für die Zielgrößen dar (bezogen auf die rechte Y-Achse); grau unterlegt sind alle snv-normierten Einzelspektren zur Darstellung der spektralen Varianz (bezogen auf die linke Y-Achse)

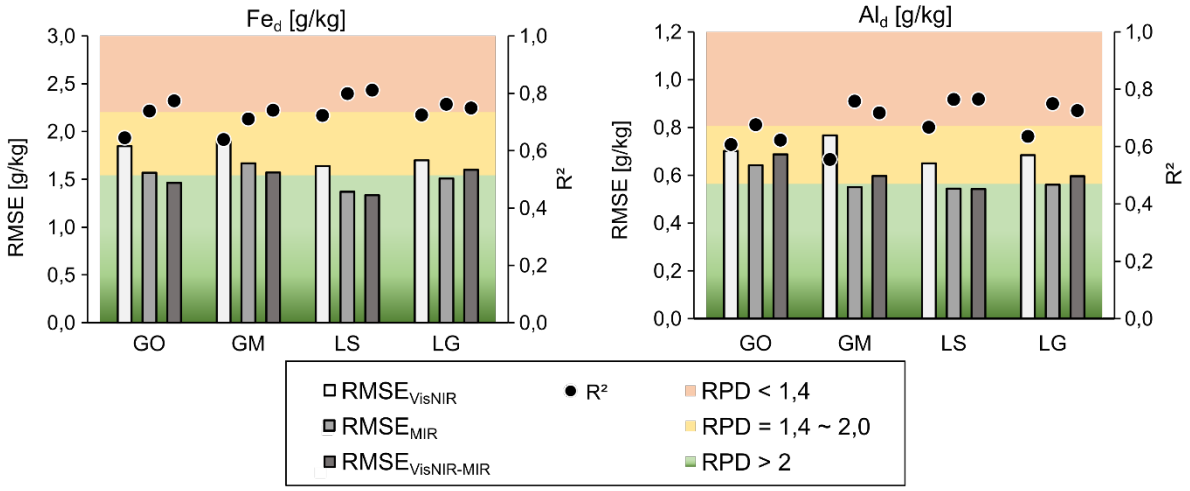


Quelle: Eigene Darstellung

Die Validierungsergebnisse für Fe_d und Al_d (Abbildung 28) zeigen ähnliche Muster wie bei C_{org}. Für alle Aufbereitungsschritte liefern die MIR-basierten Modelle bessere Ergebnisse als VisNIR-basierte Modelle. Eine Kombination beider Spektralbereiche führt insbesondere bei Al_d zu einer leichten Verschlechterung der Ergebnisse gegenüber der ausschließlichen Nutzung von MIR. Generell können die MIR-basierten Ergebnisse auf Laborebene als gut eingestuft werden (LS: R^2 = 0,80 und RPD = 2,25 für Fe_d / R^2 = 0,76 und RPD = 2,07 für Al_d), wobei auch hier das Mahlen der Proben keine konsistente Verbesserung der Ergebnisse hervorbrachte.

Abbildung 28: Ergebnisse der spektralen Modellierung der Zielgrößen Fe_d und Al_d

Gütemaße der unabhängigen Validierung für die Zielgrößen Fe_d [g/kg] und Al_d [g/kg] in Abhängigkeit der Probenzustände GO, GM, LS, LG. Die RMSE-Statistiken sind als Balken dargestellt (mit Bezug zur linken Y-Achse), die R^2-Werte sind als Punkte dargestellt und beziehen sich auf die rechte Y-Achse. Das obere Ende der RMSE-Balken markiert die zugehörige RPD-Klasse.



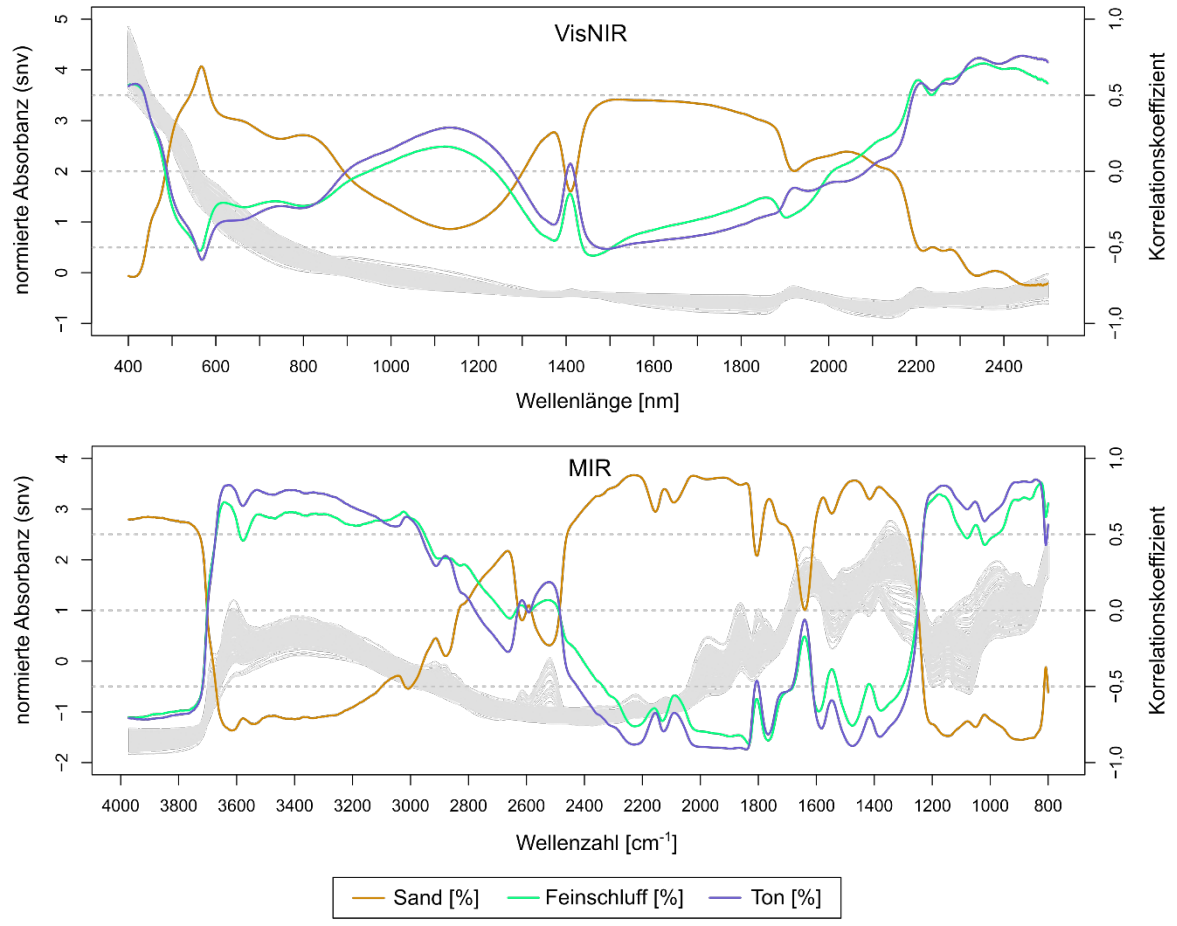
Quelle: Eigene Darstellung

Gholizadeh et al. (2017) haben unterschiedliche Kalibrationsmethoden auf Basis von Laborspektren im VisNIR-Bereich für mehrere Zielgrößen getestet, unter anderem auch für dithionit- und oxalatlösliche Eisen- und Manganoxide. Die dort erreichten Ergebnisse zeigen beispielsweise für Fe_d, dass unter Nutzung von PLS-Regression ohne spezifische Spektrenvorverarbeitung ein R^2 von ~0,6 erreicht wurde. Der Einsatz von PARACUDA II®, einem Algorithmus zur datensatzspezifischen Optimierung der Modellkalibration durch Spektren- und Referenzwerttransformation sowie angepasster Datensatzaufteilung in Kalibration und Validierung (Carmon & Ben-Dor, 2017), konnte das Ergebnis deutlich verbessern auf R^2-Werte von 0,81 bzw. 0,87, in Abhängigkeit von der Laborroutine. Soriano-Disla et al. (2014) geben in ihrer Metastudie unter anderem die R^2-Mediane für verschiedene Spektralbereiche zur Ableitung von extrahierbaren Fe-Gehalten an. Demzufolge erreichen diese beispielsweise ein R^2 von 0,67 im MIR, ein R^2 von 0,71 im NIR sowie ein R^2 von 0,76 im VisNIR. Soriano-Disla et al. (2013) haben mittels laborbasierter MIR-Spektroskopie unter anderem Absolutgehalte von Aluminium- und Eisen von Bodenproben geschätzt. Für beide Zielgrößen erhielten sie gute Schätzergebnisse (R^2 = 0,79 und RPD = 2,20 für Eisen, R^2 = 0,81 und RPD = 2,30 für Aluminium). Sie begründeten die guten Ergebnisse damit, dass beispielsweise Al^{3+} und Fe^{2+} zentrale Bausteine verschiedener Tonminerale sind. Darüber hinaus stellten Richter et al. (2009) fest, dass bei der Modellierung von Fe_d-Gehalten von mediterranen Böden mittels eines NIR-Absorptionsbandes (~900nm) die Textur der Böden die Güte der Schätzergebnisse beeinflussen kann. Die Entwicklung von texturspezifischen Modellen kann sich demnach vorteilhaft auf die Genauigkeit der Schätzergebnisse auswirken.

In Abbildung 29 sind die Korrelationsspektren zu den **Korngrößenklassen** Sand, Feinschluff und Ton abgebildet. Die Kurvenverläufe von Sand und Ton verhalten sich annähernd entgegengesetzt. Da es sich bei den Korngrößenklassen um Kompositdaten handelt, führt die relative Gehaltszunahme einer Klasse zu einer relativen Gehaltsabnahme einer oder mehrerer verbliebener Klassen. Wenn beispielsweise im VisNIR die Wellenlängenbereiche jenseits von ~2200nm positiv mit dem Tongehalt korreliert sind, so kann dies gleichzeitig zu negativen Korrelationen mit dem Sandgehalt führen. Die Kurvenverläufe von Ton und Feinschluff weisen sowohl im VisNIR als auch im MIR ähnliche Muster auf, wobei auch lokale Ausdifferenzierungen zu erkennen sind, beispielsweise bei ca. 1910nm im VisNIR.

Abbildung 29: Korrelationsspektren der Korngrößenklassen Sand, Feinschluff, Ton (VisNIR, MIR)

Korrelationsspektren zur Abbildung der Zusammenhänge der Korngrößenklassen Sand [%], Feinschluff [%] und Ton [%] mit den VisNIR- und MIR-Spektren. Farbige Linien stellen das jeweilige Korrelationsspektrum für die Zielgrößen dar (bezogen auf die rechte Y-Achse); grau unterlegt sind alle snv-normierten Einzelspektren zur Darstellung der spektralen Varianz (bezogen auf die linke Y-Achse)



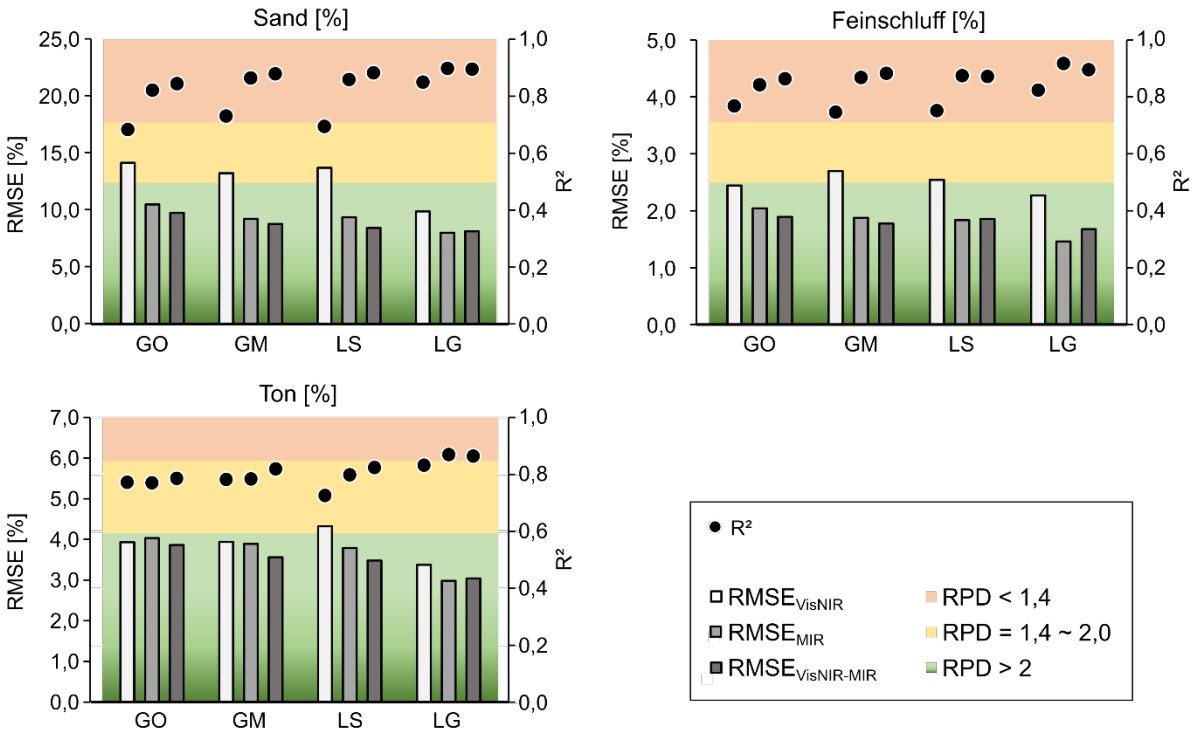
Quelle: Eigene Darstellung

Die Gütemaße der Vorhersagen für alle Korngrößenklassen (Abbildung 30) zeigen im Vergleich zu den pedogenen Oxiden deutlich bessere Schätzgenauigkeiten an. Die MIR- und VisNIR-MIR-basierten Modelle liefern für Sand und Feinschluff über alle Aufbereitungsvarianten hinweg konsistent bessere Ergebnisse als die VisNIR-Modelle. Für den Tongehalt ist diese Aussage zumindest für die Geländemessungen nicht eindeutig. Bei Betrachtung der laborbasierten Ergebnisse führt das Mahlen der Proben für alle Korngrößenklassen in den jeweiligen Spektralbereichen zu einer zusätzlichen Verbesserung der Schätzergebnisse. Es kann an dieser Stelle

gemutmaßt werden, dass die spektrale Modellierung von Texturklassen vornehmlich über chemisch-mineralogische Eigenschaften der Bodenproben funktioniert und weniger über physikalisch gesteuerte Streueffekte der Korngrößenpartikel. Es sei an dieser Stelle beispielsweise auf die hohe Korrelation der Sandgehalte mit den Si-O-Vibrationsbanden von Quarz im MIR (2000 - 1790 cm^{-1}) verwiesen (siehe Abbildung 29). Für alle drei Korngrößenklassen werden die besten Ergebnisse mit laborbasierten MIR-Spektren (LG) erreicht (Sand: R^2 = 0,90, RMSE = 8,01%, RPD = 3,09; Feinschluff: R^2 = 0,92, RMSE = 1,46%, RPD = 3,42; Ton: R^2 = 0,87, RMSE = 2,98%, RPD = 2,79). Davon abgesehen sind alle Schätzergebnisse für Sand und Feinschluff auf Basis der MIR- und kombinierten Spektren als gut einzustufen, sowohl für die Labor- als auch für die Geländemessungen (R^2 ≥ 0,82, RPD ≥ 2,36 für Sand, R^2 ≥ 0,84, RPD ≥ 2,44 für Feinschluff). Die Gütemaße für den Tongehalt sind im direkten Vergleich zu Feinschluff vor allem im MIR-Bereich konsistent etwas ungenauer, aber dennoch zumindest für die MIR- und VisNIR-MIR-basierten Modelle ebenfalls als gut einzustufen.

Abbildung 30: Ergebnisse der spektralen Modellierung der Zielgrößen Sand, Feinschluff und Ton

Gütemaße der unabhängigen Validierung für die Zielgrößen Sand [%], Feinschluff [%] und Ton [%] in Abhängigkeit der Probenzustände GO, GM, LS, LG. Die RMSE-Statistiken sind als Balken dargestellt (mit Bezug zur linken Y-Achse), die R^2-Werte sind als Punkte dargestellt und beziehen sich auf die rechte Y-Achse. Das obere Ende der RMSE-Balken markiert die zugehörige RPD-Klasse.



Quelle: Eigene Darstellung

Die hier erreichten Ergebnisse decken sich mit den Ergebnissen bereits anderweitig publizierter Studien. So zeigen Vasava et al. (2019) eine Zusammenstellung aktueller Untersuchungen, in denen die Korngrößenklassen Sand, Schluff und Ton mittels Reflexionsspektroskopie unter anderem in Kombination mit PLS-Regression geschätzt wurden. Für Sand wurde dabei für die jeweiligen Validierungssets eine Spanne von R^2-Werten zwischen 0,68 und 0,80 erreicht. Für Schluff lagen die R^2-Werte zwischen 0,52 und 0,80 und für Ton zwischen 0,67 und 0,87. Soriano-Disla et al. (2014) und Viscarra Rossel (2006) bestätigten zudem, dass Quarz und diverse Tonminerale vor allem im MIR als spektral aktive Bodenkonstituenten auftreten, weshalb dieser

Spektralbereich im Vergleich zu VisNIR potenziell genauere Ergebnisse für die Bodenartklassen ermöglicht.

4.5.4 Zielgrößen thermogravimetrisch erfasste OBS-Fraktionen

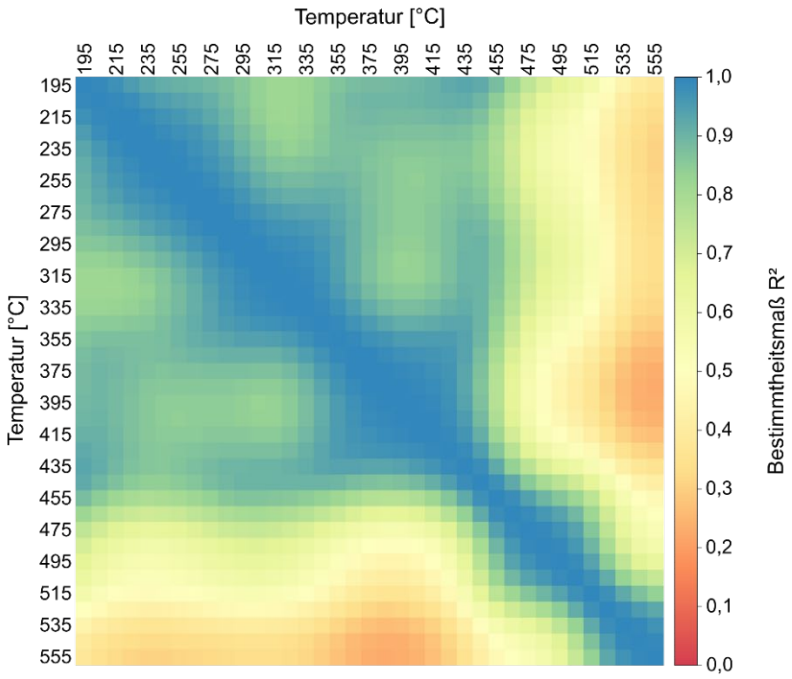
Die Thermogravimetrie (TGA) als bodenkundliche Methode quantifiziert den Massenverlust einer Bodenprobe in Abhängigkeit eines kontinuierlich ansteigenden Temperaturgradienten (**Kapitel 3.3.1**). Der gemessene Massenverlust in den einzeln aufgeschlüsselten Temperaturbereichen kann verschiedenen organischen und anorganischen Stoffgruppen zugeordnet werden (**Kapitel 2.6**, Tabelle 2), wodurch auch qualitative Informationen über Eigenschaften und Zusammensetzung der organischen Verbindungen im Boden abgeleitet werden können. Da die Methode jedoch sehr aufwendig und zeitintensiv ist, soll an dieser Stelle untersucht werden, inwiefern eine spektroskopische Quantifizierung von thermogravimetrisch ermittelten OBS-Fraktionen möglich ist. Der theoretische Hintergrund dabei ist, dass die temperaturabhängigen Massenverluste unter anderem auf unterschiedlich stark mit der Mineralphase assoziierte OBS-Fraktionen zurückzuführen sind, welche wiederum in den Reflexionsspektren der Originalproben (vor der TGA) spezifische spektrale Muster aufweisen können.

Wie bereits in **Kapitel 4.1.2** ausgeführt, sind die Massenverluste im Temperaturbereich zwischen 25°C und 200°C vornehmlich auf die Evaporation von Wasser zurückzuführen. Der Bereich über 550°C wird von Massenverlusten vornehmlich anorganischer Verbindungen überprägt. Da der Fokus auf der OBS liegt, wurden diese beiden Bereiche von der weiteren Auswertung der TGA-Daten ausgeschlossen. Die gemessenen Massenverluste im verbleibenden Temperaturbereich von 205 – 555 °C können, angelehnt an Kučerík et al. (2018), den sogenannten „thermolabilen“ OBS-Fraktionen (205 - 305 °C), den „intermediär stabilisierten“ OBS-Fraktionen (305 - 455 °C) und den „thermostabilen“ OBS-Fraktionen (445 - 555 °C) zugeordnet werden (Tabelle 2).

In Abbildung 31 ist eine Matrix mit den Bestimmtheitsmaßen (R^2) der Massenverluste zwischen den einzeln aufgeschlüsselten Temperaturstufen dargestellt. Im Bereich zwischen 195 – 455 °C sind deutliche Zusammenhänge zwischen den Massenverlusten der einzelnen Temperaturstufen zu erkennen ($R^2 \geq 0{,}76$). Die Temperaturspanne 445 – 555 °C hingegen zeigt durchweg niedrige Bestimmtheitsmaße zum gesamten Bereich unter 455 °C. Dies deutet bereits auf voneinander unabhängige Informationen in den Bereichen unter 455 °C und über 455 °C hin.

Abbildung 31: Korrelationsmatrix (mit Bestimmtheitsmaß) der TGA-Massenverluste

Darstellung des Bestimmtheitsmaßes R^2 als Zusammenhang der Massenverluste zwischen den einzelnen Temperaturstufen in °C

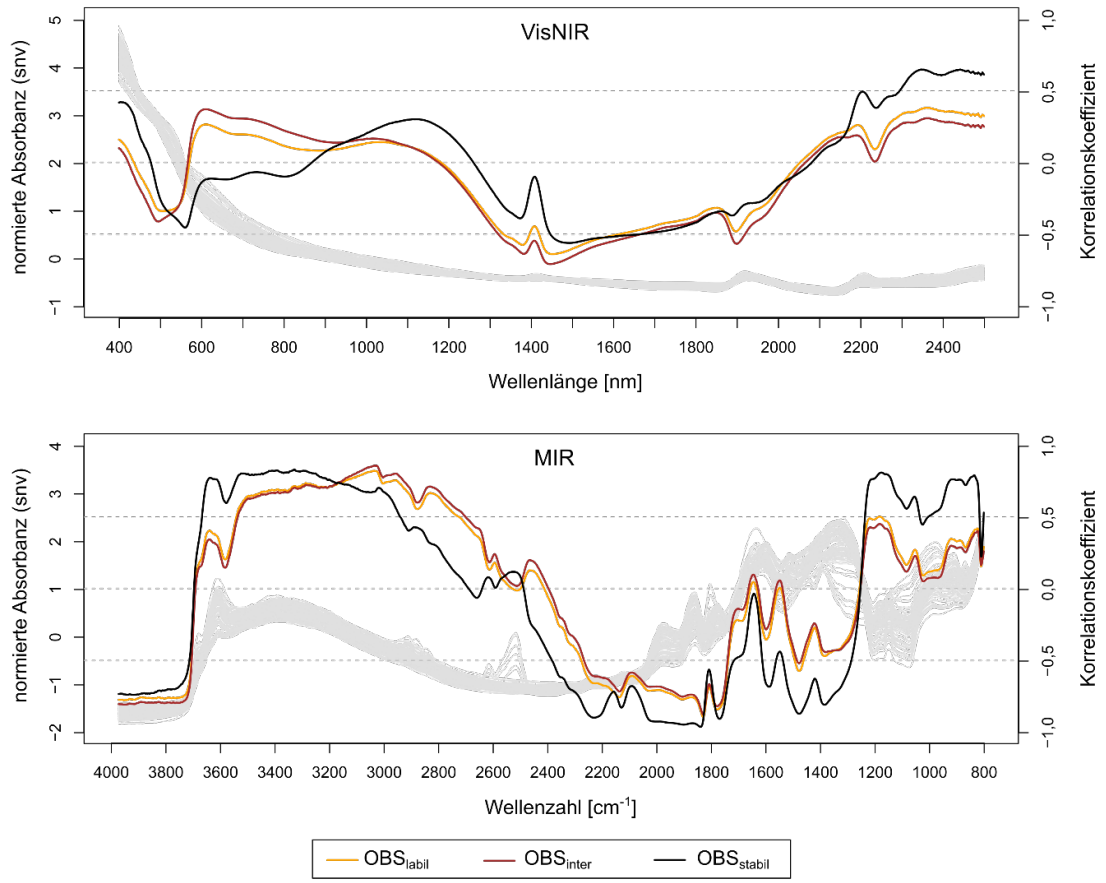


Quelle: Eigene Darstellung

In Abbildung 32 sind die Korrelationsspektren der drei OBS-Fraktionen ‚thermolabil' (OBS_{labil}), ‚intermediär stabilisiert' (OBS_{inter}) und ‚thermostabil' (OBS_{stabil}) im VisNIR- und MIR-Bereich abgebildet. Auch hier ist erkennbar, dass die ‚thermolabile' und ‚intermediäre' OBS-Fraktion in beiden Spektralbereichen ähnlichen Mustern folgen, während sich OBS_{stabil} etwas deutlicher abhebt. Im VisNIR treten die auffälligsten Unterschiede zwischen ~550 – 850 nm sowie im Bereich von ~2200 – 2500 nm auf. Der erstgenannte Bereich wird spektral vornehmlich durch sich überlagernde Absorptionsmuster von OBS sowie von pedogenen Eisenoxiden geprägt. Im Bereich um ~2210 nm dominieren Absorptionsprozesse, welche durch Tonminerale hervorgerufen werden. Im Spektralbereich über 2300 nm finden sich vornehmlich Oberton- und Kombinationsschwingungen von verschiedenen organischen C-H- und C-O-Verbindungen (Stenberg et al. 2010). Im MIR erreicht die OBS_{stabil} um ~3700 – 3600 cm^{-1} eine sehr hohe Korrelation zum Reflexionsspektrum, was auf die Si-O-H-Schwingungen von Tonmineralen und Eisenoxiden zurückzuführen sein könnte und somit die Deutung von OBS_{stabil} als gebundene organische Substanz untermauert. Zwischen ~3100 – 2800 cm^{-1} treten stärkere Korrelationen zwischen OBS_{labil} und dem Spektrum auf. Dieser Bereich ist vor allem beeinflusst durch Streckschwingungen von aliphatischen CH-Verbindungen. Im diagnostischen Bereich von carbonatischem Gestein/Sediment um ~2600 - 2500 cm^{-1} verliert sich der Zusammenhang zwischen Spektrum und den OBS-Fraktionen. Im Bereich um ~2000 – 1790 cm^{-1} treten für alle OBS-Fraktionen stark negative Korrelationen auf, da in diesem Bereich vornehmlich durch Si-O-Vibrationen von Quarz adsorbiert wird.

Abbildung 32: Korrelationsspektren der OBS-Fraktionen OBS_{labil}, OBS_{inter} und OBS_{stabil}

Korrelationsspektren zur Abbildung der Zusammenhänge der drei näher betrachteten OBS-Fraktionen OBS_{labil}, OBS_{inter} und OBS_{stabil} mit den VisNIR und MIR Spektren. Farbige Linien stellen das jeweilige Korrelationsspektrum für die Zielgrößen dar (bezogen auf die rechte Y-Achse); grau unterlegt sind alle snv-normierten Einzelspektren zur Darstellung der spektralen Varianz (bezogen auf die linke Y-Achse)



Quelle: Eigene Darstellung

Aufgrund der aus Abbildung 31 und Abbildung 32 abgeleiteten Erkenntnisse werden die thermolabilen und intermediär stabilisierten OBS-Fraktionen zusammengefasst und folgende Zielgrößen für die spektrale Modellierung festgelegt: eine ‚thermolabile' OBS-Fraktion, definiert als Massenverlust zwischen 205 - 455° C, sowie eine ‚thermostabile' OBS-Fraktion, definiert als Massenverlust zwischen 445 - 555° C (**Kapitel 4.1.2**, Abbildung 5). Da die Werteverteilung beider Fraktionen von der Gesamtmasse an OBS abhängig ist, soll als weitere Zielgröße ein Index herangezogen werden, um beide Fraktionen in ein relatives Verhältnis zueinander zu setzen. Dies ist angelehnt an Studien, in denen ebenfalls aus thermogravimetrischen Daten bzw. Massenverlusten (Mv) sogenannte Thermostabilitätsindizes (TSI) abgeleitet wurden (**Kapitel 2.6**). So haben beispielsweise Beyer et al. (1998) vorgeschlagen, den Index [Mv 300-500 °C]/[Mv 105-500 °C] zu nutzen, um Aussagen über den Humifizierungsgrad von Bodenproben zu treffen. Lopez-Capel et al. (2005) definierten ein Verhältnis zwischen den zwei lokalen Masseverlustpeaks Mv1 (zwischen 293 - 344 °C) und Mv2 (zwischen 414 - 473°C) mit [Mv1]/[Mv2]. Der Peak Mv1 korrelierte mit O-Alkyl-C, während der Peak Mv2 eher mit aromatischen C-Verbindungen korreliert war. Das Verhältnis [Mv1]/[Mv2] gab zusätzlich Aufschluss über die relativen Anteile von labilen und stabilen OBS-Komponenten.

Aus diesem Grund führen wir für die hier vorgelegte Studie einen normierten Thermostabilitätsindex, im weiteren als NTSI bezeichnet, als ein weiteres mögliches Beispiel zur Auswertung der hier vorliegenden TGA-Daten mit folgender Definition ein:

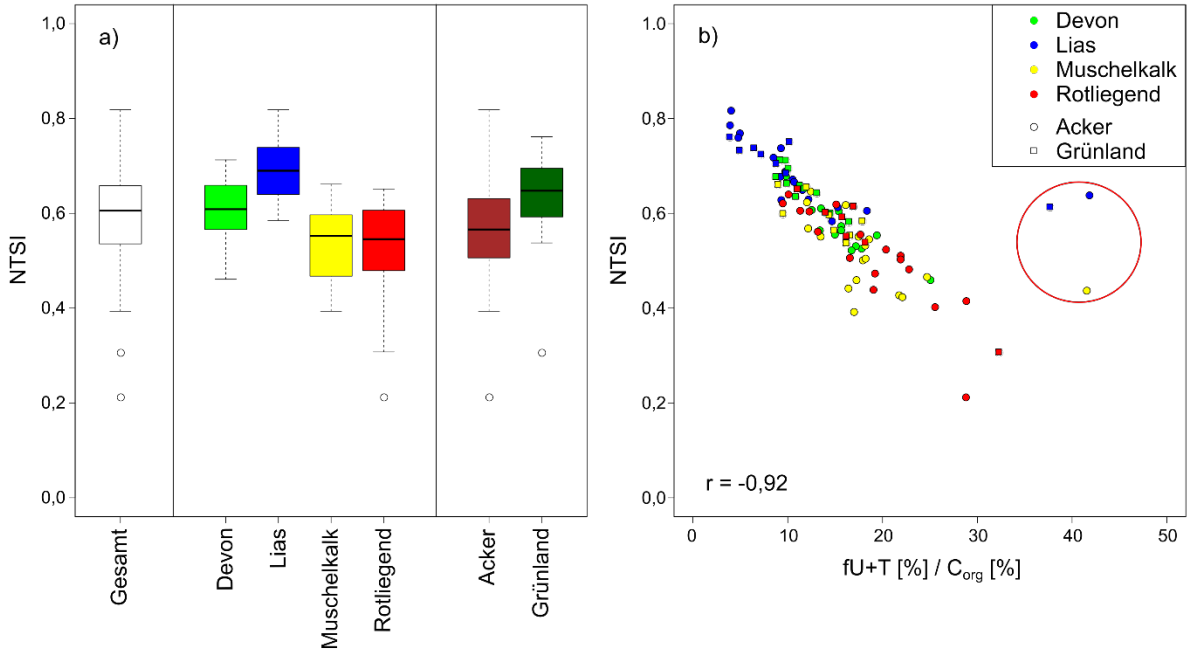
GL. 19 $$NTSI = \frac{TGA_{205-455\,°C} - TGA_{445-555\,°C}}{TGA_{205-445\,°C} + TGA_{445-555\,°C}}$$

Der NTSI gibt somit die relative Differenz zwischen OBS_{labil} (205 - 455°C) und OBS_{stabil} (455 - 555°C) an, normiert auf den Gesamtgehalt an OBS (205 - 555°C), wodurch die Wertespanne des NTSI stets zwischen +1 und -1 liegt. Hohe Werte deuten auf ein Überwiegen der labilen OBS-Fraktionen hin, während negative Werte auf vornehmlich stabile OBS-Fraktionen hinweisen. Werte um 0 zeigen ein Gleichgewicht zwischen beiden Fraktionen an.

In Abbildung 33 **a** ist die Verteilung des NTSI in Abhängigkeit der geologischen Ausgangssubstrate sowie der Landnutzung abgebildet. Es ist zu erkennen, dass sich alle Verteilungen im positiven Bereich des Indexes bewegen und demzufolge die thermolabilen OBS-Fraktionen überwiegen, unabhängig vom geologischen Ausgangssubstrat oder der Landnutzung. Weiterhin sind deutliche Unterschiede zwischen den geologischen Ausgangssubstraten sichtbar. Die Böden aus dem Teilgebiet Lias, welche durch vergleichsweise hohe Sandgehalte charakterisiert sind, weisen im Vergleich zu den verbliebenen Ausgangssubstraten die geringsten absoluten Anteile an der thermostabilen OBS-Fraktion auf (vgl. Abbildung 5), weshalb der relative Anteil an der thermolabilen Fraktion deutlich höher ausfällt. Die Böden aus dem Teilgebiet Devon zeigen einen ähnlichen Median des Indexes wie das Gesamtkollektiv, während die Böden der Teilgebiete Muschelkalk- und Rotliegend relativ gesehen höhere Anteile an thermostabilen Verbindungen aufweisen. Bei Betrachtung der Verteilung in Abhängigkeit von der Landnutzung fällt auf, dass die Grünlandböden im Vergleich zu Böden aus Ackerland tendenziell höhere Anteile an thermolabiler OBS aufweisen.

Abbildung 33: Verteilung und Zusammenhang des NTSI

a): Boxplots zur Darstellung der Verteilung des NTSI für den gesamten TGA-Datensatz sowie für die jeweiligen geologischen Ausgangssubstrate und die Landnutzung. b) Streudiagramm zur Visualisierung des Zusammenhangs (r = -0,92) zwischen NTSI und dem Verhältnis Feinschluff+Ton (fU+T, %) / C_{org} [%]. Drei Proben (markiert mit rotem Kreis) stellen Ausreißer dar und wurden nicht in die Berechnung des Korrelationskoeffizienten mit einbezogen



Quelle: Eigene Darstellung

In Abbildung 33 **b** ist die Korrelation des NTSI mit dem Feinschluff+Ton (fU+T) / C_{org} - Ratio des thermogravimetrisch analysierten Probenkollektivs dargestellt. Dieses Ratio kann als Grundlage genutzt werden, um Aussagen über potenziell komplexgebundene Anteile von C_{org} in Böden zu treffen. Dexter et al. (2008) fanden beispielsweise heraus, dass ein Verhältnis zwischen Ton und C_{org} von 10:1 als Optimum für C_{org}-Stabilisierung gesehen werden kann. Schjønning et al. (2012) hoben zusätzlich die Bedeutung von Feinschluff hervor und definierten unter Einbeziehung von Feinschluff das Verhältnis (fU+T) : C_{org} mit einem Optimum bei 20:1. Die Informationen zwischen NTSI und dem eben beschriebenen Ratio sind demzufolge relativ ähnlich zueinander, da beide Größen stabilisierungsrelevante Informationen auf die Gesamtmasse an OBS bzw. C_{org} beziehen. Die negative Korrelation zwischen beiden Indizes mit r = -0,92 bestätigt diese Aussage. Mit einem zunehmenden (fU+T)/C_{org}-Verhältnis (d.h. relative Zunahme des Feinschluff+Ton - Gehaltes) nimmt auch der relative Anteil der ‚thermostabilen' OBS-Fraktion im NTSI zu.

Die spektroskopische Modellierung der Zielgrößen wurde anhand der 99 Proben durchgeführt. Die verschiedenen spektralen Datensätze wurden mit Hilfe des Kennard-Stone Sampling-Algorithmus jeweils in ein Kalibrationsset (n=66) und ein Validierungsset (n=33) unterteilt. Das dabei genutzte Kriterium war die Mahalanobis-Distanz im Hauptkomponentenraum der betrachteten Spektren mit einer erklärten Varianz von 99%. Da sich die Eigenschaften der spektralen Datensätze (VisNIR, MIR, VisNIR-MIR) untereinander sowie zwischen den vier verschiedenen Probenzuständen unterscheiden **(Kapitel 3.3.2)**, wurde diese Prozedur für alle 12 möglichen Kombinationen separat durchgeführt. Folglich unterscheiden sich die Kalibrations- und Validierungssets für jeden Datensatz, was die direkte Vergleichbarkeit der

Validierungsergebnisse einschränkt; die Ergebnisse sind jedoch für jeden einzelnen Datensatz optimiert.

Die Kalibrationsmodelle wurden ebenfalls mittels Bagging-PLS-Regression (**Kapitel 3.3.2**) erstellt. Die Gütemaße der Validierung wurden auf Basis der gemittelten Schätzergebnisse errechnet und sind für alle drei Zielgrößen in Tabelle 16 aufgeführt.

Demnach ergibt sich für OBS_{labil} und OBS_{stabil} ein ähnliches Bild wie für die vorangegangenen Zielgrößen. Die VisNIR–Modelle liefern etwas ungenauere Ergebnisse als die MIR–basierten Modelle. Dennoch können die VisNIR-basierten Ergebnisse für beide Zielgrößen für die Probenzustände GM, LS und LG als gut eingestuft werden ($R^2 \geq 0{,}84$, RPD ≥ 2,43). Die MIR–basierten Modelle liefern jedoch deutlich genauere Ergebnisse. Dabei ist auffällig, dass bereits bei Probenzustand GO gute Ergebnisse erreicht werden mit einem RPD = 2,49 für OBS_{labil} und einem RPD = 3,58 für OBS_{stabil}. Die besten Ergebnisse werden in der aufwendigsten Aufbereitungsvariante LG erreicht (RPD ≥ 4,33), wobei diese nur marginal besser sind als die Ergebnisse des Probenzustands GM (RPD ≥ 4,02). Die Kombination der beiden Spektralbereiche VisNIR und MIR bringt für diese beiden Zielgrößen sowohl für die Gelände- als auch für die Laborspektren keine Verbesserung.

Tabelle 16: Gütemaße der Validierung der spektroskopischen Schätzmodelle für die TGA-Fraktionen

Gütemaße der unabhängigen Validierung für die thermolabilen und thermostabilen OBS-Fraktionen sowie den NTSI in Abhängigkeit des verwendeten Spektralbereichs und der Bodenaufbereitungsvariante

	VisNIR			**MIR**			**VisNIR-MIR**		
	R^2	RMSE	RPD	R^2	RMSE	RPD	R^2	RMSE	RPD
OBSlabil									
GO	0,41	10,90	1,08	0,86	9,13	2,49	0,65	8,98	1,46
GM	0,85	7,32	2,64	0,94	4,79	4,02	0,90	6,01	3,24
LS	0,84	7,54	2,56	0,91	5,13	3,28	0,90	5,86	3,12
LG	0,85	6,64	2,43	0,95	4,12	4,33	0,95	4,20	4,62
OBSstabil									
GO	0,66	2,02	1,68	0,92	1,28	3,58	0,87	1,32	2,74
GM	0,88	1,43	2,87	0,97	0,80	5,29	0,94	1,00	3,90
LS	0,86	1,46	2,69	0,95	0,90	4,17	0,93	1,08	3,63
LG	0,88	1,37	2,84	0,98	0,63	6,44	0,97	0,75	5,69
NTSI									
GO	0,20	0,10	1,12	0,89	0,03	2,63	0,68	0,06	1,74
GM	0,52	0,08	1,42	0,79	0,04	2,01	0,84	0,04	2,46
LS	0,79	0,03	2,20	0,95	0,02	4,54	0,92	0,02	3,18
LG	0,84	0,04	2,10	0,94	0,02	3,78	0,93	0,02	3,78

Auch für die Zielgröße NTSI zeigt sich, dass die VisNIR–basierten Modelle (1,12 ≤ RPD ≤ 2,20) weniger genaue Ergebnisse liefern als die entsprechenden MIR–basierten Modelle (2,01 ≤ RPD ≤ 4,54). Dabei zeigt sich auch hier, dass die MIR–Geländespektren und die VisNIR–Laborspektren vergleichbare Schätzgenauigkeiten ermöglichen. Eine Verknüpfung beider Spektralbereiche führte für den NTSI lediglich für den Probenzustand GM zu tendenziell besseren Ergebnissen.

4.6 Einfluss von Messunsicherheiten auf die Reproduktion spektralmodellierter Gehaltswerte

Die Bewertung der Unsicherheit von reflexionsspektroskopischen Schätzmodellen erweist sich als komplex, da sich die Unsicherheit aus verschiedenen und teilweise voneinander abhängigen Fehler-Termen zusammensetzt. Modelle wie *Errors in Variables* von Faber und Kowalski (1996) oder die sogenannte *Unscrambler-Expression* aus der gleichnamigen Software der Firma CAMO (De Vries und Ter Braaker, 1995) nähern sich der Vorhersageunsicherheit in der PLS-Regression mathematisch an und finden auch vereinzelt in Studien Anwendung. Beide Modelle nehmen jedoch zur Annahme, dass die Referenzwerte in der Kalibrierung keine Messfehler enthalten, wodurch der sogenannte *Y-Fehler* in der Unsicherheitsbewertung keine Berücksichtigung findet (Faber, 2000). Dies entspricht jedoch nicht der Problematik, welche bei der Kalibration von multivariaten, spektralen Vorhersagemodellen tatsächlich vorliegt: In der Bodenanalytik wird bei der Ermittlung eines Gehaltwertes in der Regel auf eine spezifische Anzahl an Messwiederholungen zurückgegriffen. Hierdurch werden potenziell fehlerbehaftete Referenzwerte in die Modellkalibrierung einbezogen, mit eventuellen negativen Auswirkungen auf die Präzision neuer, modellierter Werte. Ebenfalls wird die Modellvalidierung anhand möglicherweise fehlerbehafteter Referenzwerte vorgenommen, was zu einer zu pessimistischen Einschätzung der Güte der spektralen Modellierung führen kann.

Je nach Aufbereitungsgrad der Probe ist deren spektrale Aufzeichnung ebenfalls mit verschiedenen Unsicherheiten behaftet, weswegen die Spektren von Einzelmessungen einer Probe (in Abhängigkeit der Eigenschaften des Spektrometers und der zu analysierenden Probe) eine bestimmte Varianz aufweisen. Diese kann wiederum zu Unsicherheiten in der Modellkalibrierung und fehlerbehafteten Schätzungen neuer Werte führen kann. Im ungünstigsten Fall können sich diese Messfehler in Kombination mit anderen Unsicherheiten in Form einer Fehlerfortpflanzung aufsummieren. Nach Andersenn und Bro (2003) gibt es vier Unsicherheitsquellen in der Modellbildung auf Basis von Infrarotspektren, welche bei der Betrachtung von Unsicherheiten der spektralen Modellierung zu berücksichtigen sind:

1) Y-Fehler: Unsicherheiten in den Referenzwerten der Laboranalytik
2) X-Fehler: Unsicherheiten in der Aufzeichnung der Spektren
3) Regressionkoeffizienten-Fehler: Unsicherheiten in der Modellkalibrierung
4) Fehler des Models (zum Beispiel Nicht-Linearitäten oder Fehler aufgrund fehlender Information)

Um den Einfluss von Messunsicherheiten auf die spektrale Modellierung von Bodengehaltswerten abzubilden, können Monte-Carlo-Simulationen wie *Bootstrapping* oder *Noise Addition Method* angewendet werden (Fernandez Pierna et al., 2003), da sie eine statistische Annäherung an die Unsicherheiten durch oftmalige Wiederholung von Beobachtungen ermöglichen. In der vorliegenden Untersuchung werden die Messunsicherheiten der Referenzwert-Bestimmung (Y-Fehler) und der Spektrenaufzeichnung (X-Fehler), sowie der Regressionskoeffizienten-Fehler auf die Reproduktion der Vorhersage der Werte mithilfe von Monte-Carlo Simulationen

dargestellt. Im Fokus steht dabei die Frage, wie groß die Variationen der Vorhersagen einzelner C_{org}-Werte [%] sind, die durch die verschiedenen Fehlerquellen verursacht werden können und welche der untersuchten Unsicherheiten für die größte Variation in der Vorhersage verantwortlich ist.

4.6.1 Auswirkung ungenauer Laborreferenzwerte auf die Vorhersagegenauigkeit

Die Messgenauigkeit (engl.: *Accuracy*) beschreibt die Nähe des im Labor bestimmten Wertes einer Probe zum theoretischen *wahren Wert*. Sie ist abhängig von den Eigenschaften der Zielgröße, der angewandten Methode und der Kalibrierung des Messinstruments. Bei der Bestimmung der C_{org}-Gehalte mittels Elementaranalyse durch trockene Verbrennung wird in der Regel eine hohe Messgenauigkeit erzielt, welche durch das Mitführen von Standards zusätzlich abgesichert wird. Unter dem Begriff Messpräzision im laboranalytischen Sinne (engl.: *Precision*) wird die Reproduzierbarkeit eines Messergebnisses bei Mehrfachmessungen desselben Probematerials verstanden. Die Präzision ist schwerer zu kontrollieren und lässt sich lediglich durch hohe Labordisziplin und strenge, laboreigene Kontrollmechanismen verbessern. In der Laboranalytik wird dieser Problematik in der Regel durch Mehrfachbestimmungen und anschließender Bildung von Mittelwerten der einzelnen Messwerte begegnet.

Zur Bestimmung der Messunsicherheit der Laboranalytik wurde der Variationskoeffizient herangezogen, welcher sich für Doppelbestimmungen aus der relativen Standardabweichung (SD_{rel}) der normierten Differenzen der beiden Messwerte einer Probe ableitet (HLUG, 2002). Für die Messwerten des gesamten Hauptdatensatzes, sowie für die Teildatensätze für die Kalibrierung und die Validierung ergeben sich hierfür folgende Variationskoeffizienten in Tabelle 17.

Tabelle 17: Messunsicherheit der C_{org}-Doppelbestimmung

Variationskoeffizienten zur Darstellung der Messunsicherheit der C_{org}-Doppelbestimmung für die Messwerte des Hauptdatensatzes sowie für die Teildatensätze der Kalibrierung und der Validierung

	Hauptdatensatz (n=199)	Kalibrierung (n = 134)	Validierung (n = 65)
VK [%]	5,91	6,53	4,44

Die Messunsicherheit der C_{org}-Doppelbestimmung liegt abhängig von der Betrachtung der Probenreihe zwischen 4,44 und 6,53 % C_{org} und damit etwas niedriger als die Ergebnisse des Ringversuches von Munzert et al. (2007), welche für C_{org} Messreihen mittels trockener Verbrennung in vier verschiedenen Laboratorien einen mittleren Variationskoeffizienten von circa 7 % C_{org} ermittelten. Ihre festgestellten Abweichungen liegen erwartungsgemäß etwas höher als die dieser Studie, da in der Studie von Munzert et al. (2007) verschiedene Laboratorien in die Ermittlung der Messpräzision einbezogen wurden, wodurch sich zusätzliche Unsicherheiten ergeben.

Um für das eigene Probenkollektiv die probenspezifische Messunsicherheit anzugeben, kann die relative Standardabweichung verwendet werden, welche sich aus dem VK (σ = VK/100) ableitet. Für ein Signifikanzniveau von 95% wird die probenspezifische Messunsicherheit gemäß der Formel in **GL. 20**:

GL. 20 $$u = \frac{2\,\sigma}{\sqrt{n}}$$

Für den Kalibrations-Datensatz beträgt die Messunsicherheit nach **GL. 20** folglich $u = 0{,}092$. Für eine exemplarische Probe mit dem Messwert C_{org} = 2,5% würde die erwartbare Messunsicherheit daher den Wert u * 2,5% = 0,23 annehmen. Der Wert und sein 95%-Vertrauensbereich

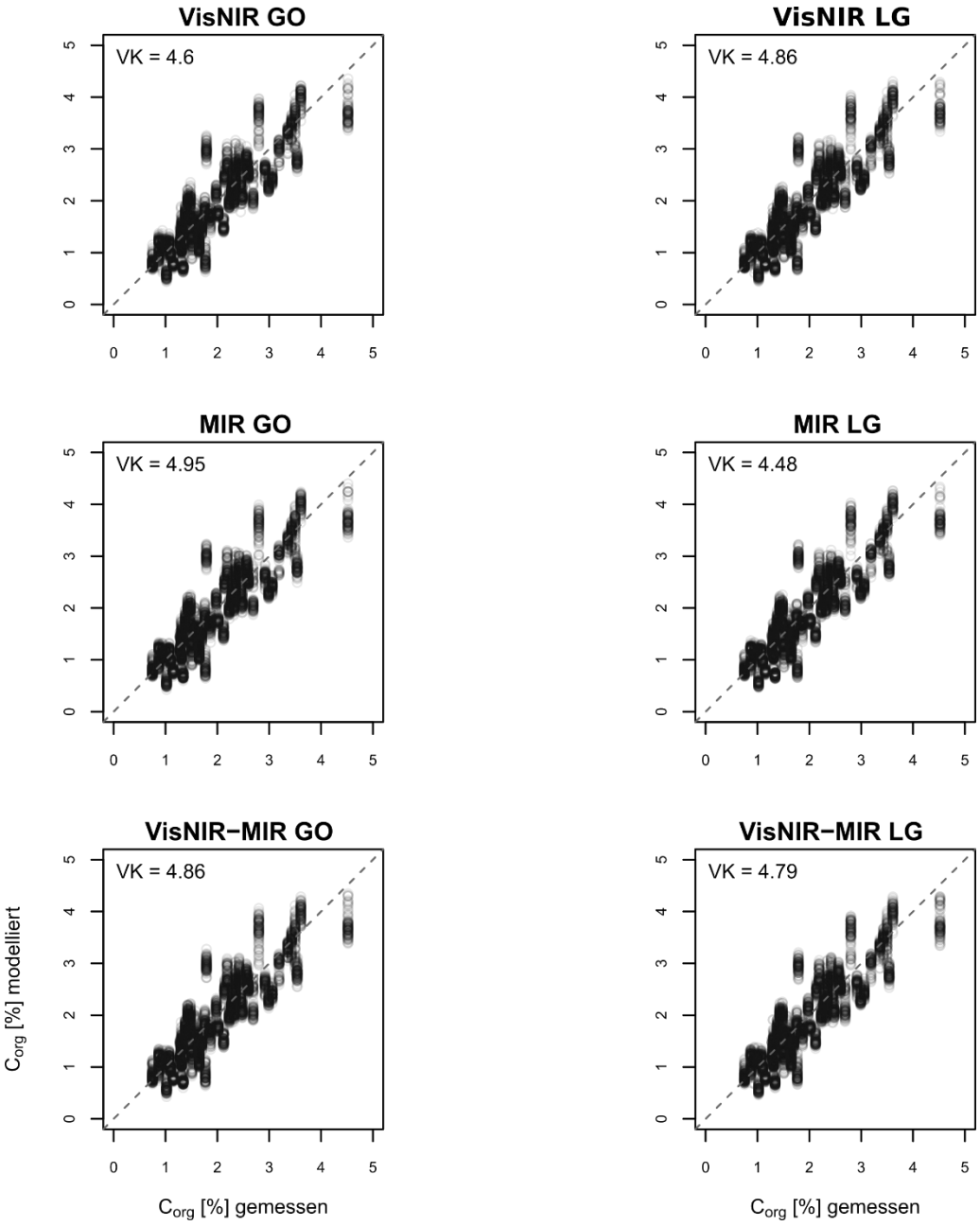
würden für diese Probe dann mit 2,5% ± 0,23 angegeben werden. Der Vertrauensbereich auf Grundlage des VK der Kalibrierungsdatenreihe VK_{Kal} = 6,53% ist Grundlage für die Durchführung der Fehlersimulation.

Unter Verwendung der 199 Proben des Hauptdatensatzes wurde anschließend der Einfluss fehlerbehafteter Laborwerte (Y-Fehler) auf die Varianz der modellierten C_{org}-Werte untersucht. Für sechs spektrale Datensätze (VisNIR, MIR und VisNIR-MIR, jeweils Probenzustand GO und LG) wurden hierfür je 1000 PLS-Regressionen mit künstlichen, randomisierten Fehlern in den Referenzwerten berechnet, wobei die bereits vorgestellte Einteilung in Kalibrierungs- und Validierungsproben beibehalten wurde **(Kapitel 3.3.2)**. Die Spannbreite der simulierten Messabweichungen orientierte sich an der Verteilungsfunktion der Messunsicherheit der laboranalytisch ermittelten C_{org}-Doppelbestimmung der 134 Proben des Kalibrationsdatensatzes. Die simulierten Abweichungen wurden unter der Annahme erzeugt, dass der Fehler mittenzentriert und Gaußverteilt ist.

Das Ergebnis dieser Simulation zeigt, dass sich Messunsicherheiten mit der zu erwartenden Spannbreite durchaus als Fehler in der Schätzung neuer Werte manifestieren und teilweise zu erheblichen Abweichungen führen können **(**Abbildung 34**)**. Die Betrachtung des Medians aller VK_i zeigt jedoch, dass der Laborfehler (VK_{Kal} = 6,53%) in den Vorhersagen nicht im ganzen Umfang widergespiegelt wird. Im Median weisen alle Modelle einen VK von ≤ 4,95% auf. Auch scheint die Empfindlichkeit der Vorhersagen unabhängig vom betrachteten Spektralbereich oder der Probenaufbereitungsstufe zu sein, da überall ähnliche Variationen vorgefunden wurden. Diese Beobachtungen steht im Einklang mit den Ergebnissen von DiFoggio (1995), wonach die multivariate PLS-Regressionsmodelle auch markante Messfehler in den Referenzwerten der Kalibrierung ausmitteln, sofern die Fehler der Proben mit hohem *Leverage* nicht zu groß sind und die Probenanzahl in der Kalibrierung eine ausreichende Größe besitzt.

Abbildung 34:Einfluss von Messunsicherheiten der Referenzanalytik auf die Präzision der C_{org}-Gehaltsmodellierung

Streudiagramme spektral vorhergesagter C_{org}-Gehalte nach Monte-Carlo-Simulation mit künstlichen Messunsicherheiten in den Referenzwerten der Kalibration (Y-Fehler) für die Spektren VisNIR, MIR und deren Kombiantion VisNIR-MIR, vergleichend für die Probenzustände GO und LG. Die simulierten Fehler folgten der normalverteilten und mittenzentrierten Verteilungsfunktion der empirisch festgestellten Messunsicherheit aus der C_{org}-Doppelbestimmung des Kalibrationsdatensatzes. Die angegebenen Variationskoeffizenten (VK) beschreiben jeweils die Mediane der VK der Vorhersagen aller 1000 Simulationsdurchläufe. Zur besseren Übersichtlichkeit sind nur 100 zufällig ausgewählte Simulationsergebnisse abgebildet.



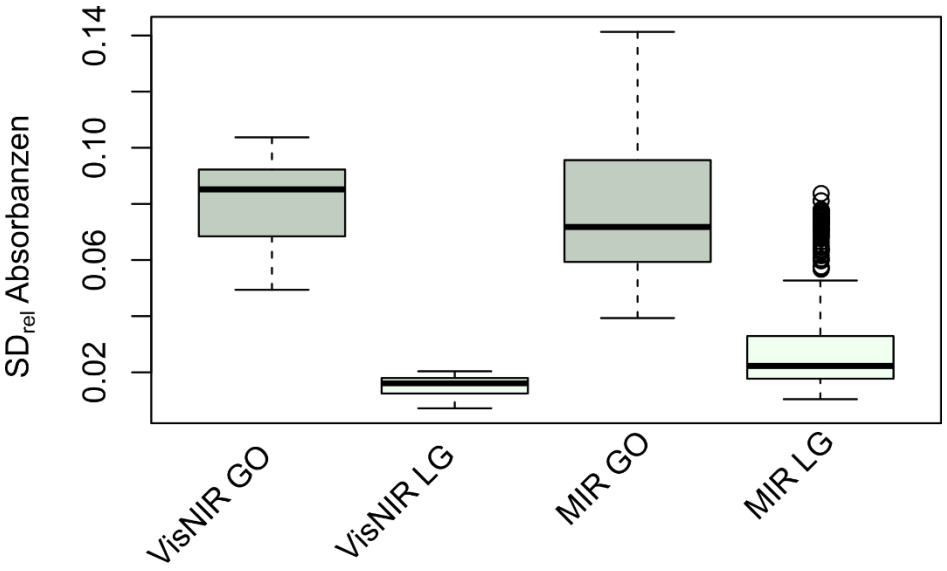
Quelle: Eigene Darstellung

4.6.2 Einfluss der Messabweichungen bei der Spektrenaufzeichnung auf die Vorhersage

Wie bereits in **Kapitel 4.5.1** ausgeführt, besitzen die Datensätze der *in situ* aufgezeichneten Spektren im Vergleich zu den Labor-Spektren eine größere Gesamtvarianz. Als Grund dafür seien hier nochmals die variablen Bodenwassergehalte und andere Umwelteinflüsse genannt, welche sich auf das Absorptionsverhalten der untersuchten Bodenproben auswirken. Eine erhöhte Varianz der *in situ* Spektren ist aber auch zwischen den einzelnen Messungen der Messwiederholungen einer einzigen Probe wiederzufinden. Ursächlich hierfür ist die höhere Heterogenität des weniger stark aufbereiteten Probematerials im Gelände. Ungleichmäßige Stoffverteilungen innerhalb des nicht-homogenisierten Probenmaterials führen natürlicherweise zu einer erhöhten Varianz der Bodeneigenschaften und folglich auch der spektralen Information. Zudem verursachen Körnungen die Bildung von Mikroschatten und Streueffekte, welche sich variabel auf die Messung der spektralen Information auswirken können. Auch ist die Beibehaltung einer konstanten Messgeometrie durch das Operieren im Feld im Vergleich zu den Bedingungen im Labor erschwert. Aus diesen Gründen ist die mittlere, relative Standardabweichung der spektralen Variablen zwischen den Einzelmessungen einer Probe in den Feldspektren gegenüber den Laborspektren um ein Vielfaches erhöht, was in Abbildung 35 deutlich hervortritt. Gleichzeitig verdeutlicht Abbildung 35, dass insbesondere die VisNIR Spektrenaufzeichnung des *ASD Fieldspec 4* unter Laborbedingungen an gemahlenem Probematerial eine sehr hohe Reproduzierbarkeit besitzt, welche jene des *Agilent Handheld FTIR 4300* übertrifft. Diese Beobachtung kann mit der weitaus geringeren Anzahl an Absorptions-banden und der geringeren spektralen Information des VisNIR Spektralbereiches gegenüber dem MIR begründet werden (vergl. **Kapitel 4.5.1**).

Abbildung 35: Veranschaulichung der mittleren, relativen Standardabweichung von spektralen Einzelmessungen ausgewählter Messkombinationen

Boxplots zur Veranschaulichung der mittleren, relativen Standardabweichung der Absorbanzwerte aller spektralen Variablen der Einzelmessung von 199 Proben des Hauptdatensatzes für Spektren des nahen Infrarots (VisNIR) und des mittleren Infrarots (MIR), gemessen *in situ* an freigelegten Oberflächen (GO) und nach Mahlen des Probematerials und unter standardisierten Bedinungen im Labor (LG)



Quelle: Eigene Darstellung

Mithilfe eines *Bootstrapping*-Algorithmus wurde der Einfluss der spektralen Variation (X-Fehler) auf die Vorhersage untersucht. Hierfür wurden aus den Messwiederholungen aller spektralen Mehrfachbestimmungen zufällig eine Einzelmessung gezogen und je nach Proben-

zugehörigkeit den Kalibrierungs- oder Validierungsdatenreihen zugeordnet. Auch hier wurde die bereits vorgestellte Einteilung in Kalibrierungs- und Validierungsprobenreihen beibehalten. Durch die zufällige Auswahl der Einzelmessungen entstehen in jedem Durchlauf neukombinierte Datensätze an Einzelmessungen für die Kalibration des Modells und die Schätzung neuer Werte in der Validierung. Für jeden spektralen Datensatz wurden auf diese Weise 1000 PLSR-Durchläufe durchgeführt. Anschließend wurden wie auch zuvor die Mediane der probenspezifischen VK bestimmt **(**Tabelle 18**)**.

Tabelle 18: Mediane der probespezifischen Variationskoeffizienten für X-Fehler

Mediane der probespezifischen Variationskoeffizienten aller 1000 Bootstrap-PLSR Durchläufe unter Verwendung nicht gemittelter Einzelmessungen in der Kalibration und der Validierung

Messbedingung	Spektralbereich	VK
In situ (GO)	VisNIR	12,29
	MIR	11,87
	VisNIR-MIR	13,93
Labormessung (LG)	VisNIR	7,50
	MIR	5,82
	VisNIR-MIR	5,19

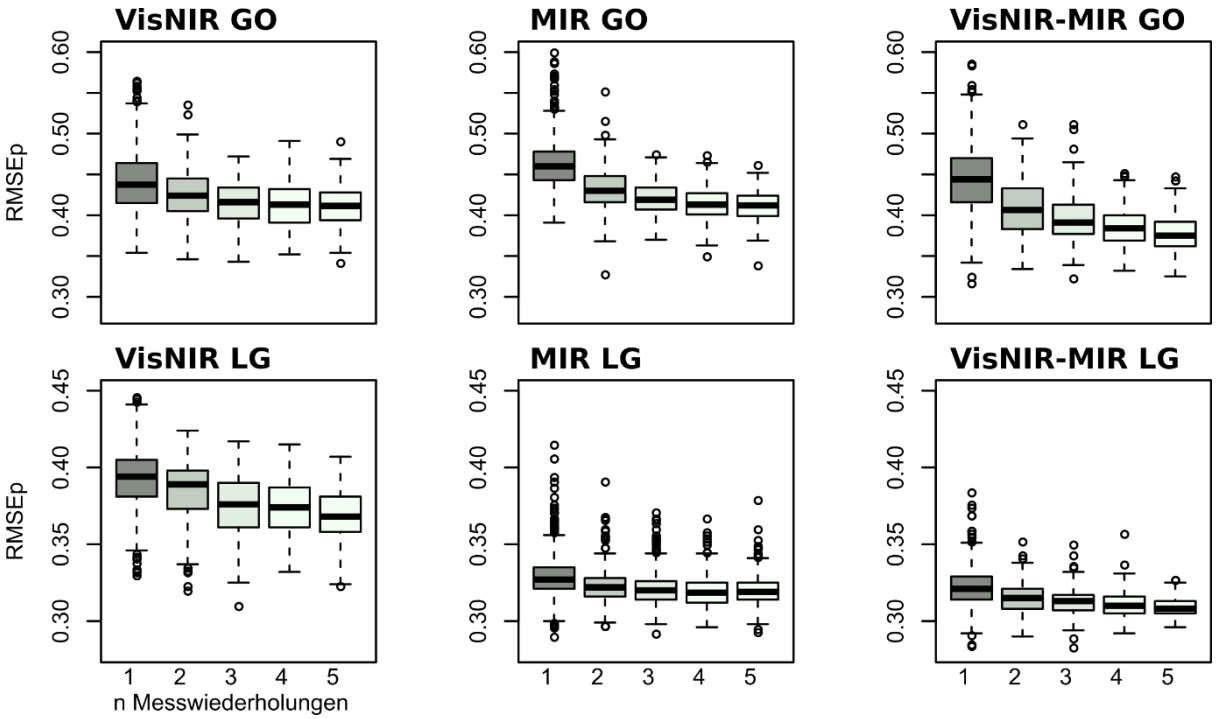
Vor dem Hintergrund der geringeren Gesamtvarianz fallen die VK der Vorhersagen der im Labor gewonnenen Spektren im Vergleich zu den VK der *in situ*-Messungen deutlich niedriger aus. Sie liegen im Bereich zwischen 5,19% (VisNIR-MIR LG) und 7,5% (VisNIR LG) und damit etwa 2,5- bis 1,5fach niedriger als die VK der *in situ*-Spektren. Obwohl die MIR-Messungen an den LG-Proben im Vergleich zu den VisNIR-Spektren eine geringere Reproduzierbarkeit im Sinne einer höheren Varianz der Einzelmessungen aufzeigten, resultierte das *Bootstrapping* in einem niedrigeren VK für den MIR-LG-Datensatz. Dies könnte auf eine robustere Kalibration, beispielsweise aufgrund des höheren Informationsgehalts nicht-korrelierter Absorptionsbanden dieses Spektralbereichs zurückzuführen sein. Der besonders hohe VK für die kombinierten Feldspektren kann durch die hohe Anzahl an Kombinationsmöglichkeiten (mit mindestens 5^2 Variationsmöglichkeiten je Probe) beider Spektraldatensätze begründet werden.

Abbildung 36 zeigt die Abnahme des RMSE in Abhängigkeit der Anzahl an gemittelten spektralen Messwiederholungen im *Bootstrapping*. Es wird deutlich, dass sich sowohl der Modellfehler als auch seine Streuung bei jeder zusätzlichen Hinzunahme an berücksichtigten Spektren verkleinern. Sie liegen somit im Bereich der ermittelten Messunsicherheit der C_{org}-Bestimmung mittels trockener Verbrennung. Um den durch spektrale Variation verursachten Vorhersagefehler kontrollieren zu können, sind folglich mehrere Messwiederholungen notwendig. Hier offeriert sich die einfache und schnelle Akquise eines Spektrums als besonders vorteilhaft, da der alleinige Messvorgang mithilfe eines Spektrometers nur wenig Zeit in Anspruch nimmt, siehe hierzu auch das **Kapitel 2.8** in der Literaturstudie.

Es lässt sich ferner feststellen, dass Unsicherheiten in den Spektren größere Fehler in der Vorhersage neuer Werte verursachen als fehlerhafte Referenzwerte in der Kalibration. Hier liegt der VK_{val} der VisNIR-Laborspektren um 54,3% höher, für die MIR-Spektren um 29,9% und für die kombinierten Spektren um 8% höher als in den Ergebnissen der Y-Fehler-Simulation. Für die Feldspektren fallen die Unterschiede markanter aus. Hier steigt der VK um 167,1% (VisNIR), 139,7% (MIR) und 186,6%. (VisNIR-MIR) gegenüber der Y-Fehler-Simulation an.

Abbildung 36: RMSE der Modellvalidierung in Abhängigkeit der Anzahl eingebrachter Messwiederholungen

Boxplots zur Veranschaulichung der Variation der RMSE der Modellvalidierung in Abhängigkeit von der Anzahl der eingebrachten Messwiederholungen für die spektralen Datensätze VisNIR, MIR und deren Kombination VisNIR-MIR. In der oberen Zeile sind die Ergebnisse des Bootstrapping für die in situ-Spektren (GO) und in der zweiten Zeile jene der Labormessungen (LG) dargestellt



Quelle: Eigene Darstellung

4.6.3 Vorhersageunsicherheit auf Grundlage des Fehlers des statistischen Modells

Der *Bagging*-Ansatz zur Auswertung des Hauptdatensatzes (**Kapitel 4.5**) wurde herangezogen, um den Einfluss des Kalibrierungsmodells auf die Vorhersagefehler unter Verwendung der gemittelten Spektren und gemittelten Labormesswerte zu untersuchen. Hierfür wurde die Annahme getroffen, dass die Messunsicherheiten in den laboranalytischen Referenzwerten und die spektralen Messungen durch Mittelwertbildung aller vorhandenen Messwiederholungen auf ein Minimum reduziert wurden. Es wurden aus den 134 Proben des Kalibrationssets in jedem Durchlauf 100 zufällige Proben gezogen, anhand derer eine Modellkalibrierung erfolgte. Dies wurde für jeden Datensatz 100-fach wiederholt. Demzufolge lagen den Schätzwerten der einzelnen Validierungsdurchläufe verschiedene Kombinationen des Kalibrationssets zugrunde. Die hierdurch abgebildete Unsicherheit in der Vorhersage resultiert folglich aus der Erstellung des Modells (Abbildung 37).

Die Gegenüberstellung der ermittelten VK-Mediane in Tabelle 19 verdeutlicht, dass die Fehler, welche aus der Auswahl des Kalibrierungsmodells resultiert, sowohl den Y-Fehler als auch den X-Fehler übertreffen. Lediglich der VK der VisNIR-MIR-Spektren der GO-Messungen für den X-Fehler übersteigt die VK des Modellkalibrierungsfehlers. Besonders interessant ist die Feststellung, dass auch hier der Probenaufbereitungsgrad (LG > GO) und der Informationsgehalt der Spektren (VisNIR-MIR > MIR > VisNIR) zur Stabilisierung der Abweichungen beitragen. Es muss jedoch einschränkend vermerkt werden, dass die getroffene Annahme, die Y-Fehler und X-Fehler gingen durch die Verwendung der gemittelten Messwiederholungen gegen 0, nicht der

Realität entspricht. Aus diesem Grund muss hier von einer Fehlerfortpflanzung ausgegangen werden. Dennoch verdeutlicht die Simulation die Bedeutung der Auswahl der Proben für die Kalibrierung des spektralen Modells. Es lässt sich zusammenfassen, dass der Y-Fehler in der vorgenommenen Untersuchung den kleinesten Einfluss auf die Variation der Schätzwerte einnimmt. Dennoch muss auch diese Fehlerquelle kontrolliert werden, da Proben mit hohem Leverage einen überproportianalen Einfluss auf die Modellbildung und potenzielle Kalibrationsfehler nehmen und zu Fehlern mit Ausreißer-Charakter in der Vorhersage neuer Werte führen können (DiFoggio, 1995).

Tabelle 19: Gegenüberstellung der Mediane der Variationskoeffizienten

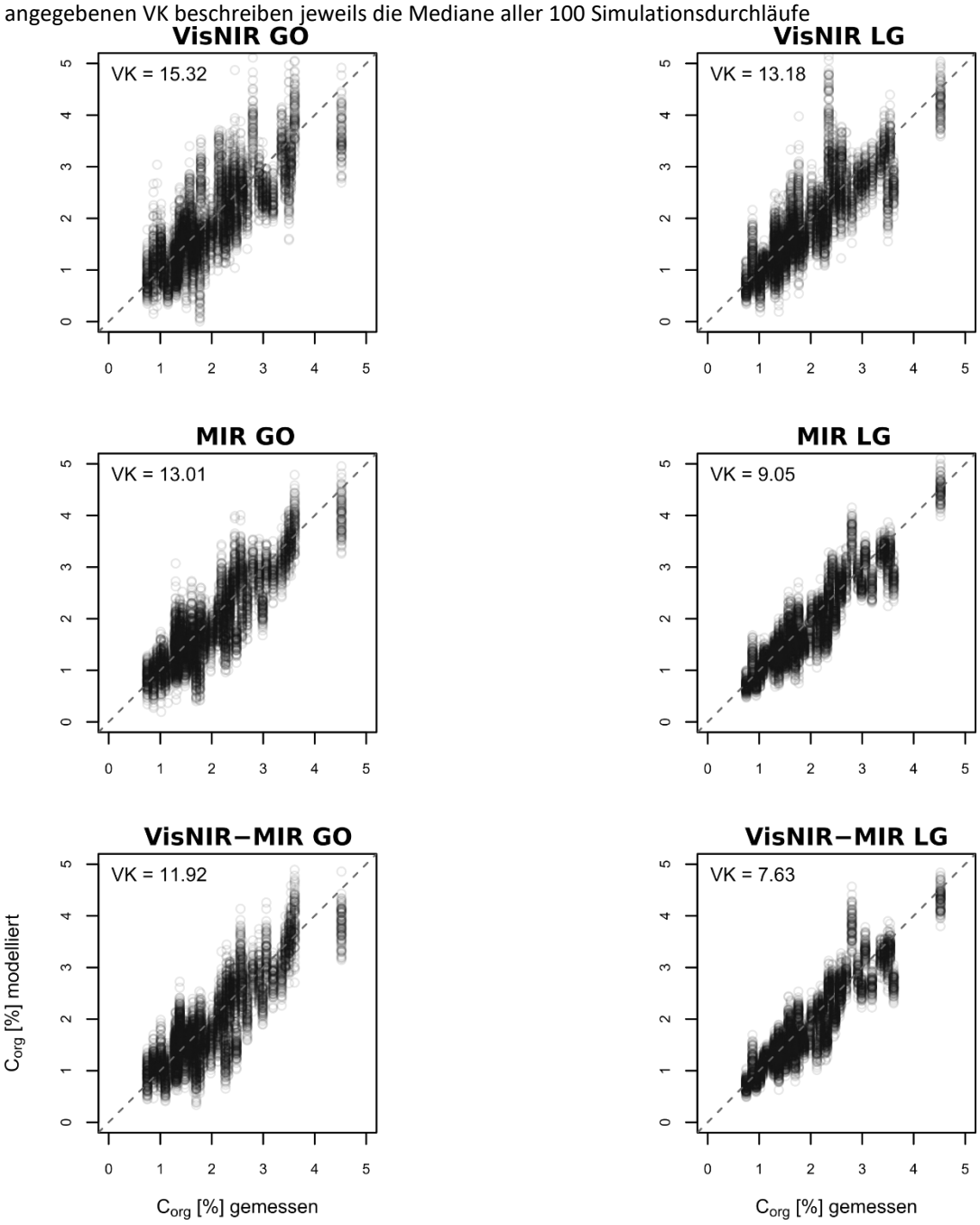
Gegenüberstellung der Mediane der mittels Monte Carlo Simulation ermittelten Variationskoeffizienten für die drei vorgestellten Unsicherheitsquellen

Messbedingung	Spektralbereich	Labor-unsicherheit	Spektrale Variation	Modell-kalibrierung
In situ (GO)	VisNIR	4,60	12,29	15,32
	MIR	4,95	11,87	13,01
	VisNIR-MIR	4,86	14,00	11,92
Labormessung (LG)	VisNIR	4,86	7,50	13,18
	MIR	4,48	5,82	9,05
	VisNIR-MIR	4,79	5,19	7,63

Mehrfachbestimmungen sind mit den konventionellen Labormethoden allerdings wegen der intensiven Probenaufbereitung vergleichsweise aufwendig und kostenintensiv. Hierbei kann eine Residuenanalyse einer Leave One Out-Kreuzvalidierung eines Modells hilfreich sein, da sich hier bereits einzelne Messfehler oder Ausreißer der Laboranalytik in der Regel durch hohe Abweichungen in der Schätzung abbilden. Die spektrale Variation (X-Fehler) erweist sich als Fehlerquelle, welche einen größeren Einfluss als der Laborfehler auf die entsprechenden Schätzwerte nimmt. Diese potenziellen Abweichungen sind aber durch die kostengünstigen und schnell durchführbaren Messwiederholungen ohne nennenswerten Mehraufwand zu kontrollieren.

Abbildung 37: Einfluss von Unsicherheiten auf Grundlage des statistischen Modells auf die Präzision der C_{org}-Gehaltsmodellierung

Streudiagramme spektral vorhergesagter C_{org}- Gehalte nach Bagging-PLS zur Darstellung des Einflusses potenzieller Unsicherheiten auf Grundlage des statistischen Modells (Auswahl der Kalibration) für die Datensätze VisNIR, MIR und deren Kombiantion VisNIR-MIR, vergleichend für die Probenzustände GO und LG. Die angegebenen VK beschreiben jeweils die Mediane aller 100 Simulationsdurchläufe



Quelle: Eigene Darstellung

4.7 Spektroskopische Modellierung der C_{org} Gehalte auf der Feldskala

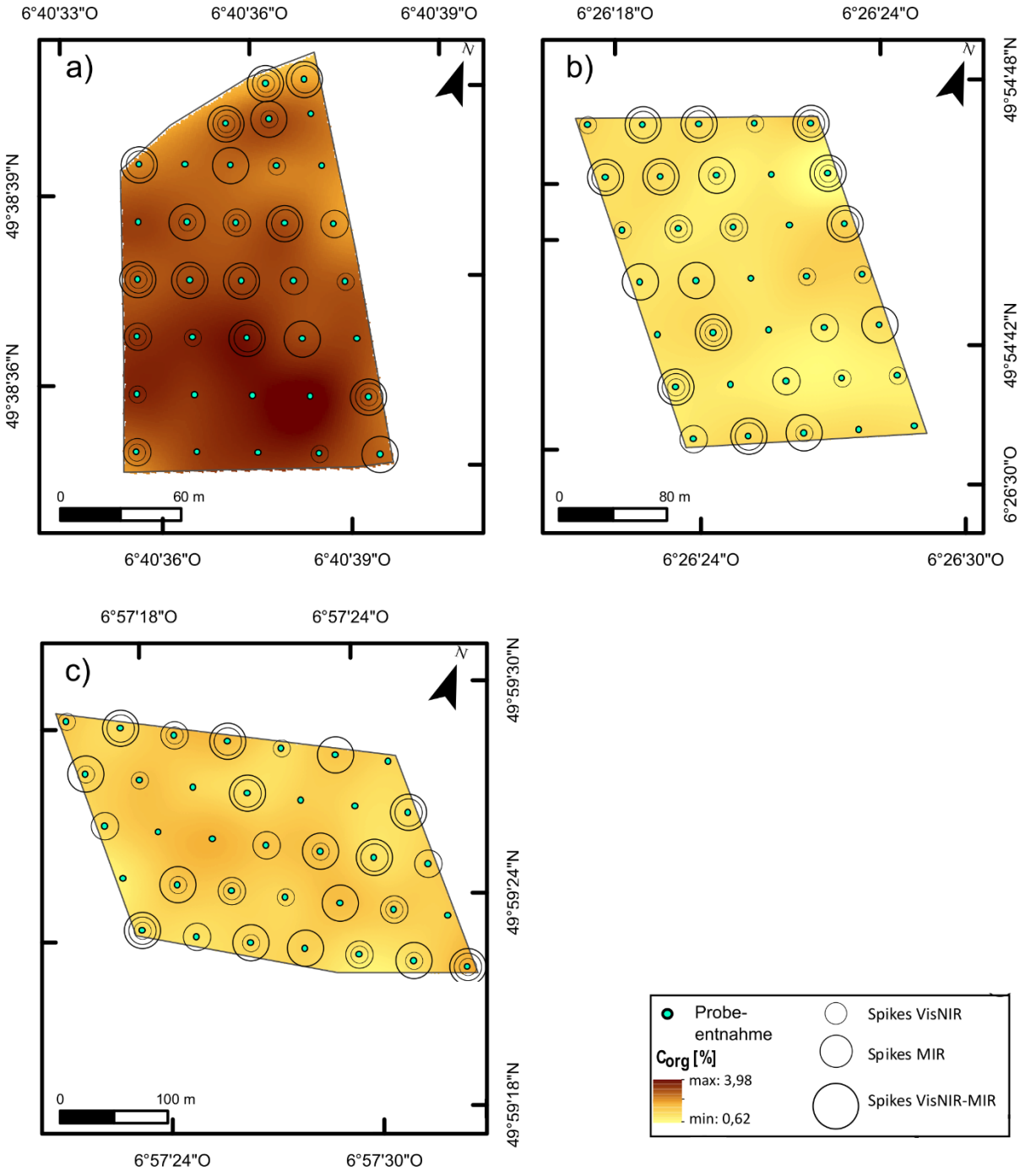
Die hier vorgestellte Feldstudie wurde erhoben, um der Frage nachzugehen, inwiefern die bodenspektroskopischen Methoden ebenfalls geeignet sind, um die Heterogenität im C_{org}-Stoffbestand einzelner ackerbaulicher Nutzflächen abzubilden. Während die bisherigen Ergebnisse eher die generelle Anwendbarkeit und Genauigkeit der Bodenspektroskopie auf der Basis eines regional-skaligen Datensatzes untersuchte, ist der Ansatz der Betrachtung auf der Feldskala insbesondere für das Monitoring der OBS-Dynamik auf Dauerversuchsflächen oder der Anwendung im Bereich des *Precision Farmings* von besonderem Interesse. Mithilfe des Datensatzes dieser Feldstudie sollte auch geprüft werden, ob sich die Spektren der in den vorgestellten Untersuchungsgebieten gewonnen Proben als Spektralbibliothek eignen, um robuste Kalibrierungen mit guten Gehaltsschätzungen für die einzelnen Untersuchungsflächen hervorzubringen. Denn vorhergehende Studien mit ähnlichem Fokus zeigen, dass die Anwendung von externen Kalibrationen aus einer Spektralbibliothek zwar häufig eine gute Präzision in der Validierung hervorbringt, diese aber zugleich auch mit einem systematischen Offset von der 1:1 Linie (*Bias*) belastet sein kann (Brown, 2007, Guerrero et al., 20114, Wetterlind et al., 2010). Hingegen konnte in anderen Studien bereits durch das Hinzufügen weniger Spektren (*Spiking*) der zu untersuchenden Fläche in die Kalibrierung eine deutliche Verbesserung in der Gehaltsschätzung erzielt werden, diese war vor allem bedingt durch eine Verkleinerung des Bias (Gogé et al. 2014; Guerrero et al., 2016; Jiang et al., 2017; Lobsey et al. 2017, Seidel et al. 2019).

Für die Durchführung der Feldstudie wurden drei ackerbauliche Nutzflächen auf drei unterschiedlichen geologischen Ausgangssubstraten (Devonische Tonschiefer, Rotliegend, Lias Sandstein) ausgewählt und engmaschig beprobt (Abbildung 38). Die Ergebnisse der laboranalytischen C_{org}-Bestimmung der Untersuchungsflächen zeigen, dass die C_{org}-Gehalte der drei ausgewählten Nutzflächen sich sowohl bezüglich ihres mittleren Gehalts an C_{org} als auch in den festgestellten Wertespannbreiten voneinander unterscheiden. Die Unterschiede der gemessenen Konzentrationen zwischen allen drei Untersuchungsflächen sind signifikant (U-Test: $p < 0,05$). Während der Mittelwert der C_{org}-Gehalte im Oberbodenhorizont des untersuchten Feldes im Untersuchungsgebiet Devon 3,08 % beträgt, liegen die entsprechenden Gehalte der Felder im Rotliegend im Mittel bei 1,61 % und am niedrigsten im Feld des Gebiets Lias bei 1,30 % C_{org}. Die Streuung der Gehalte fällt im Vergleich zum Probenkollektiv des Hauptdatensatzes niedriger aus, was jedoch aufgrund der kleineren Stichprobenanzahl und der Betrachtungsskala zu erwarten gewesen ist. Die höchste Standardabweichung ist in den Oberböden des untersuchten Feldes im Devon zu finden und beträgt 0,38 %. Auf der Untersuchungsfläche im Rotliegend liegt die Standardabweichung bei 0,25 % und im Lias bei lediglich 0,20 %. Eine Untersuchung der Werteverteilung der einzelnen Flächen mittels Shapiro-Wilk Test zeigt, dass Normalverteilungen für die gemessenen C_{org}-Gehalte der drei Untersuchungsflächen vorliegen.

Die Gegenüberstellung der Feldproben mit den Probenreihen des Hauptdatensatzes zeigt zudem, dass die Kohlenstoffgehalte der untersuchten Felder im Lias und im Rotliegend sich ebenfalls signifikant von den Gehalten der zugehörigen regionalen Probenreihen des Hauptdatensatzes unterscheiden (U-Test, $p < 0,05$). Lediglich die Werte des Feldes im Devon unterscheiden sich nicht von denen der Devon-Böden des Hauptdatensatzes. Die Ergebnisse der Laboranalytik belegen, dass für die Untersuchung der Eignung der Feldspektroskopie zur Erfassung der Heterogenität des Stoffbestandes auf der Feldskala drei Untersuchungsflächen ausgewählt wurden, die sich in der Charakteristik ihres C_{org}-Stoffbestandes grundsätzlich voneinander unterscheiden (Abbildung 39).

Abbildung 38: Kartographische Darstellung der Untersuchungsflächen der Feldstudie

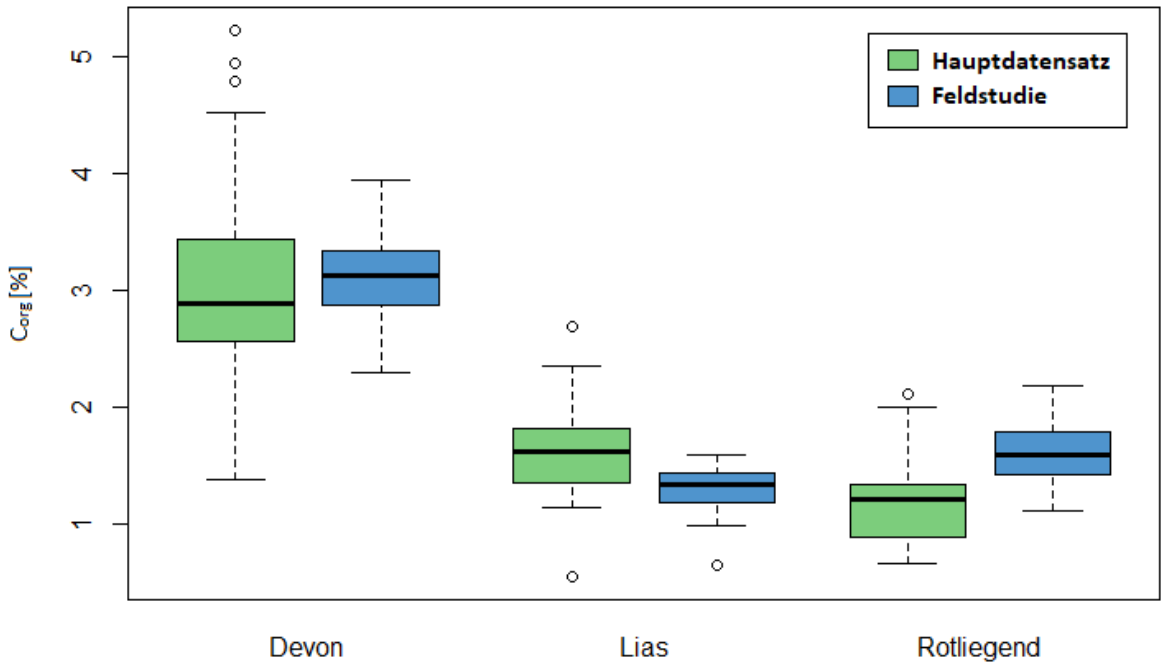
Untersuchungsflächen im (a) Devon, (b) Lias und (c) Rotliegend mit Spline-interpolierten Werten der C_{org}-Labormesswerte und Kennzeichnung der für den Spiking-Ansatz ausgewählten Proben. Die Probenauswahl erfolgte mit dem Kennard-Stone Algorithmus und ist für jeden spektralen Datensatz eines Feldes angepasst



Quelle: Eigene Darstellung

Abbildung 39: Vergleich der C_{org}-Verteilung [%] in Feldstudie und Hauptdatensatz

Boxplots zur Veranschaulichung der Werteverteilung der laboranalytischen C_{org}-Bestimmung der einzelnen Untersuchungsflächen im Devon, Lias und Rotliegend (Feldproben; blau) in Gegenüberstellung zu den Verteilungen der C_{org}-Laborwerte aller Proben des jeweiligen geologischen Teilgebietes (Hauptdatensatz; grün)



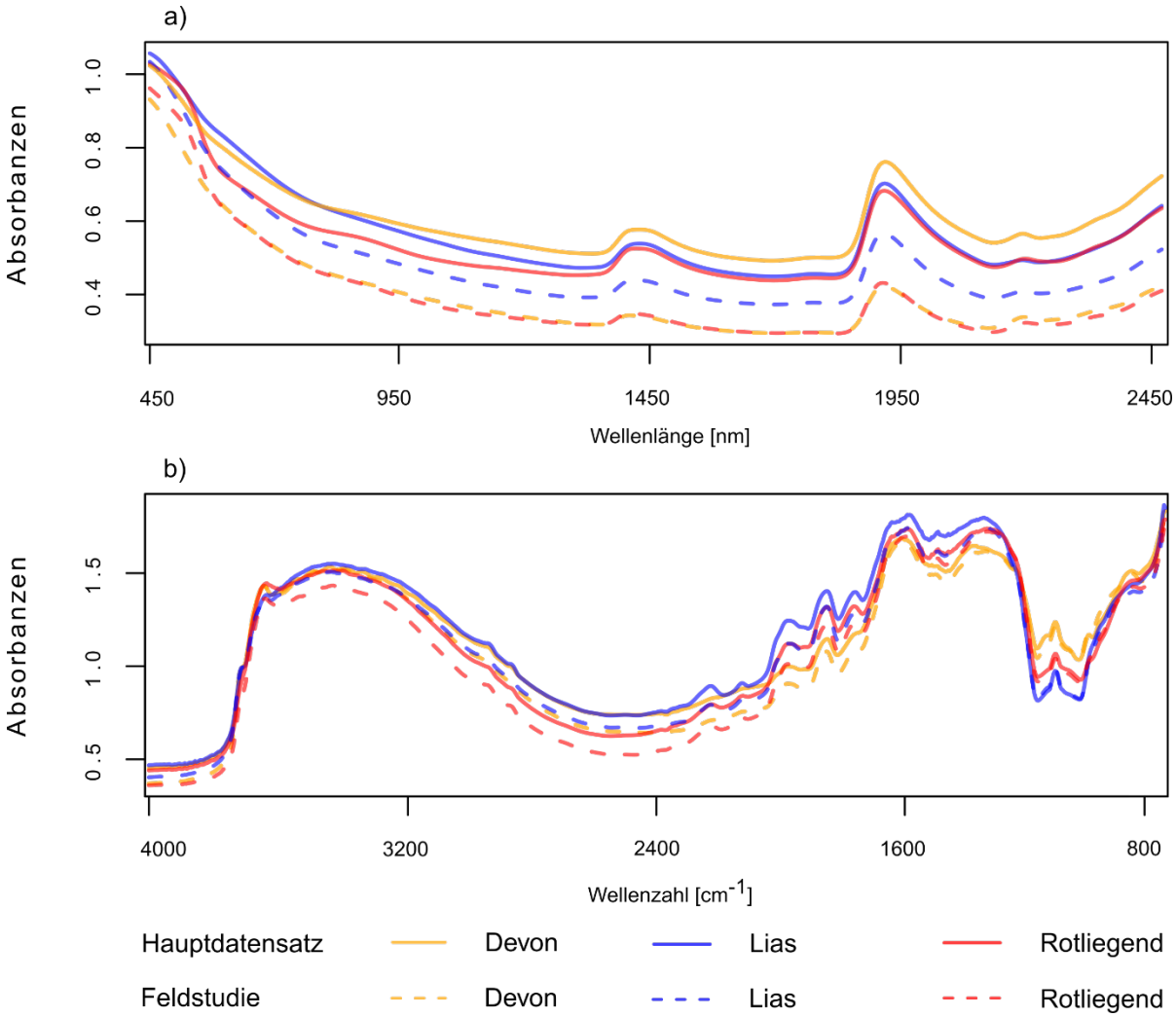
Quelle: Eigene Darstellung

Bei der Betrachtung der aufgezeichneten Spektren sind ebenfalls Unterschiede zwischen den Spektren des Hauptdatensatzes und denen der Feldstudie festzustellen. In Abbildung 40 sind die Mittelwert-Spektren (GO) der jeweiligen Probenreihen dargestellt. Es ist zu erkennen, dass sich insbesondere die VisNIR-Spektren der untersuchten Felder von den Spektren des Probenkollektivs des Hauptdatensatzes unterscheiden. Die Spektren der Feldstudie zeigen eine deutlich geringere Gesamtabsorption. Dies kann auf die unterschiedlichen Bodenfeuchteverhältnisse infolge unterschiedlicher Witterungsverhältnisse während den Feldkampagnen zur Gewinnung des Hauptdatensatzes und der Kampagne zur Gewinnung der Spektren der Feldstudie zurückzuführen sein. Die niedrigeren Absorptionswerte der Feldproben sind folglich Ausdruck geringerer Wassergehalte in den untersuchten Böden der Feldstudie. Hierfür sprechen auch die deutlich schwächer ausgeprägten Wasserabsorptionsbanden bei 1400 nm und 1900 nm in den Spektren des Feldversuches.

Die augenscheinlich geringer ausfallenden Unterschiede zwischen den MIR-Spektren des Hauptdatensatzes und jenen des Feldexperiments können hingegen darauf zurückzuführen sein, dass die Messungen in den Kampagnen zur Gewinnung des Hauptdatensatzes an Bodenproben durchgeführt wurden, deren Wassergehalt durch vorherige Lufttrocknung teilweise deutlich verringert war **(Kapitel 3.3.2**). Dies ist auch bei der Betrachtung der ersten beiden Hauptkomponenten (HK) der Spektren festzustellen **(**Abbildung 41**)**. Hier trennen sich die Scores der VisNIR-Spektren der Felder von jenen des Hauptprobenkollektivs bereits entlang der ersten HK, während sie in den *Biplots* der anderen beiden spektralen Datensätze (MIR und VisNIR-MIR) weniger isoliert positioniert sind und sich zum Großteil überlappen.

Abbildung 40: VisNIR- und MIR-Feldspektren der Feldstudie und des Hauptdatensatzes

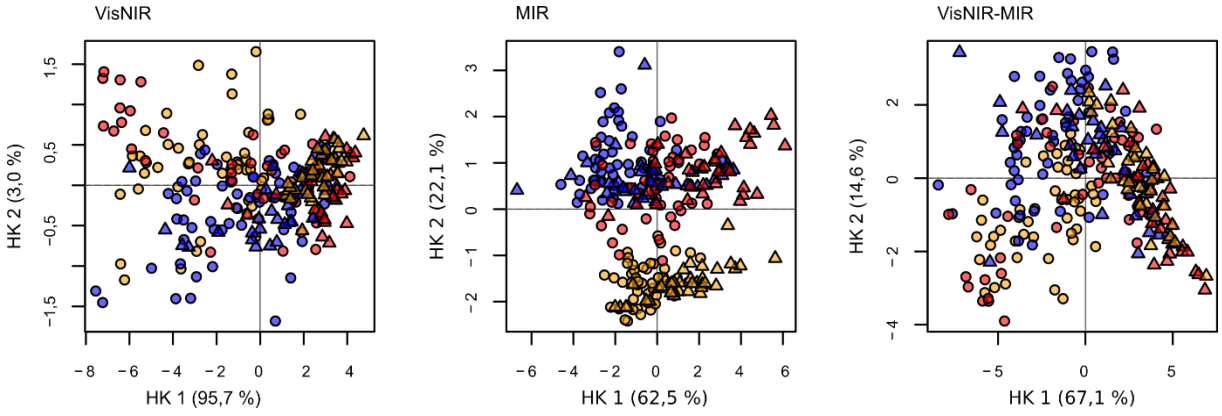
Gegenüberstellung der mittleren VisNIR- (a) und MIR-Feldspektren (b) (GO) des Hauptdatensatzes (durchgezogene Linien) und der Feldspektren der untersuchten Ackerflächen (gestrichelte Linien).



Quelle: Eigene Darstellung

Abbildung 41: PCA Streudiagramme der ersten beiden HK der Spektren der Feldstudie

Darstellung der ersten beiden Hauptkomponenten der in der Feldstudie betrachteten spektralen Datensätze (VisNIR, MIR, VisNIR-MIR). Die Punktsymbole stellen die Scores des Hauptdatensatzes dar, die Dreiecke jene der Spektren der Feldstudie. Die Farbzuordnung entspricht jener der spektralen Ganglinien in Abbildung 40.



Quelle: Eigene Darstellung

Die Modellierung der Zielspektren der untersuchten Felder erfolgte mittels PLS-Regressionen anhand verschiedener Kalibrationsstrategien. Zunächst wurden die Zielspektren mit einer globalen PLSR-Kalibration (im Folgenden: glK) anhand aller Proben des Hauptdatensatzes und mit einem regionalen Ansatz (regK), in welchem lediglich die Spektren des Hauptdatensatzes des jeweiligen geologischen Ausgangssubstrates verwendet wurden, modelliert. Die Validierung erfolgte anhand 20 Proben, welche nach Kennard-Stone Selektion von 15 Proben übrigblieben (**Kap. 3.3.2**).

Die Ergebnisse der Gehaltsmodellierungen in Tabelle 20 erlauben zunächst keine allgemeinen Aussagen darüber, ob die glK oder die regK die höhere Genauigkeit auf der Feldebene hervorbringt. Für die Proben der Untersuchungsfläche im Lias weist die glK den niedrigeren RMSE und den geringeren Bias auf. Dies gilt sowohl für die VisNIR-Spektren, als auch für die MIR-Spektren und den kombinierten Datensatz (VisNIR-MIR). Für die Proben der Devon-Untersuchungsfläche wird hingegen ein gegenteiliges Ergebnis erzielt. Hier sind die glK-Vorhersagen mit einem sehr starken Bias belastet. Der $RMSE_{glK}$ unter Verwendung der VisNIR-Spektren besitzt gegenüber der regK einen dreifach höheren Wert ($RMSE_{glK}$ = 1,08 gegenüber $RMSE_{regK}$ = 0,36). Dieser große Fehler resultiert aus dem hohen Bias, das in etwa der Größe des $RMSE_{glK}$ entspricht. Die Bestimmung der C_{org}-Gehalte der Devon-Proben unter Verwendung der VisNIR-Spektren verlief folglich nicht erfolgreich. Der vergleichsweise große Fehler könnte auf die spektrale Differenz zwischen den Spektren der Untersuchungsfläche und jenen des Hauptdatensatzes zurückzuführen sein, welche für die Spektren der Untersuchungsfläche im Devon am größten ausgeprägt ist und in den Ganglinien und in den Biplots der VisNIR-Spektren in Abbildung 41 deutlich hervortritt. Die systematische Unterschätzung der Devon-Werte aller glK war in den regK nicht zu beobachten. Die regK zeigen mit Ausnahme der VisNIR-Spektren eine sehr gute Genauigkeit in der Vorhersage und einem Bias von lediglich -0,03 % C_{org}. und -0,09 % C_{org}.

Tabelle 20: Gütemaße Validierung der spektroskopischen Schätzmodelle für drei Untersuchungsflächen

Ergebnisse der unabhängigen Validierung (n=20) spektraler Modelle zur C_{org}-Gehaltsschätzung [%] unter Verwendung von Feldspektren, gewonnen auf lokal-skaligen Untersuchungflächen. Die Kalibrierungen erfolgten nach globalen (glK) und regionalen (regK) Ansätzen, basierend auf den Spektren des Hauptdatensatzes

	Devon			**Lias**			**Rotliegend**		
	VisNIR	MIR	VisNIR-MIR	VisNIR	MIR	VisNIR-MIR	VisNIR	MIR	VisNIR-MIR
R^2_{glK}	0,32	0,44	0,58	0,07	0,02	0,21	0,12	0,14	0,19
$Bias_{glK}$	-1,02	-0,26	-0,28	0,15	0,16	0,06	-0,20	-0,29	-0,19
$RMSE_{glK}$	1,08	0,37	0,38	0,32	0,30	0,19	0,38	0,37	0,29
R^2_{regK}	0,54	0,59	0,64	0,07	0,29	0,44	0,13	0,39	0,35
$Bias_{regK}$	0,23	-0,03	-0,09	0,33	0,34	0,24	-0,25	-0,30	-0,22
$RMSE_{regK}$	0,36	0,23	0,25	0,41	0,38	0,28	0,38	0,35	0,29

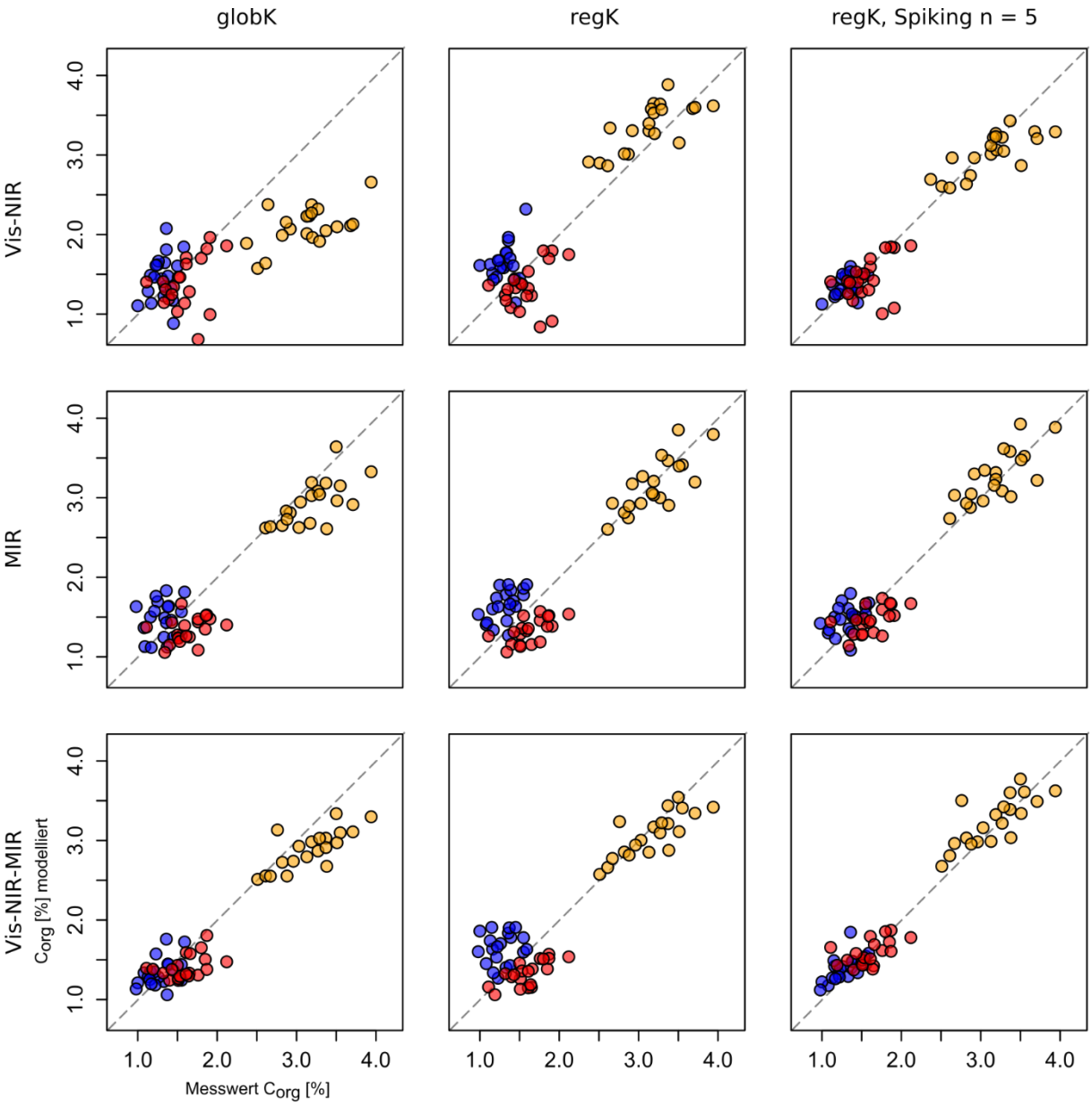
Die beobachtete systematische Über- und Unterschätzung der Lias und Rotliegend-Proben könnte an der unterschiedlichen Werteverteilung der C_{org}-Gehalte zwischen den Untersuchungsflächen und den zugehörigen Gruppen des Hauptdatensatzes liegen, wodurch im Modell ähnlichen spektrale Informationen mit zu hohen bzw. zu niedrigen Werten assoziiert

werden. Für die Modellierung der Rotliegend-Werte lassen sich hinsichtlich des RMSEs und des Bias für die beiden verschiedenen Kalibrierungen keine nennenswerten Unterschiede feststellen. Sowohl der RMSE als auch das Bias nahmen hier ähnliche Werte an. Es lässt sich jedoch für sämtliche Modelle festhalten, dass die regK in die bessere Präzision erreichen, was an den durchgängig höheren Bestimmtheitsmaßen in Tabelle 20und den geringeren Streuungen der Vorhersagewerte in den Streudiagrammen **(**Abbildung 42**)** zu erkennen ist.

Das *Spiking* der Modelle verlief mit gutem Erfolg **(**Abbildung 43**)**. Eine bemerkenswerte Verbesserung der Schätzung ist insbesondere in der regionalen Kalibrierung des VisNIR Modells für die Lias-Proben zu verzeichnen. Der $RMSE_{regK}$ verringert sich bereits nach Zugabe von fünf Proben von 0,41 % auf den Wert 0,15 %, während das $Bias_{regK}$ von 0,33 % auf 0,05 % herabfällt. Auch die Präzision des Modells wird durch das *Spiking* verbessert, was durch den Anstieg des Bestimmtheitsmaßes zum Ausdruck kommt. Die Lias-Vorhersagemodelle für die MIR-Spektren und die VisNIR-MIR-Spektren profitieren ebenfalls vom *Spiking*, wenngleich hierfür mehr Proben notwendig sind. Die Vorhersagen für die C_{org}-Gehalte im Rotliegend verbessern sich ebenfalls durch das Rekalibrieren unter Zunahme feldeigener Proben. Bei allen Modellen der Untersuchungsfläche im Rotliegend kann durch die Zugabe lokaler Proben das Bias verringert und die Präzision der Schätzung verbessert werden. Die Vorhersage der Proben des Standortes im Devon verbessert sich hingegen vergleichsweise geringfügig. Doch auch hier können für den VisNIR Datensatz, welcher zunächst ein Bias von 0,23 % aufwies, Verbesserungen der Genauigkeit erzielt werden. Das MIR Modell für die Untersuchungsfläche im Devon verschlechtert sich hingegen durch das *Spiking* als einziges Modell geringfügig und profitiert nicht durch das Rekalibrieren.

Abbildung 42: Ergebnisse der unabhängigen Validierung für C_{org}-Gehalte der Feldstudie

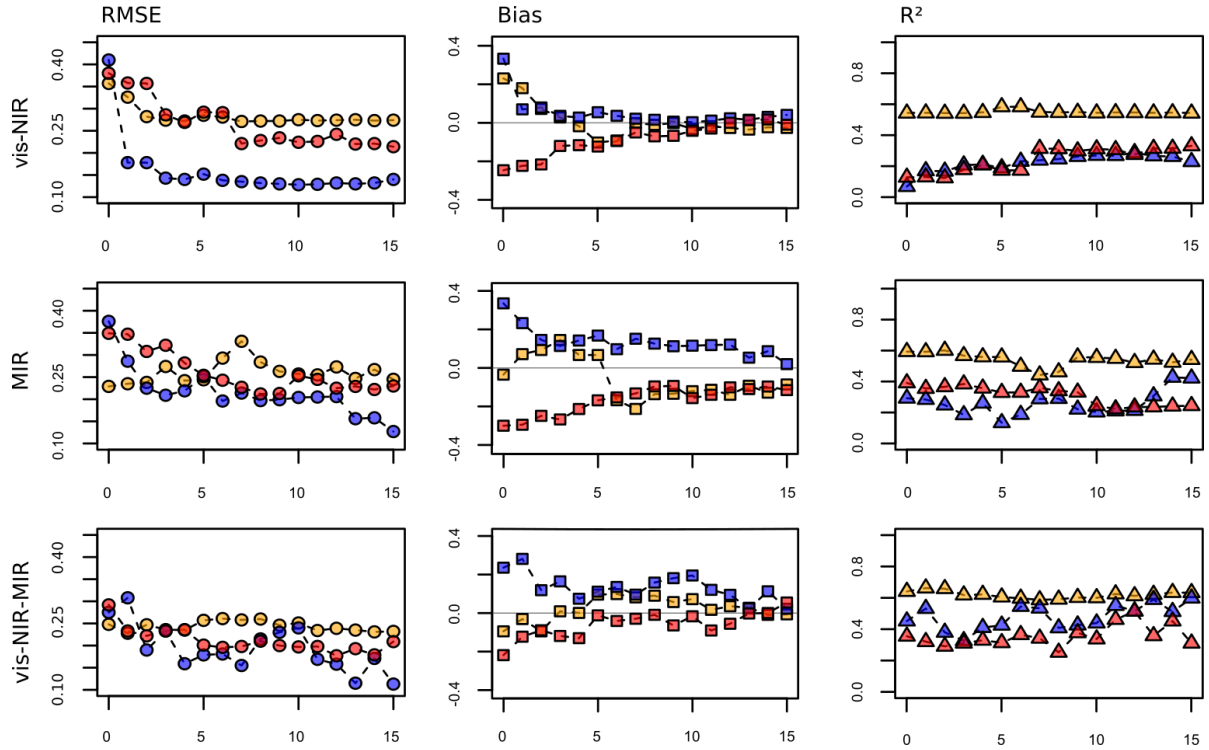
Ergebnisse der unabhängigen Validierung (n=20) der C_{org}-Gehaltsschätzung der drei verschiedenen Spektraldatensätze (VisNIR, MIR und VisNIR-MIR) mit unterschiedlichen Kalibrierungsansätzen: globale Kalibrierung, (globK, n=149), getrennte regionale Kalibrierungen (regK, n=50) und regionale Kalibrierungen mit jeweils fünf Spikingproben aus den untersuchten Feldern im Devon (gelb), Lias (blau) und Rotliegend (rot).



Quelle: Eigene Darstellung

Abbildung 43: Einfluss des Spiking auf Gütemaße der rekalibrierten Schätzmodelle

Veränderung der Validierungsergebnisse der regionalen Modelle (regK) für die Felder der Untersuchungsflächen im Devon (gelb), Lias (blau) und Rotliegend (rot) durch Rekalibrierung mittels des *Spiking-Ansatzes*. In der ersten Spalte ist der RMSE dargestellt (Kreise), in der Mitte das Bias (Quadrate) und auf der rechten Seite das Bestimmtheitsmaß R^2 (Dreiecke).



Quelle: Eigene Darstellung

Die vorgestellten Ergebnisse demonstrieren, dass die Präzision und die Genauigkeit der Vorhersage von C_{org}-Gehalten aus VisNIR und MIR-Spektren von der Ähnlichkeit der untersuchten Bodenproben im Zieldatensatz und jener der Modellkalibrierung abhängig ist (Guerrero et al., 2014). Das Rekalibrieren der regionalen Modelle mittels *Spiking* führt teilweise zu einer markanten Verbesserung in der Schätzung der C_{org}-Gehalte. Verbesserungen nahezu aller Modelle werden bereits bei Zugabe von fünf *Spiking*-Proben erreicht, was in etwa 15 % der genommenen Probenanzahl entspricht. Der Verlauf der Modellkennwerte in Abbildung 43 zeigt jedoch an, dass bei Hinzugabe weiterer feldeigener Proben die Modelle noch zusätzlich an Genauigkeit gewinnen. Die hier erreichten Ergebnisse stehen damit im Einklang mit den Ergebnissen anderer Studien, welche zwischen 5 und 50 *Spiking*-Proben verwendeten und ebenfalls von deutlichen Verbesserungen der Gehaltsschätzung durch das Verfolgen des *Spiking*-Ansatzes berichten (Wetterlind und Stenberg, 2010, Mahmood et al., 2013, Gogé et al.2014; Knadel et al., 2015; Guerrero et al., 2016; Jiang et al., 2017). Ferner werden die Ergebnisse von Seidel et al. (2019) bestätigt, die in ihrer Untersuchung feststellen, dass insbesondere *Bias*-belastete Vorhersagen von der Rekalibrierung durch *Spiking* der Modelle profitieren. In ihrer Studie kann ebenfalls eine markante Verbesserung der Vorhersagegenauigkeit erzielt werden. Dort fällt in einem der untersuchten Datensätze das Bias beispielsweise von ursprünglich -0,48 auf +0,02 % C_{org} nach Zugabe von fünf Spiking Proben. Die hier präsentierten Ergebnisse belegen ferner die auch in **Kapitel 4.5** und von Hutengs et al. (2019) festgestellte Überlegenheit der MIR-Spektren gegenüber der VisNIR-Technologie für *in situ* Anwendung bei trockenen Bodenverhältnissen. Zudem kann die vorliegende Feldstudie demonstrieren, dass die Kombination beider Spektralbereiche wie bereits in der Modellierung des Hauptdatensatzes (**Kapitel 4.5**) auch für *in situ* aufgezeichnete Spektren aus einer einzelnen Untersuchungsfläche der

Feldskala synergetisch zusammenwirken. Die Kohlenstoffgehalte der gespikten Modelle befanden sich in großer Nähe zu den laboranalytisch erhobenen, mittleren C_{org}-Gehalten der Untersuchungsfläche. Dies führt zu der Aussage, dass die erreichte Genauigkeit den Anforderungen des Bodenmonitorings gerecht wird, da potenzielle systematische Abweichungen durch den *Spiking*-Ansatz kontrolliert werden können. Im Labor feststellbare Trends und Veränderungen des mittleren C_{org}-Gehalts einer Untersuchungsfläche, beispiels-weise in Folge von Änderungen der Bodenbearbeitung oder -bewirtschaftung, können daher durchaus auch mit den vorgestellten spektroskopischen Methoden festgestellt werden, sofern eine ausreichend große Anzahl an Spektren in die Untersuchung einbezogen wird. Dies ist insbesondere vor dem Hintergrund der niedrigen Kosten der Spektren-Akquise eine günstig zu erreichende Vorgabe, was bereits in der Literatur-Recherche in **Kapitel 2.8** dargestellt wurde. Zwingend notwendig hierfür bleibt jedoch die Erstellung eines geeigneten Kalibrationsmodells.

Die Frage, ob sich auf Basis der Ergebnisse der spektroskopischen Messungen im Feld unter Berücksichtigung der dabei gemessenen Heterogenität ein repräsentatives Beprobungsschema für eine Untersuchungsfläche ableiten lässt, kann in dieser Studie nicht abschließend beantwortet werden, da diese in Abhängigkeit der Variabilität der Zielgröße und flächenspezifischer Charakteristika für jede Fläche unterschiedlich zu bewerten ist. Die Boden-spektroskopie kann jedoch für eine Vielzahl an potenziell geeigneten Beprobungsstrategien einen entscheidenden Teil dazu beitragen, die Beprobung räumlich und zeitlich zu verdichten. Der dabei aufkommende Informationszugewinn lässt die im Vergleich zur trockenen Ver-brennung niedrigere Präzision der Methode in den Hintergrund treten (O'Rourke und Holden 2011). Es ist zum Beispiel möglich, unter Verwendung MIR-spektroskopischer Messungen in Kombination mit geostatistischen Interpolationsverfahren eine vergleichbar präzise kartographische Darstellung einer Untersuchungsfläche zu erstellen, welche im Vergleich zu laboranalytischen Gehaltsbestimmungen mit lediglich 50 – 60 % des finanziellen Budgets realisierbar ist (Paul et al. 2019) und als Grundlage für die Auswahl eines flächenangepassten, repräsentativen Beprobungsschemas dienen kann.

5 Fazit

Bodenkomponenten und Mechanismen der C_{org}-Stabilisierung und Bodenmanagement-Maßnahmen zur C_{org}- Stabilisierung

Das vorrangige Ziel dieser Studie war es zu evaluieren, inwieweit spektroskopische Methoden als Alternative bzw. Ergänzung zu herkömmlichen laboranalytischen Verfahren geeignet sind, die OBS (bzw. C_{org}) von Böden sowie gegebenenfalls weitere, zur C_{org}-Stabilisierung relevante Bodenparameter zu erfassen. In Laboranalysen wurden – für vier Teilgebiete mit unterschiedlichen geologischen Ausgangssubstraten – ausgewählte Parameter des Bodenstoffbestands bestimmt, die mutmaßlich die Akkumulation der OBS beeinflussen. Statistische Auswertungen der Ergebnisse bestätigten, dass durch diese Auswahl Böden mit einer großen Bandbreite im Stoffbestand zur Verfügung standen.

Ein enger Zusammenhang zu den C_{org}-Gehalten ergab sich vor allem für die Parameter der mineralischen Bodenmatrix, Feinschluff- und Tongehalt sowie die pedogenen Oxide (Gehalte an Fe_d, Mn_d, Al_d). Die mineralische Bodenmatrix wiederum war maßgeblich durch das geologische Ausgangsmaterial beeinflusst. Einen nachrangigen Einfluss auf die OBS hatten der pH-Wert und Carbonat-Gehalt (C_{anorg}) als Parameter der Bodenazidität. Die C_{org}-Gehalte wurden bei den untersuchten Böden stets durch mehrere, miteinander in Wechselwirkung stehende Faktoren bestimmt. In Abhängigkeit von der Landnutzung (Acker vs. Grünland) ergaben sich für den gesamten Datensatz im Mittel höhere C_{org}-Gehalte für Grünlandböden, was auf höhere Streueinträge und eine aufgrund fehlender Bodenbearbeitung ungestörte OBS-Sequestrierung zurückgeführt wurde.

Mittels thermogravimetrischer Analyse wurde der OBS-Gehalt der Böden weiter in eine labile und eine stabile Fraktion unterteilt. Regressionsanalysen zu den weiteren Bodenparametern legen nahe, dass die stabile Fraktion durch die Interaktion mit der Mineralmatrix des Bodens gesteuert wird, wohingegen die labile Fraktion stärker von der Landnutzung abhängt. Der relative Anteil der stabilen Fraktion war insbesondere in den Böden höherer pH-Werte erhöht und mit der Feinfraktion (Ton und Feinschluff) eng korreliert. Dies lässt auf die Bildung von organo-mineralischen Assoziationen durch mehrwertige Kationenbrücken als einen entscheidenden Mechanismus der C_{org}-Stabilisierung schließen.

Die C_{org}-Vorräte der Böden hingen vorrangig von den C_{org}-Gehalten der beprobten Oberbodenhorizonte ab. Sie wurden außerdem durch die Mächtigkeit des untersuchten Horizontes, die Lagerungsdichte sowie den Anteil der Skelettfraktion im Boden bestimmt. Bezogen auf die Landnutzung waren, anders als bei den C_{org}-Gehalten, die C_{org}-Vorräte in Grünlandböden im Durchschnitt kleiner als in Ackerböden. Dies wurde unter anderem auf eine bevorzugte Nutzung flachgründiger und steinreicher Böden als Grünland zurückgeführt.

Die anhand der statistischen Auswertungen des Datensatzes gewonnenen Erkenntnisse zu Einflussgrößen, welche die C_{org}–Akkumulation bzw. -Stabilisierung im Boden steuern, erlauben die Ableitung von einigen grundlegenden Maßnahmen zur C_{org}-Stabilisierung bzw. zum Bodenmanagement. Eine nachhaltige Humuswirtschaft (Zufuhr organischer Substanz über Pflanzenstreu und organische Dünger) ist die Grundlage für eine Akkumulation und Stabilisierung von OBS, die durch eine pH-Wert-Optimierung (z.B. durch Kalkung) und damit eine verbesserte Verfügbarkeit mehrwertiger Nährstoffkationen wie auch von Sorptionsplätzen im Boden substantiell beeinflusst werden kann. Gleichwohl setzen die Eigenschaften der Mineralmatrix des Bodens einer OBS-Akkumulation natürliche Grenzen.

Bewertung der Eignung von spektroskopischen Verfahren als Screening-Methoden für Bodenparameter, Vor- und Nachteile gegenüber konventionellen Methoden

Die Bodenspektroskopie als quantitative (Labor-) Methode ist seit mehr als zwei Jahrzehnten Gegenstand intensiver Forschungsarbeiten. Die Eignung der Methode zur Schätzung einer Vielzahl von pedogenen Kenngrößen ist mittlerweile allgemein anerkannt. Die Ergebnisse der vorliegenden Studie bestätigen die Eignung laborspektroskopischer Verfahren zur Quantifizierung von C_{org} bzw. von Standardgrößen, die im Kontext der C_{org}-Stabilisierung bedeutsam sind (pedogene Eisen- und Aluminiumoxide sowie die Bodenartklasse, Feinschluff und Ton). Weiterhin konnte im Rahmen der Studie gezeigt werden, dass quantitative Abschätzungen verschiedener Bodenparameter auch über im Gelände erhobene spektroskopische Messungen mit Handheld MIR-Instrumenten möglich sind. Letztere Fragestellung stellt ein hochaktuelles Schwerpunktthema der gegenwärtigen Forschung im Bereich Bodenspektroskopie dar und wurde – aufgrund der erst kürzlich entwickelten portablen MIR-Instrumente – in keiner bisherigen Studie in vergleichbarem Umfang untersucht. Darüber hinaus wurde gezeigt, dass vor allem der Einsatz von MIR-Spektroskopie geeignet ist, um laboranalytisch aufwendig zu erhebende OBS-Fraktionen der Thermogravimetrie mit hoher Genauigkeit zu schätzen. Für alle genannten Größen stellt die Bodenspektroskopie demzufolge eine geeignete Methode dar, um Datenreihen verschiedener Untersuchungen, seien es erste Erhebungen zur Erstellung von Sampling-Designs oder langfristige Monitoringprogramme, räumlich und zeitlich zu verdichten. Die Bodenspektroskopie ist in diesem Sinne als synergistisches Verfahren zur Ergänzung bzw. Aufwertung klassischer laboranalytischer Methoden in allen Teilbereichen bodenkundlicher Analysen, von der Datenerhebung im Gelände bis zur statistischen Datenauswertung, zu verstehen.

Allgemeine Vorteile der Bodenspektroskopie gegenüber nasschemischer Analytik sind die schnelle Durchführbarkeit von Messungen und deren Reproduzierbarkeit, ein geringer Aufwand in der Probenaufbereitung und die Möglichkeit, mehrere Zielgrößen über eine einzige Messung abzuschätzen. Insbesondere aus der letztgenannten Möglichkeit leitet sich ein deutlicher Kostenvorteil pro Probe im Vergleich zu konventioneller Analytik ab. Gemessene Spektren bilden daher ein digitales Archiv ohne den Nachteil realer Bodenproben, die im Laufe der Zeit Umsatzprozessen unterliegen können und bei der Lagerung relativ viel Platz benötigen.

Hinsichtlich der mit Spektroskopie erzielbaren Schätzgenauigkeiten gilt es festzuhalten, dass die zugrundeliegenden Schätzmodelle empirisch kalibriert werden müssen, erzielbare Genauigkeiten also nicht zu trennen sind von der Genauigkeit der Referenzanalytik. Aufgrund der notwendigen empirischen Modellbildung erhebt Bodenspektroskopie nach aktuellem Stand also nicht den Anspruch, ein vollständiger Ersatz für konventionelle Laboranalytik zu sein.

Schätzungenauigkeiten bei der Anwendung spektroskopischer Modelle resultieren aus Unsicherheiten in der Referenzanalytik und bei der spektralen Messung. Die Bedeutung von Ungenauigkeiten in der Referenzanalytik (z.B. durch einzelne fehlerhaft gemessene Proben) relativiert sich bei zunehmender Größe des Kalibrationsdatensatzes. Spektrale Messunsicherheiten können durch eine Vergrößerung der Zahl der Messwiederholungen reduziert werden; an dieser Stelle kommt also ein Vorteil der Spektroskopie (große Zahl von Messwiederholungen in kurzer Zeit) zum Tragen. Bedeutsamer sind Unsicherheiten in der Modellierung, die auf einer nicht optimalen Kalibration des Modells im Sinne mangelnder Repräsentativität und daher nicht gegebener Übertragbarkeit beruhen. Somit kommt der statistischen Sampling Methode eine bedeutende Rolle zu, also der Frage, wie die Auswahl der Proben, die in die Modellkalibration einfließen, optimiert werden kann. In diesem Zusammenhang sei auf die Bemühungen in aktuellen Forschungsarbeiten verwiesen, die Bodenspektroskopie standortübergreifend zu standardisieren, etwa zur Erstellung und Bereitstellung sogenannter Spektralbibliotheken. Diese

können den Einsatz von Bodenspektroskopie deutlich effizienter gestalten, da sie als Pool (Datenbank) von geeigneten Proben zur notwendigen Modellkalibration genutzt werden können.

Ist die Genauigkeit der spektroskopischen Methoden, die im Feld („on the go") eingesetzt werden, ausreichend, um Trendabschätzungen hinsichtlich der C_{org}-Entwicklung zu erlauben?

Im Vergleich zu Labormessungen mit aufbereitetem Probenmaterial nehmen die Unsicherheiten spektroskopischer Messungen im Gelände zu, bedingt durch variable Wassergehalte und Rauigkeitseffekte. Für den untersuchten Hauptdatensatz konnte in der Validierung gezeigt werden, dass insbesondere mit MIR-Daten und kombinierten VisNIR-MIR-Daten auch im Gelände gute Schätzergebnisse auf der Regionalskala erzielt werden können (RMSE ≤ 0,38 %, R^2 ≥ 0,80, Vergleichswerte Labor mit gemahlenem Probenmaterial: RMSE = 0,31 % (MIR) bzw. 0,30 % (VisNIR-MIR), R^2 = 0,87 bzw. 0,88). Auf der Feldskala sind mit Geländemessungen prinzipiell aufgrund der geringeren Boden-Heterogenität auch höhere Schätzgenauigkeiten möglich (RMSE-Werte der Feldstudie mit kombinierten VisNIR-MIR-Feldspektren: 0,25 - 0,29°%). Die Abschätzung langfristiger Trends hinsichtlich der Entwicklung des C_{org}-Gehaltes erscheinen vor diesem Hintergrund möglich, insofern es sich um Trends mit Veränderungen im Bereich bzw. oberhalb der durch den RMSE definierten Detektionsschwelle handelt. Aus den erzielten Ergebnissen ist ersichtlich, dass der MIR-Spektroskopie als neuer portabler Technik eine wichtige Rolle zukommt, wenn es um die Verbesserung klassischer VisNIR-basierter „on the go"- bzw. *in situ*-Erhebungen geht. Die Kombination beider Spektralbereiche, die sich durch unterschiedliche Informationsgehalte und eine unterschiedliche Sensitivität gegenüber Störgrößen auszeichnen, zum Beispiel durch Fusionierungsansätze, ist bezüglich der Minimierung von Mess- und Schätzunsicherheiten bedeutsam. Für die MIR-Geländespektroskopie ist die Entwicklung von Algorithmen bzw. mathematischen Ansätzen zur Kompensation von äußeren Störgrößen (vor allem von variablen Wassergehalten) ein wichtiger zukünftiger Aspekt im Hinblick auf eine verbesserte Operationalität der Methodik.

Welchen Beitrag kann die Spektroskopie zur Erstellung eines repräsentativen Beprobungsschemas einer Fläche leisten?

Aufgrund der genannten Vorteile bietet die Bodenspektroskopie die Möglichkeit, Flächen in einem engen Beprobungsraster und mit potenziell hoher zeitlicher Wiederholungsrate zu erfassen. Dabei kann die Variabilität der spektralen Information als Indikator für die relative Heterogenität der untersuchten spektral wirksamen Bodenkenngrößen herangezogen werden. Es konnte im Rahmen der durchgeführten Feldstudie für C_{org} aufgezeigt werden, dass lokale Schätzungen auf der Feldskala auch mit Modellen durchführbar sind, die lediglich mit Hilfe externer Spektralbibliotheken, hier gebildet durch den regionalen Hauptdatensatz, kalibriert wurden, d.h. die Heterogenität der Flächen (mit einer Größe von 1,4 bis 4,1 ha) konnte grundsätzlich auch ohne lokal ermittelte Referenzwerte von C_{org} abgeschätzt werden. Dies wiederum betont die Notwendigkeit, Spektralbibliotheken auch für den MIR-Bereich und nach Möglichkeit nicht nur für standardisierte Labormessungen, sondern auch für das Gelände (mit jeweils regionaler Gültigkeit) aufzubauen. Die Genauigkeit der lokalen Vorhersage kann durch das sogenannte Spiking noch einmal deutlich verbessert werden; es beinhaltet, dass eine geringe Anzahl (ca. 5-15) lokal gemessener Proben (mit entsprechender Referenzanalytik) in das jeweilige Kalibrationsmodell aufgenommen werden, um z.B. eine systematische Verzerrung (bias) in der Vorhersage zu minimieren.

In der Gesamtschau der vorliegenden Untersuchungsergebnisse ergeben sich folgende Handlungsempfehlungen für die synergistische Nutzung laboranalytischer und spektroskopischer Methoden zum zeitlich und räumlich hochaufgelösten, langfristigen Monitoring (bzw. zur Dauerbeobachtung) relevanter Bodenkenngrößen: (i) (Pre-)Screening der Fläche mit mobiler Infrarotspektroskopie zur Erfassung der räumlichen Variabilität der relevanten Kenngröße über die spektrale Variabilität, (ii) Auswahl eines repräsentativen Probensatzes zur laboranalytischen Auswertung und dem Aufbau einer Kalibrationsdatenbank auf Basis der spektralen Eigenschaften des Datensatzes, (iii) Kalibration und Validierung multivariater Schätzmodelle (mit geeigneten Methoden der multivariaten Statistik bzw. des maschinellen Lernens) auf Basis von Gelände- und Laborspektren über Referenzanalytik zur Verdichtung des geschätzten Bodenparameters in der Fläche, (iv) Rückkopplung im Sinne einer sukzessiven Reduzierung der laboranalytisch bestimmten Bodenkennwerte für zukünftige Erhebungen oder ähnliche Flächen durch Aufbau einer Spektraldatenbank unter Berücksichtigung von (i-iii) mit dem Ziel, eng getaktete und räumlich hochaufgelöste Zeitreihen zur Inventarisierung relevanter Bodenkennwerte und zur Untersuchung gekoppelter pedogener Prozesse zu generieren.

6 Literaturverzeichnis

Adamchuk, V., Hummel, J., Morgan, M. und Upadhyaya, S., 2004: On-the-go soil sensors for precision agriculture. Computers and electronics in agriculture, Band 44, S. 71-91.

Adamchuk, V., 2011: On-the-go soil sensors — are we there yet? Proceeding of The Second Global Workshop on Proximal Soil Sensing, Montreal, S. 160–163.

Albaladejo, J., Ortiz, R., Garcia-Franco, N., Navarro, A.R., Almagro, M., Pintado, J.G., Martínez-Mena, M., 2013: Land use and climate change impacts on soil organic carbon stocks in semi-arid Spain. In: Journal of Soils and Sediments, Band 13, Ausgabe 2, S. 265-277.

Albrecht, R., Sebag, D. und Verrecchia, E., 2015: Organic matter decomposition: bridging the gap between Rock-Eval pyrolysis and chemical characterization (CPMAS 13C NMR). In: Biogeochemistry, Band 122, Ausgabe 1, S. 101-111.

Alcántara, V., Don, A., Well, R. und Nieder, R., 2016: Deep ploughing increases agricultural soil organic matter stocks. In: Global Change Biology, Band 22, Ausgabe 8, S. 2939-2956

Aldana-Jague, E., Heckrath, G., Macdonald, A., van Wesemael, B., Van Oost, K., 2016: UAS-based soil carbon mapping using VIS-NIR (480-1000 nm= multi-spectral imaging: Potential and limitations. Geoderma, Band 275, S. 55-66.

Alexander, M., 1975: Environmental and Microbiological Problems arising from recalcitrant Molecules. Microbial Ecology, Band 2, S. 17-27.

Amelung, W., Blume, H-P., Fleige, H., Horn, R., Kandeler, E., Kögel-Knabner, I., Kretzschmar, R., Stahr, K., Wilke, B-M., (2018): Lehrbuch der Bodenkunde. 17 Herausgabe. s.l.: Springer Spektrum.

Andersen, C. M., Bro, R. (2004): Quantification and handling of sampling errors in instrumental measurements: a case study. In: Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems 72 (1), S. 43–50. DOI: 10.1016/j.chemolab.2003.12.014.

Andújar, D., Ribeiro, A., Fernández-Quintanilla, C. und Dorado, J., 2011: Accuracy and Feasibility of Optoelectronic Sensors for Weed Mapping in Wide Row Crops. Sensors, Band 11.

Angers, D. und Eriksen-Hamel, N., 2008: Full-Inversion Tillage and Organic Carbon Distribution in Soil Profi les: A Meta-Analysis. Soil Science Society of America Journal, 72(5), pp. 1370-1374.

Angst, G., Kögel-Knabner, I., Kirfel, K., Hertel, D., Mueller, C.W., 2016: Spatial distribution and chemical composition of soil organic matter fractions in rhizosphere and non-rhizosphere soil under European beech (Fagus sylvatica L.). Geoderma, Band 264, S. 179-187.

Angst, G., Messinger, J., Greiner, M., Häusler, W., Hertel, D., Kirfel, K., Kögel-Knabner, I., Leuschner, C., Rethemeyer, J., Mueller, C.W., 2018: Soil organic carbon stocks in topsoil and subsoil controlled by parent material, carbon input in the rhizosphere, and microbial-derived compounds. Soil Biology and Biochemistry, Band 122, S. 19-30.

Araya, S., Medling, M. und Berhe, A., 2016: Thermal alteration of soil physico-chemical properties: a systematic study to infer response of Sierra Nevada clinosequence soils to forest fires. In: Soil, Band 2, S 351-366.

Armenta, S. und de la Guardia, M., 2014: Vibrational spectroscopy in soil and sediment analysis. In: Trends in Environmental Analytical Chemistry, Band 2, S. 43-52.

Arnarson, T. und Keil, R., 2000: Mechanisms of pore water organic matter adsorption to montmorillonite. In: Marine Chemistry, Band 71, S. 309-320.

Arrouays, D., Saby, N., Walter, C., Lemercier, B., Schvartz, C., 2006: Relationships between particle-size distribution and organic carbon in French arable topsoils. In: Soil Use and management, Band. 22, Ausgabe 1, S. 48-51.

Arrouays, D., Marchant, B.P., Saby, N.P.A., Meersmans, J., Orton, T.G., Martin, M.P., Bellamy, P.H., Lark, R.M., Kibblewhite, M., 2012: Generic Issues on Broad-Scale Monitoring Schemes: A Review. Pedosphere, Band 22, Ausgabe 4, S. 456-469.

Auerswald K., Fiener P., 2019: Soil organic carbon storage following conversion from cropland to grassland on sites differing in soil drainage and erosion history. Science of the Total Environment 661, 481-491.

Baddeley J.A., Edwards A.C., Watson C.A., 2017: Changes in soil C and N stocks and C:N stoichiometry 21 years after land use change on an arable mineral topsoil. Geoderma, Band 303, Ausgabe 19-26.

Baldock, J. und Skjemstad, J., 2000: Role of the soil matrix and minerals in rpotecting natural organic materials against biological attack. Organic Geochemistry, Band 31, pp. 697-710.

Baldock, J., Hawke, B., Sanderman, J. und Macdonald, L., 2013: Predicting contents of carbon and its component fractions in Australian soils from diffuse reflectance mid-infrared spectra. Soil Research, Band 577-595, S. 51.

Bárcena, T., KIÆR, L.P., Vesterdal, L.V., Stefánsdóttir, H.M., Gundersen, P., Sigurdsson, B.D., 2014: Soil carbon stock change following afforestation in Northern Europe: a meta-analysis. In: Global Change Biology, Band 20, Ausgabe 8, S. 2393-2405.

Barthès, Bernard G., Brunet, Didier, Ferrer, Henri, Chotte, Jean-Luc, Feller, Christian (2006): Determination of Total Carbon and Nitrogen Content in a Range of Tropical Soils Using near Infrared Spectroscopy: Influence of Replication and Sample Grinding and Drying. In: Journal of Near Infrared Spectroscopy 14 (5), S. 341–348. DOI: 10.1255/jnirs.686.

Bartholomeus, H., Kooistra, L., Stevens, A., van Leeuwen, M., van Wesemael, B., Ben-Dor, E., Tychon B., 2011: Soil Organic Carbon mapping of partially vegetated agricultural fields with imaging spectroscopy. International Journal of Applied Earth Observation and Geoinformation, Band 13, S. 81-88.

Bartlett, R. und James, B., 1980: Studying Dried, Stored Soil Sampels - Some Pitfalls. Soil Science Society of America Journal, Band 44. Ausgabe 4, S. 721-724.

Beare, M., Cabrera, M., Hendrix, P. und Coleman, D., 1994: Aggregate-Protected and Unprotected Organic Matter Pools in Conventional- and No-Tillage Soils. Soil Science Society of America Journal, Band 58, pp. 787-795.

Behar, F., Beaumont, V. und De B. Penteado, H., 2001: Rock-Eval 6 Technology: Performances and Developments. Oil & Gas Science and Technology, Band 56, Ausgabe 2, S. 111-134.

Bellamy, P., Loveland, P. J., Bradely, R.I., Lark, M.R., Kirk, G.J.D., 2005: Carbon losses from all soils across England and Wales 1978-2003. In: Nature, Band 437, S. 245-248.

Bellon-Maurel, V. und McBratney, A., 2011: Near-infrared (NIR) and mid-infrared (MIR) spectroscopic techniques for assessing the amount of carbon stock in soils - Critical review and research perspectives. In: Soil Biology & Biochemistry, Band 43, Ausgabe 7, S. 1398-1410.

Ben-Dor, E. und Banin, A., 1995: Near infrared analysis (NIRA) as a method to simultaneously evaluate spectral featureless constituents in soils. Soil science, Band 159, Ausgabe 4, S. 259-270.

Ben-Dor, E., Granot, A. und Notesco, G., 2017: A simple apparatus to measure soil spectral information in the field unter stable conditions. Geoderma, Band 306, S. 73-80.

Ben-Dor, E., Ong, C. und Lau, I., 2015: Reflectance measurement of soils in the laboratory: Standards and protocols. Geoderma, Band 245-246, S. 112-124.

Benton Jones Jr., J., 2010: Plant Nutrition and Soil Fertility. 2 Herausgabe. s.l.: CRC Press.

Beyer, L.; Deslis, K.; Vogt, B., 1998: Estimation of soil organic matter composition according to a simple thermoanalytical approach. In: Communications in Soil Science and Plant Analysis 29 (9-10), S. 1277–1297. DOI: 10.1080/00103629809370026.

Blume, H.-P., Stahr, K. und Leinweber, P., 2010: Bodenkundliches Praktikum. 3 Hrsg. s.l.:Springer Spektrum.

Boethling, R.S., Mackay, D., 2000: Handbook of Property Estimation Methods for Chemicals: Environmental Health Science, CRC Press, Boca Raton

Bornemann, L., Welp, G., Brodowski, S., Rodionov, A., Amelung, W., 2008: Rapid assessment of black carbon in soil organic matter using mid-infrared spectroscopy. Organic Geochemistry, Band 39, S. 1537-1544.

Bornemann, L., Herbst, M., Welp, G., Verecken, H., Amelung, W., 2011: Rock Fragments Control Size and Saturation of Organic Carbon Pools in Agricultural Topsoil. In: Soil Science Society America Journal, Band 75, Ausgabe 5, S. 1898-1907.

Breiman, L., 2001: Random Forests. Machine Learning, Band 45, pp. 5-32.

Breiman, L. 1996: Bagging Predictors. In: Machine Learning 24 (2), S. 123–140. DOI: 10.1023/A:1018054314350.

Brodowski, S., Amelung, W., Haumaier, L. und Zech, W. 2007: Black carbon contribution to stable humus in German arable soils. In: Geoderma, Band 139, Ausgabe 1-2, S. 220-228.

Brown, David J., 2007: Using a global VNIR soil-spectral library for local soil characterization and landscape modeling in a 2nd-order Uganda watershed. In: Geoderma 140 (4), S. 444–453. DOI: 10.1016/j.geoderma.2007.04.021.

Calderón, Francisco J.; Mikha, Maysoon M.; Vigil, Merle F.; Nielsen, David C.; Benjamin, Joseph G.; Reeves, James B. 2011: Diffuse-Reflectance Mid-infrared Spectral Properties of Soils under Alternative Crop Rotations in a Semi-arid Climate. In: Communications in Soil Science and Plant Analysis 42 (17), S. 2143–2159. DOI: 10.1080/00103624.2011.596243.

Cambou, Aurélie; Cardinael, Rémi; Kouakoua, Ernest; Villeneuve, Manon; Durand, Céline; Barthès, Bernard G., 2016: Prediction of soil organic carbon stock using visible and near infrared reflectance spectroscopy (VNIRS) in the field. In: Geoderma 261, S. 151–159. DOI: 10.1016/j.geoderma.2015.07.007.

Carmon, Nimrod; Ben-Dor, Eyal 2017: An advanced analytical approach for spectral-based modelling of soil properties. In: IEEE Geosci. Int. J. Emerg. Technol. Adv. (7), S. 90–97.

Carter, M. und Gregorich, E. 2007: Soil Sampling and Methods of Analysis. 2 Hrsg. s.l.: CRC Press.

Cécillon, L., Barthès, B.G., Gomez, C., Ertlen, D., Genot, V., Hedde, M., Stevens, A., Brun, J.J., 2009: Assessment and monitoring of soil quality using near-infrared reflectance spectroscopy (NIRS). In: European Journal of Soil Science, Band 60, S. 770-784.

Cernohlávková, J., Jarkovský, J., Nesporová, M. und Hofman, J., 2009: Variability of soil microbial properties: Effects of sampling, handling and storage. Ecotoxicology and Environmental Safety, 72(8), S. 2102-2108.

Chabrillat, S., Goetz, A.F.H., Krosley, L., Olsen, H.W., 2002: Use of hyperspectral images in the identification and mapping of expansive clay soils and the role of spatial resolution. Remote Sens. Environ., Band 82, S. 431–434.

Chang, Cheng-Wen; Laird, David A.; Mausbach, Maurice J.; Hurburgh, Charles R. ,2001: Near-Infrared Reflectance Spectroscopy–Principal Components Regression Analyses of Soil Properties. In: Soil Science Society of America Journal 65 (2), S. 480. DOI: 10.2136/sssaj2001.652480x.

Chenu, C. und Stotzky, G., 2002: Interactions between Microorganisms and Soil Particles: An Overview. In: Interactions between Microorganisms and Soil Particles: Impact on the Terrestrial Ecosystem. s.l.: Wiley & Sons, S. 3-40.

Chivenge, P., Murwira, H.K., Giller, K.E., Mapfumo, P., Six, J., 2007: Long-term impact of reduced tillage and residue management on soil carbon stabilization: Implications for conservation agriculture on contrasting soils. In: Soil & Tillage Research, Band 94, Ausgabe 2, S. 328-337.

Christy, C., 2008: Real-time measurement of soil attributes using on-the-go near infrared reflectance spectrscopy. Computers and electronics in agricutlure, Band 61, S. 10-19.

Clark, J. und Johnson, A., 2011: Carbon and Nitrogen Accumulation in Post-Agricultural Forest Soils of Western New England. In: Soil Science Society of America Journal, Band 75, Ausgabe 4, S. 1530-1542.

Conant, R., Paustian, K. und Elliott, E., 2001: Grassland management and conversion into grassland: effects on soil carbon. In: Ecological Applications, Band 11, Ausgabe 2, S. 343-355.

Corti, G., Ugolini, F.C., Agnelli, A., Certini, G., Cuniglio, R., Berna F., Fernandez Sanjurjo, M.J., 2002: The soil skeleton, a forgotten pool of carbon and nitrogen in soil. In: European Journal of Soil Science, Band 53, Ausgabe 2, S. 283-298.

Cotrufo, M. F., Wallenstein, M.D., Boot, C.M., Denef, K., Paul, E., 2013: The Microbial Efficiency-Matrix Stabilization (MEMS) framework integrates plant litter decomposition with soil organic matter stabilization: do labile plant inputs form stable soil organic matter? In: Global Change Biology, Band 19, Ausgabe 4, S. 988-995.

De la Rosa, J., Knicker, H., López-Capel, E., Manning, D.A.C., González-Perez, J.A., González-Vila, F.J., 2008: Direct Detection of Black Carbon in Soils by Py-GC/MS, Carbon-13 NMR Spectroscopy and Thermogravimetric Techniques. Soil Science Society of America Journal, Band 72, S. 258-267.

Dell'Abate, M., Benedetti, A. und Sequi, P., 2000: Thermal Methods of organic matter maturation monitoring during a composting process. In: Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Band 61, S. 389-396.

Demaneche, S., Jocteur-Monrozier, L. und Quiquampoix, H., 2001: Evaluation of Biological and Physical Protection against Nuclease Degradation of Clay-Bound Plasmid DNA. Applied and Environmental microbiology, Band 67, Ausgabe 1, S. 293-299.

Demattê, J.A.M., Dotto, A.C., Bedin, L.G., Sayão, V.M. und Souza, A.B., 2019: Soil analytical quality control by traditional and spectroscopy techniques: Constructing the future of a hybrid laboratory for low environmental impact. In: Geoderma, Band 337, S. 111-121.

Derenne, S. und Largeau, C., 2001: A Review of some important families of refractory macromolecules: composition, origin, and fate in soils and sediments.In: Soil Science, Band. 166, Ausgabe 11, S. 833-847

Devine, S., Markewitz, D., Hendrix, P. und Coleman, D., 2014: Soil Aggregates and Associated Organic Matter under Conventional Tillage, No-Tillage, and Forest Succession after Three Decades. In: PlosONE, Band 9, Ausgabe 1.

Dexter, A. R., Richard, G., Arrouays, D., Czyż, E. A., Jolivet, C., Duval, O., 2008: Complexed organic matter controls soil physical properties. In: Geoderma 144 (3-4), S. 620–627. DOI: 10.1016/j.geoderma.2008.01.022.

Difoggio, Rocco (1995): Examination of Some Misconceptions about Near-Infrared Analysis. In: Appl Spectrosc 49 (1), S. 67–75. DOI: 10.1366/0003702953963247.

Disnar, J., Guillet, B., Keravis, D., Di-Giovanni, C., Sebag, D., 2003: Soil organic matter (SOM) characterization by Rock-Eval pyrolysis: scope and limitations. In: Organic Geochemistry, Band 34, S. 327-343.

Dittrich, D., 2011: Geologische Karte der Trierer Bucht 1:50000. Mainz: Landesamt für Geologie und Bergbau Rheinland-Pfalz.

Doetterl, S., Stevens, A., Van Oost, K. und Van Wesemael, B., 2013: Soil Organic Carbon Assessment at High Vertical Resolution using Closed-Tube Sampling and Vis-NIR Spectroscopy. Soil Science Society of America Journal, Band 77, Ausgabe 4, S. 1430-1435.

Don, A., Schumacher, J., Scherer-Lorenzen, M., Scholten, T., Schulze, E-D., 2007: Spatial and vertical variation of soil carbon at two grassland sites - Implications for measuring soil carbon stocks. In: Geoderma, Band 141, Ausgabe 3-4, S. 272-282.

Don, A., Scholten, T. und Schulze, E.-D., 2009: Conversion of cropland into grassland: Implications for soil organic-carbon stocks in two soils with different texture. In: Journal of Plant Nutrition and Soil Science, Band 172, Ausgabe 1, S. 53-62.

Don, A., Schumacher, J. und Freibauer, A., 2011: Imapct of tropical land-use change on soil organic carbon stocks- a meta-analysis. Global Change Biology, Band 17, S. 1658-1670.

Dorodnikov, M., Fangmeier, A. und Kuzyakov, Y., 2007: Thermal stability of soil organic matter pools and their d13C values after C3-C4 vegetation change. In: Soil Biology & Biochemistry, Band 39, S. 1173-1180.

Dungait, J. A. J., Hopkins, D., Gregory, A. und Whitmore, A., 2012: Soil organic matter turnover is governed by accessibility not recalcitrance. Global Chance Biology, Band 18, Ausgabe 6, S. 1781-1796.

Ellerbrock, R. und Kaiser, M., 2005: Stability and composition of different soluble soil organic matter fractions - evidence from δ13C and FTIR signatures. Geoderma, Band 128, S. 28-37.

Elliott, E., 1986: Aggregate Structure and Carbon, Nitrogen, and Phosphorus in Native and Cultivated Soils. In: Soil Science Society of America Journal, Band 50, Ausgabe 3, S. 627-633.

England, J. und Viscarra Rossel, R., 2018: Proximal sensing for soil carbon accounting. In: Soil, Band 4, S. 101-122.

Eze, S., Palmer, S. und Chapman, P., 2018: Soil organic carbon stock and fractional distribution in upland grasslands. In: Geoderma, Band 314, S. 175-183.

Faber, Klaas; Kowalski, Bruce R., 1996: Prediction error in least squares regression: Further critique on the deviation used in The Unscrambler. In: Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems 34 (2), S. 283–292. DOI: 10.1016/0169-7439(96)00022-6.

Faber, Nicolaas M., 2000: Comparison of two recently proposed expressions for partial least squares regression prediction error. In: Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems 52 (2), S. 123–134. DOI: 10.1016/S0169-7439(00)00076-9.

Fernández Pierna, J.A, Jin, L., Wahl, F., Faber, N.M, Massart, D.L., 2003: Estimation of partial least squares regression prediction uncertainty when the reference values carry a sizeable measurement error. In: Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems 65 (2), S. 281–291. DOI: 10.1016/S0169-7439(02)00139-9.

Fernández, J., Hockady, W.C., Plaza. C., Polo, A., hatcher, P.G., 2008: Effects of long term soil amendment with sewage sludges on soil humic acid thermal and molecular properties. In: Chemosphere, Band 73, Ausgabe 11, S. 1838-1844.

Fernández, J., Plza, C., Polo, A. und Plante, A., 2012: Use of thermal techniques (TG-DSC) for the characterization of diverse organic municipal waste streams to predict biological stability prior to land application. In: Waste Management, Band 32, S. 158-164.

Follett, R., 2001: Soil management concepts and carbon sequestration zin cropland soils. In: Soil & Tillage Research, Band 61, S. 77-92.

Fontaine, S., Barot, S., Barré, P., Bdioui, N., Mary, B., Rumpel, C., 2007: Stability of organic carbon in deep soil layers controlled by fresh carbon supply. In: Nature Letters, Band 450, Ausgabe 8, S. 277-281.

Francioso, O., Montecchio, D., Gioacchini, P. und Ciavatta, C., 2005: Thermal analysis (TG-DTA) and isotopic characterization (13C-15N) of humic acids from different origins. Applied Geochemistry, Band 20, Ausgabe 3, S. 537-544.

Franzluebbers, A., Stuedemann, J., Schomberg, H. und Wilkinson, S., 2000: Soil organic C and N pools under long-term pasture management in the Southern Piedmont USA. Soil Biology & Biochemistry, Band 32, Ausgabe 4, S. 469-478.

Gao, W., Zhou, T. und Ren, T., 2015: Conversion from Conventional to No Tillage Alters Thermal Stability of Organic Matter in Soil Aggregates. InSoil Science Society of America Journal, Band 79, Ausgabe 2, S. 585-594.

Ge, Y., Thomasson, J. und Morgan, C., 2014: Mid-infrared attenuated total reflectance spectroscopy for soil carbon and particle size determination. Geoderma, Band 213, S. 57-63.

Gebbers, R., Dworak, V., Mahns, B., Weltzien, C., Büchele, D., Gornushkin, I. et al., 2016: Integrated approach to site-specific soil fertility management. In Proceedings of the 13th International Conference on Precision Agriculture (unpaginated, online). Monticello, IL, USA: International Society of Precision Agriculture.

Gerzabek M.H., Antil, R.S., Kögel-Knabner, I., Knicker, H., Kirchmann, H., 2006: How are soil use and management reflected by soil organic matter characteristics: a spectroscopic approach. European Journal Soil Science 57, 485-494.

Gholizadeh, Asa; Carmon, Nimrod; Klement, Aleš; Ben-Dor, Eyal; Borůvka, Luboš, 2017: Agricultural Soil Spectral Response and Properties Assessment: Effects of Measurement Protocol and Data Mining Technique. In: Remote Sensing 9 (10), S. 1078. DOI: 10.3390/rs9101078.

Glaser, B., Haumaier, L., Guggenberger, G. und Zech, W., 1998: Black carbon in soils: the use of benzenecarboxylic acids as specific markers. Organic Geochemistry, Band 29, Ausgabe 4, S. 811-819.

Gogé, F.; Gomez, C.; Jolivet, C.; Joffre, R., 2014: Which strategy is best to predict soil properties of a local site from a national Vis–NIR database? In: Geoderma 213, S. 1–9. DOI: 10.1016/j.geoderma.2013.07.016.

Golchin, A., Oades, J., Skjemstad, J. und Clarke, P., 1994: Study of Free andOccluded Particulate Organic Matter in Soils by Solid state 13C CP/MAS NMR Spectroscopy and Scanning Electron Microscopy. Soil Biology and Biochemistry, Band 32, S. 285-309.

Gomez, C., Viscarra Rossel, R. und McBratney, A., 2008: Soil organic carbon prediction by hyperspectral remote sensing and field vis-NIR spectrscopy: An Australian case study. Geoderma, Band 146, S. 403-411.

Gras, Jean-Philippe; Barthès, Bernard G.; Mahaut, Brigitte; Trupin, Séverine, 2014: Best practices for obtaining and processing field visible and near infrared (VNIR) spectra of topsoils. In: Geoderma 214-215, S. 126–134. DOI: 10.1016/j.geoderma.2013.09.021.

Gregorich, E., Gillespie, A.W., Curtin, D., Sanei, H., Yanni, S.F., 2015: Evaluating biodegradability of soil organic matter by its thermal stability and chemical composition. In: Soil Biology und Biochemistry, S. 1-10.

Gu, B., Schmitt, J., Chen, Z, Liang, L., McCarthy J.F., 1994: Adsorption and Desorption of Natural Organic Matter on Iron Oxide: Mechanisms and Models. Environmental Science and Technology, Band 28, S. 38-46.

Guerrero, C.; Stenberg, B.; Wetterlind, J.; Viscarra Rossel, R. A.; Maestre, F. T.; Mouazen, A. M. et al., 2014: Assessment of soil organic carbon at local scale with spiked NIR calibrations: effects of selection and extra-weighting on the spiking subset. In: European Journal of Soil Science 65 (2), S. 248–263. DOI: 10.1111/ejss.12129.

Guerrero, César; Wetterlind, Johanna; Stenberg, Bo; Mouazen, Abdul M.; Gabarrón-Galeote, Miguel A.; Ruiz-Sinoga, José D. et al., 2016: Do we really need large spectral libraries for local scale SOC assessment with NIR spectroscopy? In: Soil and Tillage Research 155, S. 501–509. DOI: 10.1016/j.still.2015.07.008.

Günzler, H. und Gremlich, H.-U., 2003: IR-Spektroskopie. 4 Hrsg. Weinheim: WILEY-VCH.

Guo, L. und Gifford, R., 2002: Soil carbon stocks and land use change: a meta analysis. In: Global Change Biology, Band 8, Ausgabe 4, S. 345-360.

Gupta, V. und Germida, J., 1988: Distribution of microbial biomass and its acitvity in different soil aggregate size classes as affected by cultivation. In: Soil Biology and Biochemistry, Band 20, Ausgabe 6, S. 777-786.

Hammes, K., Schmidt, M.W.I., Smernik, R.J., Currie, L.A., Ball, W.P., Nguyen, T.H., Lochouran, P., Houel, S., Gustafsson, Ö., Elmquist, M., Cornelisen, G., Skjemstad, J.O., Masiello, C.A., Song, J., Peng, P., Mitra, S., Dunn, J., Hatcher, P., Hockaday, W., Smith, D.M., Hartkopf-Fröder, C., Böhmer, A., Lüer, B., Huebert, B.J., Amelung, W., Brodowski, S., Huang, L., Zhang, W., Gschwend, P.M., Flores-Cervantes, D.X., Largeau, C., Rouzaud, J-N., Rumpel, C., Guggenberger, G., Kaiser, K., Rodionov, A., Gonzalez-Vila, F.J., Gonzalez-Perez, J.A, de la Rosa, J.M., Manning, D.A.C., López-Capél, E., Ding, L., 2007: Comparison of quantification methods to measure fire-derived (black/elemental) carbon in soils and sediments using reference materials from soil, water, sediment and the atmosphere. Global Biogeochemical cycles, Band 21.

Hammes, K., Torn, M., Lapenas, A. und Schmidt, M., 2008: Centennial black carbon turnover observed in a Russian steppe soil. Biogeosciences, Band 5, S. 1339-1350.

Han, L., Sun, K., Jin, J. und Xing, B., 2016: Some concepts of soil organic carbon characteristics and mineral interaction from a review of literature. In: Soil Biology & Biochemistry, Band 94, S. 107-121.

Hararuk, O., Smith, M. J. und Luo, Y., 2015: Microbial models with data-driven parameters predict stronger soil carbon responses to climate change. Global Change Biology, 21(6), S. 2439-2453.

Harrison, R., Fotten, P. und Strahm, B., 2011: Deep Soil Horizons: Contribution and Importance to Soil Carbon Pools and in Assessing Whole-Ecosystem Response to Management and Global Change. In: Forest Science, Band 57, Ausgabe 1, S. 67-76.

Hartge, K. H., und Horn, R., 2009: Die physikalische Untersuchung von Böden. Stuttgart: E. Schweizerbat'sche Verlagsbuchhandlung.

Hassink, J., 1992: Effects of soil texture and structure on carbon and nitrogen mineralization in grassland soils. Biology and Fertility of Soils, Band 14, Ausgabe 2, S. 126-134.

Hassink, J., 1995: Density fractions of soil macroorganic matter and microbial biomass as predictors of C and N mineralization. In: Soil Biology and Biochemistry, Band 27, Ausgabe 8, S. 1099-1108.

Hbirkou, C., Pätzold, S., Mahlein, A.-K. und Welp, G., 2012: Airborne hyperspectral imaging of spatial soil organic carbon heterogeneity at the field-scale. Geoderma, Band 175-176, S. 21-28.

Helfrich, M., Flessa, H., Dreves, A. und Ludwig, B., 2010: Is thermal oxidation at different temperatures suitable to isolate soil organic carbon fractions with different turnover? In: Journal of Plant Nutrition and Soil Science, Band 173, Ausgabe 1, S. 61-66.

Hessisches Landesamt für Geologie und Umwelt HLNUG – (2002): Analysenverfahren – Fachgremium Altlastenanaytik – Teil 6. Arbeitshilfe – Angabe der Messunsicherheit bei Feststoffuntersuchungen aus dem Altlastenbereich. Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie. Wiesbaden. URL: https://www.hlnug.de/fileadmin/dokumente/altlasten/handbuch/11b7t6a.pdf

Hobley, E., Murphy, B. und Simmons, A., 2018: Comment on "Soil organic stocks are systematically overestimated by misuse of the parameters bulk density and rock fragment content" SOIL, Band, 4, Ausgabe 2 (Poeplau et al.,2017, SOIL, Band 3, Ausgabe 1,61-66). Soil Discussion.

Hu T. Taghizadeh-Toosi, A., Olesen, J.E., Jensen, M.L., Sorensen, P., Christensen, B.T., 2019: Converting temperate long-term arable land into semi-natural grassland: decadal-scale changes in topsoil C, N, 13 C and 15 N contents. European Journal of Soil Science 70, 350-360.

Hutengs, Christopher; Ludwig, Bernard; Jung, András; Eisele, Andreas; Vohland, Michael (2018): Comparison of Portable and Bench-Top Spectrometers for Mid-Infrared Diffuse Reflectance Measurements of Soils. In: Sensors (Basel, Switzerland) 18 (4). DOI: 10.3390/s18040993.

Hutengs, Christopher; Seidel, Michael; Oertel, Felix; Ludwig, Bernard; Vohland, Michael (2019): In situ and laboratory soil spectroscopy with portable visible-to-near-infrared and mid-infrared instruments for the assessment of organic carbon in soils. In: Geoderma 355, S. 113900. DOI: 10.1016/j.geoderma.2019.113900.

Huuskonen, J. und Oksanen, T., 2018: Soil sampling with drones and augmented reality in precision agriculture. Computers and Electronics in Agriculture, S. 25-35.

Ibañez Asensio, S., Marques-Mateu, A., Moreno-Ramon, H., Balasch, S., 2013: Statistical relationships between soil colour and soil attributes in semiarid areas, Biosyst. Eng., Band 116, S. 120–129.

Islam, K., Singh, B. und McBratney, A., 2003: Simultaneous estimation of several soil properties by ultra-violet, visible, and near-infrared reflectance spectroscopy. Australian Journal of Soil Research, Band 41, S. 1101-1114.

Izaurralde, Roberto C.; Rice, Charles W.; Wielopolski, Lucian; Ebinger, Michael H.; Reeves, James B.; Thomson, Allison M. et al., 2013: Evaluation of three field-based methods for quantifying soil carbon. In: PloS one 8 (1), e55560. DOI: 10.1371/journal.pone.0055560.

Jacobs, A. et al., 2018: Landwirtschaftlich genutzte Böden in Deutschland - Ergebnisse der Bodenzustandserhebung, Braunschweig: Johann Heinrich von Thünen-Institut.

Janik, L. J.; Skjemstad, J. O.; Shepherd, K. D.; Spouncer, L. R. 2007: The prediction of soil carbon fractions using mid-infrared-partial least square analysis. In: Soil Res. 45 (2), S. 73. DOI: 10.1071/SR06083.

Janik, L., Merry, R. und Skjemstad, J., 1998: Can mid infrared diffuse reflectacne analysis replace soil extractions? Australian Journal of Experimental Agriculture, Band 38, S. 681-696.

Jansinska, E., Wetzel, H., Baumgartl, T. und Horn, R., 2006: Heterogeneity of Physico-Chemical Properties in Structured Soils and Its Consequences. Pedosphere, Band 16, Ausgabe 3, S. 284-296.

Jiang, Qinghu; Li, Qianxi; Wang, Xinggang; Wu, Yu; Yang, Xiaolu; Liu, Feng 2017: Estimation of soil organic carbon and total nitrogen in different soil layers using VNIR spectroscopy: Effects of spiking on model applicability. In: Geoderma 293, S. 54–63. DOI: 10.1016/j.geoderma.2017.01.030.

John, B., Yamashita, T., Ludwig, B. und Flessa, H., 2005: Storage of organic carbon in aggregate and density fractions of silty soils under different types of land use. In: Geoderma, Band 128, S. 63-79.

Kaiser, K. und Guggenberger, G., 2000: The role of DOM sorption to mineral surfaces in the preservation of organic matter in soils. In: Organic Geochemistry, Band 31, Ausgabe 7-8, S. 711-725.

Kaiser, K. und Guggenberger, G., 2003: Mineral surfaces and soil organic matter. European Journal of Soil Science, Band 54, S. 219-236.

Kaiser, K. und Guggenberger, G., 2007: Sorptive stabilization of organicmatter by microporous goethite: sorption into small pores vs. surface complexation. European Journal of Soil Science, Band 58, Ausgabe 1, S. 45-59.

Kaiser, K., Mikutta, R. und Guggenberger, G., 2007: Increased Stability of Organic Matter Sorbed to Ferrihydrite and Goethite on Aging. Soil Science Society America Journal, Band 71, Ausgabe 3, S. 711-719.

Kalbitz, K., Schmerwitz, J., Schwesig, D., Matzner, E., 2003a: Changes in properties of soil-derived dissolved organic matter induced by biodegradation. Soil Biology & Biochemistry, Band 35, S. 1129-1142.

Kalbitz, K., Schmerwitz, J., Schwesig, D. und Matzner, E., 2003b: Biodegradation of soil-derived dissolved organic matter as related to its properties. Geoderma, Band 113, S. 273-291.

Katsumi, N., Yonebayashi, K., Okazaki, M., Nishiyama, S., Nishi, T., Hosaka, A., Watanabe, C., 2016: Characterization of soil organic matter with different degress of humification using evolved gas analysis-mass spectrometry. In: Talanta, Band 155, S. 28-37.

Kätterer, T., Andersson, L., Andrén, O. und Persson, J., 2008: Long-term impact of chronosequential land use change on soil carbon stocks on a Swedish farm. In: Nutrion cycling of Agroecosystems, Band 81, S. 145-155.

Keiluweit, M. und Kleber, M., 2009: Molecular-Level Interactions in Soils and Sediments: The Role of Aromatic π-Systems. In: Environmental Science and Technology, Band 43, Ausgabe 10, S. 3421-3429.

Kessler, W. 2007: Multivariate Datenanalyse für die Pharma-, Bio- und Prozessanalytik. 1. Herausgabe. Wiley-VCH. Weinheim.

Kiem, R. und Kögel-Knabner, I., 2002: Refractory organic carbon in particle-size fractions of arable soils II: organic carbon in relation to mineral surface area and iron oxides in fractions <6 µm. Organic Geochemistry, Band 33, pp. 1699-1713.

Kiem, R. und Kögel-Knabner, I., 2003: Contribution of lignin and polysaccharides to the refractory carbon pool in C-depleted arable soils. In: Soil Biology & Biochemistry, Band 35, Ausgabe 1, S. 101-118.

Kleber, M., Eusterhues, K., Keiluweit, M., Mikutta, C., Mikutta, R., Nico, P.S., 2015: Chapter one - mineral-organic associations: formation, properties, and relevacne in soil environments. Advances in Agronomy, Band 130, S. 1-140.

Kleber, M., Mertz, C., Zikeli, S., Knicker, H. und Jahn, R., 2004: Changes in surface reactivity and organic matter composition of clay subfractions with duration of fertilizer deprivation. European Journal of Soil Science, 55, 381–391

Kleber, M., Sollins, P. und Sutton, 2007: A conceptual model of organo-mineral interactions in soils: self-assembly of organic molecular fragments into zonal structures on mineral surfaces. In: Biogeochemistry, Band. 85, Ausgabe 1, S. 9-24.

Knadel, M., Thomsen, A., Schelde, K., Greve, M. H., 2015: Soil organic carbon and particle sizes mapping using vis–NIR, EC and temperature mobile sensor platform. Computers and Electronics in Agriculture, Band 114, S. 134-144.

Knadel, Maria; Gislum, René; Hermansen, Cecilie; Peng, Yi; Moldrup, Per; Jonge, Lis W. de; Greve, Mogens H. 2017: Comparing predictive ability of laser-induced breakdown spectroscopy to visible near-infrared spectroscopy for soil property determination. In: Biosystems Engineering 156, S. 157–172. DOI: 10.1016/j.biosystemseng.2017.01.007.

Knox, N., Grunwald, S., McDowell, M.L., Bruland, G.L., Myers, D.B., Harris, W.G., 2015: Modelling soil carbon fractions with visible near-infrared (VNIR) and mid-infrared (MIR) spectroscopy. Geoderma, Band 239-240, S. 229-239.

Kodairam, M. und Shibusawa, S., 2013: Using a mobile real-time soil visible-near infrared sensor for high resolution soil property mapping. Geoderma, Band 199, S. 64-79.

Kögel-Knabner, I., Ekschmitt, K., Flessa, H., Guggenberger, G., Matzner, E., Marschner, B., von Lützow, M., 2008a: An integrative approach of organic matter stabilization in temperate soils: Linking chemistry, physics, and biology. Journal of Plant Nutrition and Soil Science - Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde, Band 171, S. 5-13.

Kögel-Knabner, I., Guggenberger, G., Kleber, M., Kandeler, E., Kalbitz, K., Scheu, S., Eusterhues, K., Leinweber, P., 2008b: Organo-mineral assocications in temperate soils: Integrationg biology, mineralogy, and organic matter chemistry. Journal of Plant Nutrition and Soil Science, Band 171, Ausgabe 1, S. 61-82.

Kögel-Knabner, I. und Rumpel, C., 2018: Advances in Molecular Approaches for Understanding Soil Organic Matter Composition, Origin, and Turnover: A Histroical Overview. In: Advances in Agronomy, Band 149, S. 1-48.

Korkanç, S., 2014: Effects of afforestation on soil organic carbon and other soil properties. In: Catena, Band 123, S. 62-69.

Kristensen, E., 1990: Characterization of biogenic organic matter by stepwise thermogravimetry (STG). Biogeochemistry, Band 9, S. 135-159.

Kristl, M., Mursec, M., Sustar, V. und Kristl, J., 2016: Application of thermogravimetric analysis for the evaluation of organic and inorganic carbon contents in agricultural soils. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Band 123, S. 2139-2147.

Kučerík, J., 2017: Thermogravimetry. In: W. White, Hrsg. Encyclopedia of Geochemistry. s.l.: Springer, Cham.

Kučerík, J., Demyan, M. und Siewert, C., 2016: Practical application of thermogravimetry in soil science. In: Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Band 123, Ausgabe 3, S. 2441-2450.

Kučerík, J.; Tokarski, D.; Demyan, M. S.; Merbach, I.; Siewert, C., 2018: Linking soil organic matter thermal stability with contents of clay, bound water, organic carbon and nitrogen. In: Geoderma 316, S. 38–46. DOI: 10.1016/j.geoderma.2017.12.001.

Kuzyakov, Y., Mitusov, A. und Schneckenberger, K., 2006: Effect of C3-C4 vegetation change on d13C and d15N values of soil organic matter fractions separated by thermal stability. Plan and Soil, Band 283, S. 229-238.

Ladoni, M., Bahrami, H., S.K., A. und Norouzi, A., 2010: Estimating soil organic carbon from soil reflectance: a review. Precision Agriculture, Band 11, S. 82-99.

Lagaly, G., Ogawa, M. und Dékány, I., 2013: Clay Mineral-Organic Interactions. In: F. Bergaya und G. Lagaly, Hrsg. Developments in Clay-Science. s.l.:s.n., S. 435-505.

Laganière, J., Angers, D. und Paré, D., 2010: Carbon accumulation in agricultural soils after afforestation: a meta-analysis. Global Change Biology, Band 16, S. 439-453.

Lal, R., 2004: Soil carbon sequestration to mitigate climate change. In: Geoderma, Band 123, S. 1-22.

Lal, R., 2007: Carbon Management in Agricultural Soils. In: Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change, Band 12, Ausgabe 2, S. 303-322.

Lal, R., 2015: Sequestering carbon and increasing productivity by conservation agriculture. In: Journal of soil and water conservation, Band 70, Ausgabe 3, S. 55-62.

Lamparter, A., Bachmann, J., Goebel, M.-O. und Woche, S., 2009: Carbon mineralization in soil: Impact of wetting-drying, aggregation and water repellency. Geoderma, Band 150, S. 324-333.

Landesamt für Geologie und Bergbau, Rheinland-Pfalz, 2005: Geologie von Rheinland-Pfalz. Stuttgart: E.Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung.

Landi L. et al., 2006: Root exudate effects on the bacterial communities, CO2 evolution, nitrogen transformations and ATP content of rhizosphere and bulk soils. Soil Biology and Biochemistry 38, 509-516.

Lehmann, J., Solomon, D., Kinyangi, J., Dathe, L., Wirick, Jacobsen, C., 2008: Spatial complexity of soil organic matter forms at nanometre scales. Nature geoscience, Band 1, S. 238-242.

Lehmann, J. und Kleber, M., 2015: The contentious nature of soil organic matter. Nature, Band 523, S. 60-68.

Leifeld, J. und Kögel-Knabner, I., 2005: Soil organic matter fractions as early indicators for carbon stock changes under different land-use? In: Geoderma, Band 124, Ausgabe 1-2, S. 143-155.

Leifeld, J., Bassin, S. und Fuhrer, J., 2005: Carbon stocks in Swiss agricultural soils predicted by land-use, soil characteristics, and altitude. Agriculture Ecosystems & Environment, Band 105, pp. 255-266.

Leinweber, P., Schulten, H.-R. und Horte, C., 1992: Differential thermal analysis, thermogravimetry and pyrolysis-field ionisation mass spectrometry of soil organic matter in particle-size fractions and bulk soil samples. In: Thermochimica Acta, Band 194, S. 175-187.

Liang, A., Zhang, Y., Zhang, X., Yang, X., McLaughlin, N., Chen, X., Guo, Y., Jia, S., Zhang, S., Wang, L., Tang, J., 2019: Investigations of relationships among aggregate pore structure, microbial biomass, and soil organic carbon in a Mollisol using combined non-destructive measurements and phospholipid fatty acid analysis. Soil & Tillage Research, Band 185, S. 94-101.

Liang, C., Schimel, J. und Jastrow, J., 2017: The importance of anabolism in microbial control over soil carbon storage. Nature microbiology, Band 2.

Liles, G.C., Beaudette, D.E., O'Geen, A.T., Horwath, W.R., 2013: Developing predictive soil C models for soils using quantitative color measurements, Soil Sci. Soc. Am. J., Band 77, S. 2173–2181.

Linsler, D., Sawallisch, A., Höper, H., Schmidt, H., Vohland, M., Ludwig, B., 2017: Near-infrared spectroscopy for determination of soil organic C, microbial biomass C and C and N fractions in a heterogeneous sample of German arable surface soils. Archives of agronomy and soil science, Band 63, Ausgabe 11, S. 1499-1509.

Liu, X., Herbert, S., Hashemi, A., Zhang, X., Ding, G., 2006: Effects of agricultural management on soil organic matter and carbon transformation - a review. Plant Soil Environment, Band 52, S. 531-543.

Lobsey, C. R.; Viscarra Rossel, R. A.; Roudier, P.; Hedley, C. B. 2017: rs-local data-mines information from spectral libraries to improve local calibrations. In: European Journal of Soil Science 68 (6), S. 840–852. DOI: 10.1111/ejss.12490.

Lopez-Capel, E., Abbott, G., Thomas, K. und Manning, D., 2006: Coupling of thermal analysis with quadrupole mass spectrometry and isotope ratio mass spectrometry for simultaneous determination of evolved gases and their carbon isotopic composition. Journal of Analytical and applied pyrolysis, Band 75, S. 82-89.

Lopez-Capel, Elisa; Sohi, Saran P.; Gaunt, John L.; Manning, David A. C., 2005: Use of Thermogravimetry–Differential Scanning Calorimetry to Characterize Modelable Soil Organic Matter Fractions. In: Soil Science Society of America Journal 69 (3), S. 930. DOI: 10.2136/sssaj2005.0930.

Lorenz, K. und Lal, R., 2005: The depth distribution of soil organic carbon in relation to land use and management and the potential of carbon sequestration in subsoil horizons. In: Advances in Agronomy, Band 88, S. 35-66.

Ludwig, B., John, B., Ellerbrock, R., Kaiser, M., Flessa, H., 2003: Stabilization of carbon from maize in a sandy soil in a long-term experiment. European Journal of Soil Science, Band 54, S. 117-126.

Ludwig, B., Nitschke, R., Terhoeven-Urselmans, T., Michel, K., Flessa, H., 2008: Use of mid-infrared spectrscopy in the diffuse-reflectacne mode for the prediction of the composition of organic matter in soil and litter. Journal of Plant Nutrition and Soil Science, Band 171, S. 384-391.

Ludwig, B., Sawallisch, A., Heinze, S., Joergensen, R.G., Vohland, M., 2015b: Usefulness of middle infrared spectroscopy for an estimation of chemical and biological soil properties - Underlying principles and comparision of different software packages. Soil Biology & Biochemistry, Band 86, S. 116-125.

Ludwig, B., Linsler, D., Höper, H., Schmidt, H., Piepho, H.-P., Vohland, M., 2016: Pitfalls in the use of middle-infrared spectroscopy: representativeness and ranking criteria for the estimation of soil properties. Geoderma, Band 268, S. 165-175.

Ludwig, B., Murugan, R., Ramakrishna Parama, V.R., Vohland, M., 2019: Accuracy of estimating soil properties with mid-infrared spectroscopy: Implications of different chemometric approaches and software packages related to calibration sample size. Soil Science Society of America Journal (SSSAJ) – Nutrient Management & Soil & Plant Analysis, doi:10.2136/sssaj2018.11.0413

Ludwig, M., Achtenhagen, J., Miltner, A., Eckhardt, K.-U., Leinweber, P., Emmerling, C., Thiele-Bruhn, S., 2015a: Microbial contribution to SOM quantity and quality in density fractions of temperate arable soils. Soil Biology & Biochemistry, Band 81, S. 311-322.

Ma, W., Li, Z., Ding, K., Huang, B., Nie, X., Lu, Y., Xiao, H., Zeng, G., 2016: Stability of soil organic carbon and potential carbon sequestration at eroding and deposition sites. In: Journal of Soils and Sediments, Band 16, Ausgabe 6, S. 1705-1717.

Madejová, J. und Komadel, P., 2001: Baseline studies of the clay minerals society source clays: infrared methods. Clays and Clay Minerals, Band 49 Ausgabe 5, S. 410-432.

Mahmood, Hafiz Sultan; Bartholomeus, Harm M.; Hoogmoed, Willem B.; van Henten, Eldert J., 2013: Evaluation and implementation of vis-NIR spectroscopy models to determine workability. In: Soil and Tillage Research 134, S. 172–179. DOI: 10.1016/j.still.2013.08.008.

Maillard, E., McConkey, B. und Angers, D., 2017: Increased uncertainty in soil carbon stock measurement with spatial scale and sampling profile depth in wolrd grasslands: A systematic analysis. Agriculture, Ecosystems and Environment, Band 236, S. 268-276.

Manning, D., Lopez-Capel, E. und Barker, S. 2005: Seeing soil carbon: use of thermal analysis in the characterization of soil C reservoirs of differing stability. Mineralogical Magazine, Band 69, Ausgabe 4, S. 425-435.

Marriott, E.E. and Wander, M., 2006: Qualitative and quantitative differences in particulate organic matter fractions in organic and conventional farming systems. Soil Biology and Biochemistry Band 38, Ausgabe 7, 1527-1536.

Marschner, B., Brodowski, S., Dreves, A., Gleixner, G., Gude, A., Grootes, P., Hamer, U., Heim, A., Jandl, G., Ji, R., Kaiser, K., Kalbitz, K., Kramer, C., Leinweber, P., Rethemeyer, J., Schäffer, A., Schmidt, M., Schwark, L., Wiesenberg, G., 2008: How relevant is recalcitrance for the stabilization of organic matter in soils? In: Journal of Plant Nutrition and Soil Science, Band 171, Ausgabe 1, S. 91-110.

Martyniuk, S., Koziel, M., Stalenga, J. and Jonczyk, K., 2016: Labile factions of soil organic matter and microbial characteristics of soil under organic and conventional crop management systems. Biological Agriculture and Horticulture, Band 32, Ausgabe 1, 1-6.

Masiello, C., 2004: New directions in black carbon organic geochemistry. Marine Chemistry, Band 92, Ausgabe 1-4, S. 201-213.

Mbuthia, L. et al., 2015: Long term tillage, cover crop, and fertilization effects on microbial community structure, activity: Implications for soil quality. Soil Biology and Biochemistry, Band 89, pp. 24-34.

McCarty, G. et al., 2002: Mid-Infrared and Near-Infrared Diffues Reflectance Spectroscopy for Soil Carbon Measurement. Soil Science Society of America Journal, Band 66, Ausgabe 2, S. 640-646.

Mehra, O., und Jackson, M., 1960: Iron Oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. In: Clays and Clay Minerals, 317-327.

Meier, M. et al., 1999: Fractionation of aquatic natural organic matter upon sorption to goethite and kaolinite. Chemical Geology, Band 157, Ausgabe 3-4, S. 275-284.

Meyer, W. 2013: Geologie der Eifel. 4 Herausgabe. Schweizerbart. Stuttgart.

Miao, S., Qiao, Y., You, M. und Zhang, F., 2015: Thermal stability of soil organic matter was affected by 23-yr maize and soybean continuous cultivation in northeast of China. In: Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Band 123, Ausgabe 3, S. 2045-2051.

Mikhailova, E., Post, C., Magrini-Bair, K. und Castle, J., 2006: Pedogenic carbonate concretions in the russian chernozem. Soil Science, Band 171, Ausgabe 12, S. 981-991.

Mikutta, R., Mikutta, C., Kalbitz, K., Scheel, T., Kaiser, K., Jahn, R., 2007: Biodegradation of forest floor organic matter bound to minerals via different binding mechanisms. In: Geochimica et Cosmochimica Acta, Band 71, Ausgabe 10, S. 2569-2590.

Mikutta, R., Kleber, M. und Jahn, R., 2005: Poorly crystalline minerals protect organic carbon in clay subfractions from acid subsoil horizons. Geoderma, Band 128, S. 106-115.

Mikutta, R., Kleber, M., Torn, M. und Jahn, R., 2006: Stabilization of soil organic matter: association with minerals or chemical recalcitrance? Biogeochemistry, Band 77, S. 25-56.

Miltner, A., Kindler, R., Knicker, H., Richnow, H.-H., Kästner, M., 2009: Fate of microbial biomass-derived amino acids in soil and their contribution to soil organic matter. Organic Geochemistry, Band 40, Ausgabe 9, S. 978-985.

Miltner, A., Bombach, P., Schmidt-Brücken, B. und Kästner, M., 2012: SOM genesis: microbial biomass as a significant source. Biogeochemistry, Band 111, S. 41-55.

Minasny, B.; Mcbratney, A. B.; Tranter, G.; Murphy, B. W., 2008: Using soil knowledge for the evaluation of mid-infrared diffuse reflectance spectroscopy for predicting soil physical and mechanical properties. In: European Journal of Soil Science 59 (5), S. 960–971. DOI: 10.1111/j.1365-2389.2008.01058.x.

Minderman, G., 1968: Addition, Decomposition and Accumulation of Organic Matter in Forests. Journal of Ecology, Band 56, Ausgabe 2, S. 355-362.

Moreira, C. S.; Brunet, D.; Verneyre, L.; Sá, S. M. O.; Galdos, M. V.; Cerri, C. C.; Bernoux, M., 2009: Near infrared spectroscopy for soil bulk density assessment. In: European Journal of Soil Science 60 (5), S. 785–791. DOI: 10.1111/j.1365-2389.2009.01170.x.

Moyano, F., Manzoni, S. und Chenu, C., 2013: Responses of soil heterotrophic respiration to moisture availability: An exploration processes and models. In: Soil Biology & Biochemistry, Band 59, S. 72-85.

Mummey, D. und Stahl, P., 2004: Analysis of Soil Whole- and Inner-Microaggregate Bacterial Communities. Microbial Ecology, Band 48, S. 41-50.

Mummey, D., Holben, W., Six, J. und Stahl, P., 2006: Spatial Straification of Soil Bacterial Populations in Aggregates of Diverse Soils. Microbial Ecology, Band 51, S. 404-411.

Munzert, Manfred; Kießling, Günter; Übelhör, Walter; Nätscher, Ludwig; Neubert, Karl-Heinz, 2007: Expanded measurement uncertainty of soil parameters derived from proficiency-testing data. In: J. Plant Nutr. Soil Sci. 170 (6), S. 722–728. DOI: 10.1002/jpln.200620701.

Nawar, S.; Mouazen, A. M.,2019: On-line vis-NIR spectroscopy prediction of soil organic carbon using machine learning. In: Soil and Tillage Research 190, S. 120–127. DOI: 10.1016/j.still.2019.03.006.

Ng, W., Minasny, B., de Sousa Mendes, W., Demattê, J.A.M., 2019: Estimation of effective calibration sample size using visible near infrared spectroscopy: deep learning vs machine learning. SOIL Discussions, doi: 10.5194/soil-2019-48

Nguyen, T. T.; Janik, L. J.; Raupach, M. (1991): Diffuse reflectance infrared fourier transform (DRIFT) spectroscopy in soil studies. In: Soil Res. 29 (1), S. 49. DOI: 10.1071/SR9910049.

Nie, X., Li, Z., Huang, J., Liu, L., Xiao, H., Liu, C., Zeng, G., 2018: Thermal stability of organic carbon in soil aggregates as affected by soil erosion and deposition. In: Soil & Tillage Research, Band 175, S. 82-90.

Nocita, M., Stevens, A., Noon, C. und van Wesemael, B., 2013: Prediction of soil organic carbon for different levels of soil moisture using Vis-NIR spectroscopy. Geoderma, Band 199, S. 37-42.

Nocita, Marco; Stevens, Antoine; van Wesemael, Bas; Aitkenhead, Matt; Bachmann, Martin; Barthès, Bernard et al., 2015: Soil Spectroscopy: An Alternative to Wet Chemistry for Soil Monitoring. In:, Bd. 132: Elsevier (Advances in Agronomy), S. 139–159.

O' Rourke, S. M.; Holden, N. M., 2011: Optical sensing and chemometric analysis of soil organic carbon - a cost effective alternative to conventional laboratory methods? In: Soil Use & Management 27 (2), S. 143–155. DOI: 10.1111/j.1475-2743.2011.00337.x.

Pallottino, F. et al., 2019: Optoelectronic proximal sensing vehicle-mounted technologies in precision agriculture: A review. Computers and Electronics in Agriculture, Band 162, S. 859-873.

Pancholy, S. und Rice, E., 1972: Effects of storage conditions on activities of urease, invertase, amylase, and dehydrogenase in soil. Soil Science Society of America Journal, Band 36, Ausgabe 3, S. 536-537.

Parikh, Sanjai J.; Goyne, Keith W.; Margenot, Andrew J.; Mukome, Fungai N.D.; Calderón, Francisco J., 2014: Soil Chemical Insights Provided through Vibrational Spectroscopy. In:, Bd. 126: Elsevier (Advances in Agronomy), S. 1–148.

Parras-Alcántara, L., Lozano-García, B., Brevik, E. und Cerdá, A., 2015: Soil carbon stocks assessment in Mediterranean natural areas: A comparison of entire soil profiles and soil control sections. In: Journal of Environmental Management, Band 155, S. 219-228.

Parton, W., 1996: The CENTURY Model. Evaluation of Soil Organic matter Models, S. 283-291.

Paul, E., 2015: Soil Microbiology, ecology and biochemistry. 4. Herausgabe. Burlington, MA: Academic Press

Paul, S. S.; Coops, N. C.; Johnson, M. S.; Krzic, M.; Smukler, S. M., 2019: Evaluating sampling efforts of standard laboratory analysis and mid-infrared spectroscopy for cost effective digital soil mapping at field scale. In: Geoderma 356, S. 113925. DOI: 10.1016/j.geoderma.2019.113925.

Paustian, K., Six, J., Elliott, E. und Hunt, H., 2000: Management options for reduction CO2 emissions from agricultural soils. Biogeochemistry, Band 48, Ausgabe 1, S. 147-163.

Peltre, C., Fernández, J., Craine, J. und Plante, A., 2013: Relationships between Biological and Thermal Indices of Soil Organic Matter Stability Differ with Soil Organic Carbon Level. In: Soil Science Society of America Journal, Band 77, Ausgabe 6, S. 2020-2028.

Piekarczyk, J., Kaźmierowski, C. und Sławomir, K., 2016: Effects of Soil Surface Roughness on Soil Reflectance Measured in Laboratory and Outdoor Conditions. In: IEEE Journal of Selected Topics in Applied Earth Observations and Remote Sesning, Band 9, S. 827-834.

Pimstein, A., Notesco, G. und Ben-Dor, E., 2010: Performance of Three Identical Spectrometers in Retrieving Soil Reflectance under Laboratory Conditions. Soil Science Society of America Journal, Band 75, Ausgabe 2, S. 110-174.

Pirie, A., Singh, B. und Islam, K., 2005: Ultra-violet, visible, near-infrared, and mid-infrared diffuse reflectance spectroscopic techniques to predict several soil properties. In: Australian Journal of Soil Research, Band 713-721, S. 43.

Plante, A., Fernández, J., Haddix, M., Steinweg, M., Contant, R., 2011: Biological, chemical and thermal indices of soil organic matter stability in four grassland soils. In: Soil Biology und Biochemistry, Band 43, Ausgabe 5, S. 1051-1058.

Plante, A., Fernàndez, J. und Leifeld, J., 2009: Application of thermal analysis techniques in soil science. In: Geoderma, Band 153, Ausgabe 1-2, S. 1-10.

Plante, A., Pernes, M. und Chenu, C., 2005: Changes in clay-associated organic matter qualtiy in a C depletion sequence as measured by differential thermal analyses. In: Geoderma, Band 129, Ausgabe 3-4, S. 186-199.

Poeplau, C. Don, A., Vesterdal, L., Leifeld, J., van Wesemael, B., Schumacher, J., Gensior, A., 2011: Temporal dyanmics of soil organic carbon after land-use change in the temperature zone- carbon response functions as a model approach. In: Global Change Biology, Band 17, Ausgabe 7, S. 2415-2427.

Poeplau, C. und Don, A., 2013: Sensitivity of soil organic carbon stocks and fractions to different land-use changes across Europe. In: Geoderma, Band 192, S. 189-201.

Poeplau, C., Vos, C. und Don, A., 2017: Soil organic carbon stocks are systematically overestimated by misuse of the parameters bulk density and rock fragment content. In: Soil, Band 3, Ausgabe 1, S. 61-66.

Porras, R., Pries, C., McFarlane, K., Hanson, P., Torn, M., 2017: Association with pedogenic iron and aluminum: effects on soil organic carbon storage and stability in four temperate forest soils. Biogeochemistry, Band 133, pp. 333-345.

Post, W. und Kwon, K., 2000: Soil carbon Sequestration and Land-Use Change: Processes and Potential. In: Global Change Biology, Band 6, Ausgabe 3, S. 317-328.

Potter, K., Torbert, H., Johnson, H. und Tischler, C., 1999: Carbon storage after long-term grass establishment on degraded soils. Soil Science, Band 164, Ausgabe 10, S. 718-725.

Powlson, D., Stirling, C., Jat, M, Gerard, B., Palm, C., Sanchez, P., Cassman, K., 2014: Limited potential of no-till agriculture for climate change mitigation. Nature climate change, Band 4, S. 678-683.

Quideau, S., Chadwick, O., Trumbore, S., Johnson-Maynard J., Grahman, R., Anderson, M., 2001: Vegetation control on soil organic matter dynamics. Organic Geochemistry, Band 32, S. 247-252.

R Core Team, 2019: R: A languange and environment for statistical computing. R Foundation for Staistical Computing, Vienna, Austria. URL https://www.R-project.org/.

Ramirez-Lopez, L., Wadoux, A.M.J.-C., Franceschini, M.H.D., Terra, F.S., Marques, K.P.P., Sayão, V.M. und Demattê, J.A.M., 2019: Robust soil mapping at the farm scale with vis-NIR spectroscopy. In: European Journal of Soil Science, Band 70, S. 378-393.

Rasse, D., Mulder, J., Moni, C. und Chenu, C., 2006: Carbon Turnover Kinectics with Depth in a French Loamy Soil. Soil Science Society of America Journal, Band 70, Ausgabe 6, S. 2097-2105.

Rees, R., Bingham, I., Baddeley, J. und Watson, C., 2005: The role of plants and land management in sequestering soil carbon in temperate arable and grasslandecosystems. In: Geoderma, Band 128, Ausgabe 1-2 S. 130-154.

Reeves III, J. und Smith, D., 2009: The potential of mid- and near-infrared diffuse reflectacne spectroscopy for determining major- and trace-element concentrations in soils from a geochemical surrvey of North America. Applied Geochemistry, Band 1472-1481, S. 24.

Reeves, J. B.; McCarty, G. W.; Hively, W. D. 2010: Mid- Versus Near-Infrared Spectroscopy for On-Site Analysis of Soil. In: Raphael A. Viscarra Rossel, Alex B. McBratney und Budiman Minasny (Hg.): Proximal Soil Sensing, Bd. 38. Dordrecht: Springer Netherlands, S. 133–142.

Reeves, James B., 2010: Near- versus mid-infrared diffuse reflectance spectroscopy for soil analysis emphasizing carbon and laboratory versus on-site analysis: Where are we and what needs to be done? In: Geoderma 158 (1-2), S. 3–14. DOI: 10.1016/j.geoderma.2009.04.005.

Reichel, R., Patzelt, D., Barleben, C., Rosendahl, I., Ellerbrock, R.H., Thiele-Bruhn, S., 2014: Soil microbial community responses to sulfadiazine-contaminated manure in different soil microhabitats. Applied Soil Ecology, Band 80, S. 15-25.

Rennert, T., Händel, C., Höschen, C., Lugmeier, J., Steffens, M., Totsche, K. U., 2014: A NanoSIMS study on the distribution of soil organic matter, iron and manganese in a nodule form a Stagnosol. European Journal of Soil Science, Band 65, S. 684-692.

Rhoton, F. und Tyler, D., 1990: Erosion-Induced Changes in the Properties of a Fragipan Soil. In: Soil Science Society of America Journal, Band 54, Ausgabe 1, S. 223-228.

Richter, N.; Jarmer, T.; Chabrillat, S.; Oyonarte, C.; Hostert, P.; Kaufmann, H. 2009: Free Iron Oxide Determination in Mediterranean Soils using Diffuse Reflectance Spectroscopy. In: Soil Science Society of America Journal 73 (1), S. 72. DOI: 10.2136/sssaj2008.0025.

Rinnan, Åsmund; van den Berg, Frans; Engelsen, Søren Balling 2009: Review of the most common pre-processing techniques for near-infrared spectra. In: TrAC Trends in Analytical Chemistry 28 (10), S. 1201–1222. DOI: 10.1016/j.trac.2009.07.007.

Rodionov, A., Pätzold, S., Welp, G., Pallares, R., Damerow, L., Amelung, W., 2014: Sensing of Soil Organic Carbon Using Visible and Near-Infrared Spectroscopy at Variable Moisture and Surface Roughness. Soil Science Society of America Journal, Band 78, Ausgabe 3, S. 949-957.

Rodionov, A., Welp, G., Damerow, L., Berg, T., Amelung, W., Pätzold, S., 2015: Towards on-the-go field assessment of soil organic carbon using Vis-NIR diffuse reflectance spectroscopy: Developing and testing a novel tractor-driven measuring chamber. Soil & Tillage Research, Band 145, S. 93-102.

Roudier, P.; Hedley, C. B.; Ross, C. W. 2015: Prediction of volumetric soil organic carbon from field-moist intact soil cores. In: Eur J Soil Sci 66 (4), S. 651–660. DOI: 10.1111/ejss.12259.

Rovira, P., Kurz-Besson, C., Coûteaux, M.-M. und Vallejo, V., 2008: Changes in litter properties during decomposition: A study by differential thermogravimetry and scanning calorimetry. In: Soil Biology & Biochemistry, Band 40, Ausgabe 1, S. 172-185.

Ruf, T., Makselon, J., Udelhoven, T. und Emmerling, C., 2018: Soil quality indicator response to land-use change from annual to perennial bioenergy cropping system in Germany. Global Change Biology Bioenergy, Band 10, Ausgaben 7, S. 444-459.

Rumpel, C. und Kögel-Knabner, I. 2011: Deep soil organic matter - a key but poorly understood component of terrestrial C cycle. In: Plant and Soil, Band 338, Ausgabe 1-2, S. 143-158.

Rumpel, C., Kögel-Knabner, I. und Bruhn, F., 2002: Vertical distribution, age, and chemical composition of organic carbon in two forest soils of different pedogenesis. Organic Geochemistry, Band 33, S. 1131-1142.

Saby, N., Bellamy, P., Morvan, X., Arrouays, D., Jones, R., Verheijen, F., Kibblewhite, M., Verdoot, A., Üveges, J., Freudenschuß, A., Simota, C., 2008: Will European soil-monitoring networks be able to detect changes in topsoil organic carbon content. Global Change Biology, Band 14, Ausgabe 10, S. 2432-2442.

Saenger, A., Cécillon, L., Sebag, D. und Brun, J.-J., 2013: Soil organic carbon quantity, chemistry and thermal stability in a mountainous landscape: A Rock-Eval pryrolysis survey. In: Organic Geochemistry, Band 54, S. 101-114.

Saidy, A. et al., 2013: The sorption of organic carbon onto differing clay minerals in the presence and absence of hydrous iron oxide. Geoderma, Band 209-210, S. 15-21.

Sarkar, B., Megharaj, M., Shanmuganathan, D. und Naidu, R., 2013: Toxicity of organoclays to microbial processes and earthworm survival in soils. In: Journal of Hazardous Materials, Band 261, S. 793-800.

Sauer, T. et al., 2013: Auswirkungen des Klimawandels auf die Ressource Boden in Rheinland-Pfalz., Mainz: Rheinland-Pfalz Kompetenzzentrum für Klimawandelfolgen.

Schiedung, M. et al., 2017: Thermal oxidation does not fractionate soil organic carbon with differing biological stabilities. In: Journal of Plant Nutrition and Soil Science, Band 180, Ausgabe 1, S. 18-26.

Schimel, J., 1995: Terrestrial ecosystems and the carbon cycle. In: Global Change Biology, Band 1, Ausgabe1, S. 77-91.

Schjønning, P.; Jonge, L. W. de; Munkholm, L. J.; Moldrup, P.; Christensen, B. T.; Olesen, J. E., 2012: Clay Dispersibility and Soil Friability—Testing the Soil Clay-to-Carbon Saturation Concept. In: Vadose Zone Journal 11 (1), S. 0. DOI: 10.2136/vzj2011.0067.

Schmidt, L., Warnstorff, K., Dörfel, H., Leinweber, P., Lange, H., Merbach, W., 2000: The influence of fertilization and rotation on soil organic matter and plant yields in the long-term Eternal Rye trial in Halle (Saale), Germany. Journal of Plant Nutritionand Soil Science -Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde, Band 163, Ausgabe 6, S. 639-648.

Schmidt, M., Torn, M., Abiven, S., Dittmar, T., Guggenberger, G., Janssens, I., Kleber, M., Kögel-Knabner, I., Lehmann, J., Manning, D., Nannipieri, P., Rasse, D., Weiner, S., Trumbore, S.; et al., 2011: Persistence of soil organic matter as an ecosystem property. Nature, Band 478, S. 49-56.

Schmidt, M. und Noack, A., 2000: Black carbon in soils and sediments: Analysis, distribution, implications, and current challenges. In: Global Biogeochemical cycles, Band 14, Ausgabe 3, S. 777-793.

Schmidt, W., Skjemstad, J. und Jäger, C., 2002: Carbon isotope geochemistry and nanomorphology of soil black carbon: Black chernozemic soils in central Europe originate from ancient biomass burning. Global Biogeochemical Cycles, Band 16, Ausgabe 4.

Schrumpf, M., Schulze, E., Kaiser, K. und Schumacher, J., 2011: How accurately can soil organic carbons stocks and stock changes be quantified by soil inventories? In: Biogeosciences, Band 8, Ausgabe 5, S. 1193-1212.

Seidel, M., Hutengs, C., Ludwig, B., Thiele-Bruhn, S., Vohland, M., 2019: Strategies for the efficient estimation of soil organic carbon at the field scale with vis-NIR spectroscopy: Spectral libraries and spiking vs. local calibrations. In: Geoderma 354, S. 113856. DOI: 10.1016/j.geoderma.2019.07.014.

Shrestha, G., Traina, S. und Swanston, C., 2010: Black Carbon's Properties and Role in the Environment: A Comprehensive Review. In: Sustainability, Band 2, Ausgabe 1, S. 294-320.

Siewert, C., 2004: Rapid Screening of Soil Properties using Thermogravimetry. In: Soil Science Society of America, Band 68, Ausgabe 5, S. 1656-1661.

Siewert, C., Demyan, M. und Kučerík, J., 2012: Interrelations between soil respiration and its thermal stability. In: Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Band 110, S. 413-419.

Singh, M. et al., 2017: Influence of physico-chemical properties of soil clay fractions on the retention of dissolved organic carbon. Environmental geochemistry and health.

Singh, M. et al., 2018: Stabilization of Soil Organic Carbon as Influenced by Clay Mineralogy. In: Advances in Agronomy, Band 148, S. 33-84.

Sissoko, A. und Kokoasse, K.-A., 2010: Carbon decomposition in broiler litter-amended soils. In: Soil Biology & Biochemistry, Band 42, Ausgabe 4, S. 543-550.

Six, J., Elliott, E. und Paustian, K., 2000: Soil macroaggregate turnover and microaggregate formation: a mechanism for C sequestration under no-tillage agriculture. In: Soil Biology & Biochemistry, Band 32, Ausgabe 14, S. 2099-2103.

Six, J., Elliott, E., Paustian, K. und Doran, J., 1998: Aggregation and Soil Organic Matter Accumulation in Cultivated and Native Grassland Soils. Soil Science Society of America Journal, Band 62, S. 1367-1377.

Smith, P. et al., 2007: Changes in mineral soil organic carbon stocks in the croplands of European Russia and the Ukraine, 1990-2070; comparison of three models and implications for climate mitigation. In: Regional Environmental Change, Band 7, Ausgabe 2, S. 105-119.

Smith, P., 2004: Carbon sequestration in croplands: the potential in Europe and the global context. European Journal of Agronomy, Band 20, S. 229-236.

Smith, P., 2008: Land use change and soil organic carbon dynamics. In: Nutrition cycling in Agroecosystems, Band 81, Ausgabe 2, S. 169-179.

Smith, W., Desjardins, R. und Pattey, E., 2000: The net flux of carbon from agricultural soils in Canada 1970-2010. Global Change Biology, Band 6, Ausgabe 5, S. 557-568.

Sollins, P., Homann, P. und Caldwell, B., 1996: Stabilization and destabilization of soil organic matter: mechanisms and controls. In: Geoderma, Band 74, Ausgabe 1-2, S. 65-105.

Somers, B., Asner, G., Tits, L. und Coppin, P., 2011: Endmember variability in Spectral Mixture Analysis: A review. Remote Sensing of Environment, Band 115, S. 1603-1616.

Soriano-Disla, J. M.; Janik, L.; McLaughlin, M. J.; Forrester, S.; Kirby, J.; Reimann, C., 2013: The use of diffuse reflectance mid-infrared spectroscopy for the prediction of the concentration of chemical elements estimated by X-ray fluorescence in agricultural and grazing European soils. In: Applied Geochemistry 29, S. 135–143. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2012.11.005.

Soriano-Disla, José M.; Janik, Les J.; Viscarra Rossel, Raphael A.; Macdonald, Lynne M.; McLaughlin, Michael J., 2014: The Performance of Visible, Near-, and Mid-Infrared Reflectance Spectroscopy for Prediction of Soil Physical, Chemical, and Biological Properties. In: Applied Spectroscopy Reviews 49 (2), S. 139–186. DOI: 10.1080/05704928.2013.811081.

Sponagel et al., 2005: Bodenkundliche Kartieranleitung, 5. Ausgabe, Hannover: E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung.

Steffens, M. und Buddenbaum, H., 2013: Laboratory imaging spectroscopy of a stagnic Luvisol profile - High resolution soil characterisation, classification and mapping of elemental concentrations. Geoderma, Band 195-196, S. 122-132.

Steffens, M., Kohlpaintner, M. und Buddenbum, H., 2014: Fine spatial resolution mapping of soil organic matter quality in Histosol profile. European Journal of Soil Science, Band 65, S. 827-839.

Stenberg, Bo; Viscarra Rossel, Raphael A.; Mouazen, Abdul Mounem; Wetterlind, Johanna (2010): Visible and Near Infrared Spectroscopy in Soil Science. In:, Bd. 107: Elsevier (Advances in Agronomy), S. 163–215.

Stets, J., 2004: Geologische Karte der Wittlicher Rotliegend-Senke 1:50000. Mainz: Landesamt für Geologie und Bergbau

Stevens, A. et al., 2008: Laboratory, field and airborne spectroscopy for monitoring organic. Geoderma, Band 144, S. 395-404.

Stevens, A. et al., 2010: Measuring soil organic carbon in croplands at regional scale using airborne imaging spectroscopy. Geoderma, Band 158, S. 32-45.

Stevens, A., Ramirez-Lopez, L., 2013: An Introduction to the Prospectr Package. R Package Vignette. (R Package Version 0.1.3).

Stewart, C. et al., 2007: Soil carbon saturation: concept, evidence and evaluation. In: Biogeochemistry, Band 86, Ausgabe 1, S. 19-31.

Stumpe, B.; Weihermüller, L.; Marschner, B., 2011: Sample preparation and selection for qualitative and quantitative analyses of soil organic carbon with mid-infrared reflectance spectroscopy. In: European Journal of Soil Science 62 (6), S. 849–862. DOI: 10.1111/j.1365-2389.2011.01401.x.

Stumpf, F., Keller, A., Schmidt, K., Mayr, A., Gubler, A., Schaepman, M., 2018: Spatio-temporal land use dynamics and soil organic carbon in Swiss agroecosystems. Agriculture, Ecosystems and Environment, Band 258, S. 129-142.

Sutton, R. und Sposito, G., 2006: Molecular simulation of humic substance-Ca-montmorillonite complexes. Geochimica et Cosmochimica Acta, Band 70, S. 3566-3581.

Tabatabai, Salman; Knadel, Maria; Thomsen, Anton; Greve, Mogens H., 2019: On-the-Go Sensor Fusion for Prediction of Clay and Organic Carbon Using Pre-processing Survey, Different Validation Methods, and Variable Selection. In: Soil Science Society of America Journal 83 (2), S. 300. DOI: 10.2136/sssaj2018.10.0377.

Tan, K.H., Hajek, B.F., Barshad, I., 1986: Thermal analysis techniques. In: Klute, A. (Ed.), Methods of Soil Analysis, Part I. Physical and Mineralogical Methods. Agronomy

Tan, W., Wang, G., Huang, C., Gap, R., Xi, B., Zhu, B., 2017: Physico-chemical protection, rather than biochemical composition, governs the responses of soil organic carbon decomposition to nitrogen addition in a temperate agroecosystem. In: Science of the Total Environment, Band 598, S. 282-288.

Tatzber, M., 2007: An alternative method to measure carbonate in soils by FT-IR spectroscopy. Environmental Chemistry Letters, Band 5, Ausgabe 1, S. 9-12.

Terhoeven-Urselmans, T., Michel, K., Helfrich, M., Flessa, H., Ludwig, B., 2006: Near-infrared spectroscopy can predict the composition of organic matter in soil and litter. Journal of Plant Nutrition and Soil Science, Band 169, S. 168-174.

Terhoeven-Urselmans, T., Schmidt, H., Joergensen, R. und Ludwig, B., 2008: Usefulness of near-infrared spectroscopy to determine biological and chemical soil properties: Importance of sample pre-treatment. Soil Biology & Biochemistry, Band 40, S. 1178-1188.

Terra, F.S., Viscarra Rossel, R. und Demattê, J.A.M., 2019: Spectral fusion by Outer Product Analysis (OPA) to improve predictions of soil organic C. Geoderma, Band 335, S. 35-46.

Thaler, E.A., Larsen, I.J. und Yu, Q., 2019: A New Index for Remote Sensing of Soil Organic Carbon Based Solely on Visible Wavelengths. Soil Science Society of Anerica Journal, Band 83, S. 1443-1450.

Thiele-Bruhn S., Leinweber, P., Eckhardt, K.-U., Siem, H.K., Blume, H.-P., 2014: Chernozem properties of Black Soils in the Baltic region of Germany as revealed by massspectrometric fingerprinting of organic matter. Geoderma 213, 144–154.

Tisdall, J. und Oades, J., 1982: Organic matter and water-stable aggregates in soils. In: Journal of Soil Science, Band 33, Ausgabe 2, S. 141-163.

Todd-Brown, K., Randerson, J., Post, W., Hoffmann, F., Tarnocai, C., Schuur, E., Allison, S., 2013: Causes of variation in soil carbon simulations from CMIP5 Earth system models and comparison with observations. Biogeosciences, Band 10, Ausgabe 3, S. 1717-1736.

Tombácz, E., Libor, Z., Illés, E., Majzik, A., Klumpp, E., 2004: The role of reactive surface sites and complexation by humic acids in the interaction of clay and minral andiron oxide particles. Organic Geochemistry, Band 35, S. 257-267.

Tóth, G., Jones, A. und Montanarella, L., 2013: The LUCAS topsoil database and derived information on the regional variability of cropland topsoil properties in the European Union. Environmental Monitoring and Assessment, Band 185, Ausgabe 9, S. 7409-7425.

Totsche, K., Amelung, W., Gerzabek, M., Guggenberger, G., Klumpp, E., Knief, C., Lehndorff, E., Mikutta, R., Peth, S., Prechtel, A., Ray, N., Kögel-Knabner, I., 2018: Review Article - Microaggregates in soils. Journal of Plant Nutrition and Soil Science - Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde, Band 181, S. 104-136.

Towett, E., Shepherd, K., Sila, A., Aynekulu, E., Cadisch, G., 2015a: Mid-Infrared and Total X-Ray Fluorescene Spectroscopy Complementarity for Assessment of Soil properties. Soil Science Society of America Journal.

Towett, E., Shepherd, K., Tondoh, J., Winowiecki, L., Lulseged, T., Nyambura, M., Sila, A., Vagen, T.-G., Cadisch, G., 2015b: Total elemental composition of soils in Sub-Saharan Africa and relationship with soil forming factors. Geoderma Regional, Band 5, pp. 157-168.

Tranter, G.; Minasny, B.; Mcbratney, A. B.; Murphy, B.; Mckenzie, N. J.; Grundy, M.; Brough, D. 2007: Building and testing conceptual and empirical models for predicting soil bulk density. In: Soil Use & Management 23 (4), S. 437–443. DOI: 10.1111/j.1475-2743.2007.00092.x.

Troitiño F., Gil-Sotres F., Leirós M.C., Trasar-Cepeda C., Seoane S., 2008: Effect of land use on some soil properties related to the risk of loss of soil phosphorus. Land Degradation and Development 19, 21-35.

Udelhoven, T., Emmerling, C. und Jarmer, T., 2003: Quantitative analysis of soil chemical properties with diffuse reflectance spectrometry and partical least-square regression: A feasibility study. Plant and Soil, Band 251, Ausgabe 2, S. 319-329.

van de Broek, M., Govers, G., 2019: Quantification of organic carbon concentrations and stocks of tidal marsh sediments via mid-infrared spectroscopy. In: Geoderma 337, S. 555–564. DOI: 10.1016/j.geoderma.2018.09.051.

Vasava, Hitesh B.; Gupta, Abhinav; Arora, Rupesh; Das, Bhabani.S., 2019: Assessment of soil texture from spectral reflectance data of bulk soil samples and their dry-sieved aggregate size fractions. In: Geoderma 337, S. 914–926. DOI: 10.1016/j.geoderma.2018.11.004.

Vesterdal, L., Ritter, E. und Gundersen, P., 2002: Change in soil organic carbon following afforestation of former arable land. In: Forest Ecology and Management, Band 169, Ausgabe 1-2, S. 137-147.

Viscarra Rossel, R. A., 2007: Robust Modelling of Soil Diffuse Reflectance Spectra by "Bagging-Partial Least Squares Regression". In: Journal of Near Infrared Spectroscopy 15 (1), S. 39–47. DOI: 10.1255/jnirs.694.

Viscarra Rossel, R. A.; Hicks, W. S., 2015: Soil organic carbon and its fractions estimated by visible-near infrared transfer functions. In: European Journal of Soil Science 66 (3), S. 438–450. DOI: 10.1111/ejss.12237.

Viscarra Rossel, R. A.; Walvoort, D.J.J.; Mcbratney, A. B.; Janik, L. J.; Skjemstad, J. O., 2006a: Visible, near infrared, mid infrared or combined diffuse reflectance spectroscopy for simultaneous assessment of various soil properties. In: Geoderma 131 (1-2), S. 59–75. DOI: 10.1016/j.geoderma.2005.03.007.

Viscarra Rossel, R., Adamchuk, V., Sudduth, K., McKenzie, N., Lobsey, C., 2011: Proximal soil sensing: an effective approach for soil measurements in space and time. Advances in Agronomy, Band 113, S. 237-282.

Viscarra Rossel, R. et al., 2016: A global spectral library to characterize the world's soil. Earth-Science Reviews, Band 155, S. 198-230.

Viscarra Rossel, R. und Bouma, J., 2016: Soil sensing: A new paradigm for agriculture. Agricultural Systems, Band 148, S. 71-74.

Viscarra Rossel, R., Minasny, B., Roudier, P. und McBratney, A., 2006b: Colour space models for soil science. Geoderma, S. 320-337.

Viscarra Rossel, Raphael A.; McBratney, Alex B.; Minasny, Budiman (Hg.), 2010: Proximal Soil Sensing. Dordrecht: Springer Netherlands.

Viscarra Rossel, R., Fouad, Y., Walter, C., 2008: Using a digital camera to measure soil organic carbon and iron contents, Biosyst. Eng., 100, 149–159.

Vohland, M., Ludwig, M., Thiele-Bruhn, S. und Ludwig, B., 2017: Quantification of Soil Properties with Hyperspectral Data: Selecting Spectral Variables with Different Methods to Improve Accuracies and Analyze Prediction Mechanisms. Remote Sensing, Band 9, Ausgabe 11.

Vohland, M.; Ludwig, M.; Thiele-Bruhn, S.; Ludwig, B., 2014: Determination of soil properties with visible to near- and mid-infrared spectroscopy: Effects of spectral variable selection. In: Geoderma 223-225, S. 88–96. DOI: 10.1016/j.geoderma.2014.01.013.

von Lützow, M., Kögel-Knabner, I., Ekschmitt, K., Matzner, E., Guggenberger, G., Marschner, B., Flessa, H., 2006: Stabilization of organic matter in temperate soils: mechanisms and their relevance under different conditions - a review. In: European Journal of Soil Science, Band 57, Ausgabe 4, S. 426-445.

von Lützow, M., Kögel-Knabner, I., Ekschmitt, K., Flessa, H., Guggenberger, G., Matzner, E., Marschner, B., 2007: SOM fractionation methods: Relevance to functional pools and to stabilization mechanisms. Soil Biology & Biochemistry, Band 39, S. 2183-2207.

von Lützow, M, Kögel-Knabner, I., Ludwig, B., Matzner, E., Flessa, H., Ekschmitt, K., Guggenberger, G., Marschner, B., Kalbitz, K., 2008: Stabilization mechanisms of organic matter in four temperate soils: Development

and application of a conceptual model. Journal of Plant Nutrition and Soil Science - Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde, Band 111-124, S. 171.

Vos, C., Jaconi, A., Jacobs, A. und Don, A., 2018: Hot regions of labile and stable soil organic carbon in Germany - Spatial variability and driving factors. Soil, Band 153-167, S. 4.

Vries, S. de; J.F. Ter Braak, Cajo (1995): Prediction error in partial least squares regression: a critique on the deviation used in The Unscrambler. In: Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems 30 (2), S. 239–245. DOI: 10.1016/0169-7439(95)00030-5.

Wagai, R. und Mayer, L., 2007: Sorptive stabilization of organic matter in soils by hydrous iron oxides. In: Geochimica, Band 71, Ausgabe 1, S. 25-35.

Wagner, H., Kremb-Wagner, F., Koziol, M. und Negendank, J., 2012: Trier und Umgebung. Stuttgart: Gebr. Borntraeger

Walter, K., Don, A., Tiemeyer, B. und Freibauer, A., 2016: Determining Soil Bulk Density for Carbon Stock Calculations: A Systematic Method Comparison. In: Soil Science Society of America Journal, Band 80, Ausgabe 3, S. 579-591.

Wang, X.-C. und Lee, C., 1993: Adsoprtion and desorption of aliphatic amines, amino acids and acetate by clay minerals and marine sediments. In: Marine Chemistry, Band 44, Ausgabe 1, S. 1-23.

Wattel-Koekkoek, E. et al., 2003: Mean residence time of soil organic matter associated with kaolinite and smectite. European Journal of Soil Science, Band 54, S. 269-278.

Wattel-Koekkoek, E., van Genuchten, P. und Buurman, P., van Lagen, B., 2001: Amount and compostion of clay-associated soil organic matter in a range of kaolinitic and smectitic soils. Geoderma, Band 99, S. 27-49.

Wellbrock, N., Bolte, A. und Flessa, H., 2016: Dynamik und räumliche Muster forstlicher Standorte in Deutschland: Ergebnisse der Bodenzustandserhebung im Wald 2006-2008, Braunschweig: Johann Heinrich von Thünen-Institut.

Wetterlind, J., Stenberg, B., 2010: Near-infrared spectroscopy for within-field soil characterization: small local calibrations compared with national libraries spiked with local samples. In: European Journal of Soil Science 61 (6), S. 823–843. DOI: 10.1111/j.1365-2389.2010.01283.x.

Wetterlind, J.; Stenberg, B.; Söderström, M., 2010: Increased sample point density in farm soil mapping by local calibration of visible and near infrared prediction models. In: Geoderma 156 (3-4), S. 152–160. DOI: 10.1016/j.geoderma.2010.02.012.

Wiesmeier, M., Spörlein, P., Geuß, U., Hangen, E., Haug, S., Reischl, A., Schilling, B., von Lützow, M., Kögel-Knabner, I., 2012: Soil organic carbon stocks in southeast Germany (Bavaria) as affected by land-use, soil type and sampling depth. In: Global Change Biology, Band 18, Ausgabe 7, S. 2233-2245.

Wiesmeier, M., Urbanski, L., Hobley, E., Lang, B., von Lützow, M., Marin-Spiotta, E., van Wesemael, B., Rabot, E., Ließ, M., Garcia-Franco, N., Wollschläger, U., Vogel, H-J., Kögel-Knabner, I., 2019: Soil organic carbon storage as a key function of soil - A review of drivers and indicators at various scales. Geoderma, Band 333, S. 149-162.

Wiesmeier, M., Barthold, F., Blank, B. und Kögel-Knabner, I., 2011: Digital mapping of soil organic matter stocks using Random Forest modeling in a semi-arid steppe ecosystem. Plant and Soil, Band 340, pp. 7-24.

Wright, A., Dou, F. und Hons, F., 2007: Crop species and tillage effects on carbon sequestration in subsurface soil. Soil Science, Band 172, Ausgabe 2, S. 124-131.

Wu, C.-Y., Jacobson, A., Laba, M. und Baveye, P., 2009: Accounting for surface roughness effects in the near-infrared reflectance sensing of soils. Geoderma, Band 152, S. 171-180.

Yamashita, T., Flessa, H., John, B., Helfrich, M., Ludwig, B., 2006: Organic matter in density fractions of water-stable aggregates in silty soils: Effect of land use. Soil Biology & Biochemistry, Band 38, Ausgabe 11, S. 3222-3234.

Yang, J., Wang, J., Pan, W., Regier, T., Hu, Y., Rumpel, C., Bolan, N., Sparks, D., 2016: Retention Mechanisms of Citric Acid in Ternary Kaolinite-Fe (III)-Citrate acid Systems Using Fe K-edge EXAFS and L3,2-edge XANES Spectroscopy. In: Nature Scientific Reports, Band 6, S. 1-9

Yang, J.. Liu, J., Hu, Y., Rumpel, C., Bolan, N., Sparks, D., 2017: Molecular-level understanding of malicacid retention mechanisms internary kaolinite-Fe(III)-malic acid systems: The imporatnace of Fe speciation. Chemical Geology, Band 464, S. 69-75.

Yang, X., Xie, H.T, Drury, C.F., Reynolds, W.D., Yang, J.Y., Zhang, X.D., 2012: Determination of organic carbon and nitrogen in particulate organic matter and particle size fractions of Brookston clay loam soil using infrared spectroscopy. European Journal of Soil Science, Band 63, S. 177-188.

Zhang, Y. und Hartemink, A., 2017: Sampling design for soil carbon stock assessment of soil profiles. In: Geoderma, Band 307, Ausgabe 1, S. 220-230.

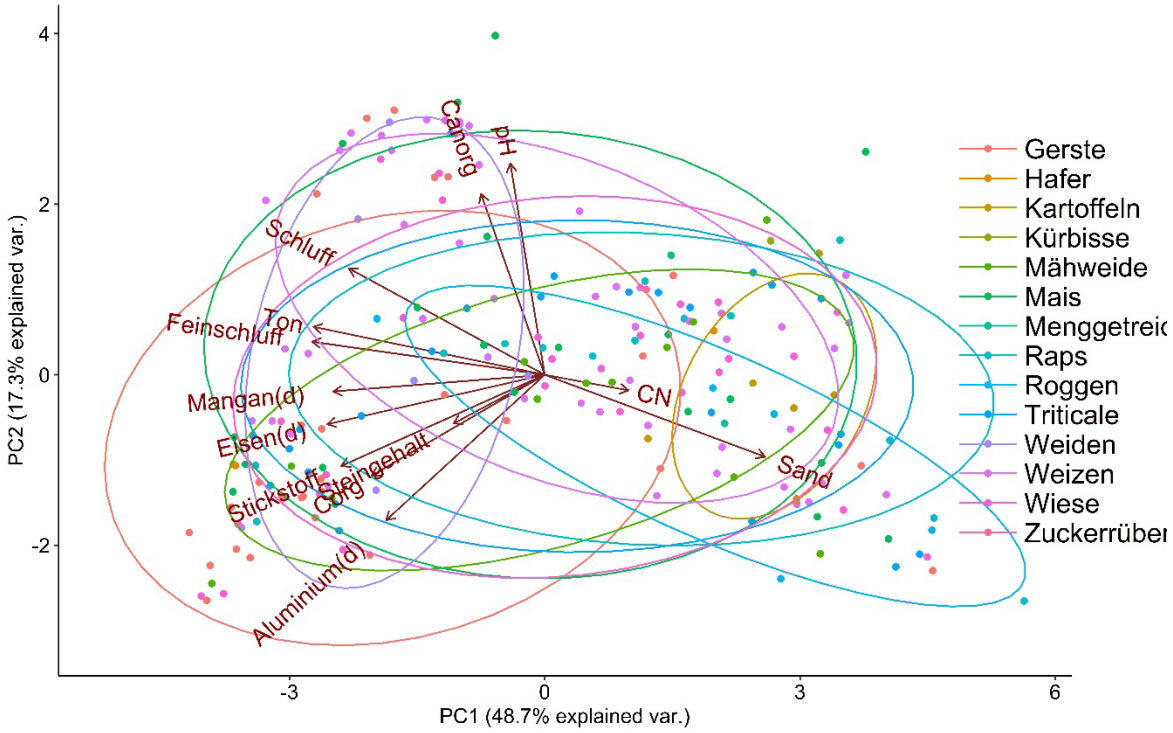
Zimmermann, M., Leifeld, J. und Fuhrer, J., 2007: Quantifying soil organic carbon fractions by infrared-spectroscopy. Soil Biology & Biochemistry, Band 39, S. 224-231.

Zornoza, R., Guerrero, C., Mataix-Solera, J., Scow, K.M., Arcenegui, V., Mataix-Beneyto, J., 2008: Near infrared spectroscopy for determination of various physical, chemical and biochemical properties in Mediterranean soils. Soil Biol. Biochem., Band 40, S. 1923–1930.

A Anhang

Abbildung 44: Gruppierung des Datensatzes nach angebauter Frucht

Gruppierung des Datensatzes nach angebauter Frucht basierend auf der Darstellung von Hauptkomponente 1 und 2. Die Ladungen der Parameter werden durch Pfeile angezeigt.



Quelle: Eigene Darstellung

Tabelle 21: Median und Schiefe des Hauptdatensatzes

Parameter	Hauptdatensatz		Devon		Lias		Muschelkalk		Rotliegend		Acker		Grünland	
	Median	Schiefe	Median	Schiefe	Median	Schiefe	Median	Schiefe	Median	Schiefe	Median	Schiefe	Median	Schiefe
C_{org} [%]	1,76	1,07	2,88	0,83	1,61	-0,08	1,86	-0,26	1,20	0,50	1,72	0,51	1,87	1,03
Stickstoff [%]	0,17	1,20	0,32	0,80	0,14	0,05	0,19	0,49	0,13	0,94	0,16	0,83	0,18	1,11
C/N	9,76	0,71	9,00	0,27	11,37	0,42	10,01	-0,57	9,31	-0,24	9,58	0,64	10,12	3,49
C_{anorg}	0,00	3,49	-	-	-	-	0,13	1,11	-	-	0,00	3,42	0,00	1,49
pH	5,61	0,25	5,07	0,18	5,07	0,23	6,88	-0,51	5,85	0,04	5,72	0,06	5,20	0,89
Fe_d [g/kg]	6,24	0,70	10,88	-0,25	4,41	0,88	6,78	0,98	5,37	0,40	6,10	0,72	6,40	0,54
Mn_d [g/kg]	0,41	0,87	0,80	0,08	0,25	0,19	0,45	1,25	0,34	0,67	0,42	0,87	0,34	0,83
Al_d [g/kg]	1,02	1,38	2,77	0,72	0,92	0,55	0,86	1,03	0,42	1,54	1,10	1,33	0,81	1,58
Sand [g/kg]	36,83	0,53	25,60	0,57	76,24	-0,64	21,31	0,64	58,39	-0,01	38,10	0,47	36,45	0,74
Schluff [g/kg]	41,01	-0,47	46,8	-0,33	13,99	0,69	54,91	-0,26	29,11	-0,13	41,41	-0,45	40,22	-0,49
Feinschluff [g/kg]	6,33	0,55	14,52	0,44	2,48	0,62	8,18	0,55	3,59	1,53	6,45	0,57	6,07	0,47
Ton [g/kg]	19,74	0,00	27,12	0,37	10,47	0,17	23,58	-0,13	13,97	0,39	19,38	0,03	20,81	-0,05
Trockenrohdichte [g/cm^3]	1,38	-0,35	1,21	-0,27	1,41	-0,11	1,39	-0,02	1,50	-0,29	1,40	-0,20	1,28	-0,31
Steingehalt [%]	10,18	0,90	29,97	-0,43	5,10	3,14	11,21	1,40	4,34	2,28	11,17	0,81	8,02	1,15

Tabelle 22: Minimun und Maximum des Datensatzes

Parameter	Hauptdatensatz		Devon		Lias		Muschelkalk		Rotliegend		Acker		Grünland	
	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.
C_{org} [%]	0,38	5,23	1,38	5,23	0,54	2,69	0,38	3,15	0,65	2,11	0,38	4,07	0,54	5,23
C_{org}-Vorrat [t/ha]	10,17	125,27	18,34	125,27	18,18	84,90	12,16	99,37	10,17	65,35	12,16	125,27	10,17	81,85
Stickstoff – N [%]	0,06	0,55	0,14	0,55	0,06	0,24	0,09	0,30	0,07	0,26	0,06	0,47	0,06	0,55
C/N	3,61	16,05	7,29	11,31	8,51	16,05	3,61	14,04	6,1	11,12	3,61	16,05	8,12	15,60
C_{anorg} [%]	0,00	6,80	-[a]	-[a]	-[a]	-[a]	0,00	6,80	-[a]	-[a]	0,00	6,80	0,00	4,50
pH	3,8	7,4	4,1	6,4	3,8	6,7	5,0	7,4	4,8	7,1	3,8	7,4	4,2	7,4
Fe_d [g/kg]	1,97	14,64	5,28	14,64	2,61	8,86	3,52	13,07	1,97	9,70	1,97	14,64	2,11	13,14
Mn_d [g/kg]	0,06	1,34	0,25	1,34	0,06	0,53	0,14	1,21	0,11	0,68	0,06	1,34	0,11	1,12
Al_d [g/kg]	0,14	6,11	1,19	6,11	0,31	1,91	0,39	2,80	0,14	1,70	0,14	6,11	0,15	4,50
Sand [g/kg]	12,72	91,89	13,36	39,79	33,39	91,89	12,72	42,86	31,18	82,79	12,72	91,89	12,89	86,89
Schluff[g/kg]	1,96	67,3	34,67	57,03	1,96	50,34	38,19	67,30	9,50	46,74	1,96	67,30	6,66	65,12
Feinschluff [g/kg]	0,14	20,33	10,47	20,33	0,14	8,06	4,43	14,72	1,05	12,29	0,55	20,33	0,14	19,96
Ton [g/kg]	5,52	36,24	19,45	34,24	5,52	16,55	12,25	34,23	6,92	28,29	5,52	34,57	6,44	36,24
Trockenrohdichte [g/cm^3]	0,84	1,72	0,84	1,44	1,12	1,65	1,11	1,64	1,19	1,72	1,01	1,72	0,84	1,65
Steingehalt [%]	0,00	45,86	7,44	45,00	0,60	41,42	0,00	45,86	0,52	43,49	0,53	45,86	0,00	41,42

Danksagung

Die Mitglieder des Projektes möchten sich hiermit bei allen Mitarbeitern der Universität Trier und der Universität Leipzig bedanken, die Arbeiten im Rahmen des Projektes unterstützt haben. Namentlich genannt seien C. Hutengs, P. Ziegler, E. Sieberger, R. Schneider. Ebenso danken wir den studentischen Hilfskräften A. Forens und A. Hergert für die Unterstützung bei labor-analytischen Arbeiten. Weiterhin bedanken wir uns bei den Teilnehmern des projektbezogenen UBA-Workshops am 27.05.2019 in Berlin bei E. Cordsen, R. Ellerbrock, R. Gebbers, H. Gerke, F. Glante, H. Groh, S. Heukrodt, S. Koszinski, M. Leue, B. Ludwig, M. Marx, C. Poeplau, C. Siewert, P. Spörlein, D. Tokarski und T. Udelhoven für ihre Beiträge, Ratschläge und konstruktive Kritik. Wir bedanken uns herzlich an dieser Stelle bei Herrn E. Cordsen, Herrn M. Filipinski und dem Landesamt für Landwirtschaft, Umwelt und ländliche Räume des Landes Schleswig-Holstein für die Überlassung von Rückstellproben aus dem Programm Boden-Dauerbeobachtungsflächen (BDF). Herrn F. Glante und Herrn M. Marx danken wir sehr herzlich für die gute Zusammenarbeit über die gesamte Laufzeit des Projektes.