Kalkbedarfsmessung mit Mittelinfrarot-Spektroskopie (MIRS)

Wiss. Düngekalk-Tagung, Fulda, 27./28. März 2023

Stefan Pätzold,
Gerhard Welp, Matthias Leenen, Ralf Wehrle

Bodenheterogenität aufgrund…

Dikopshof:
7 ha
Löss über Kies und Sand der Mittelterrasse

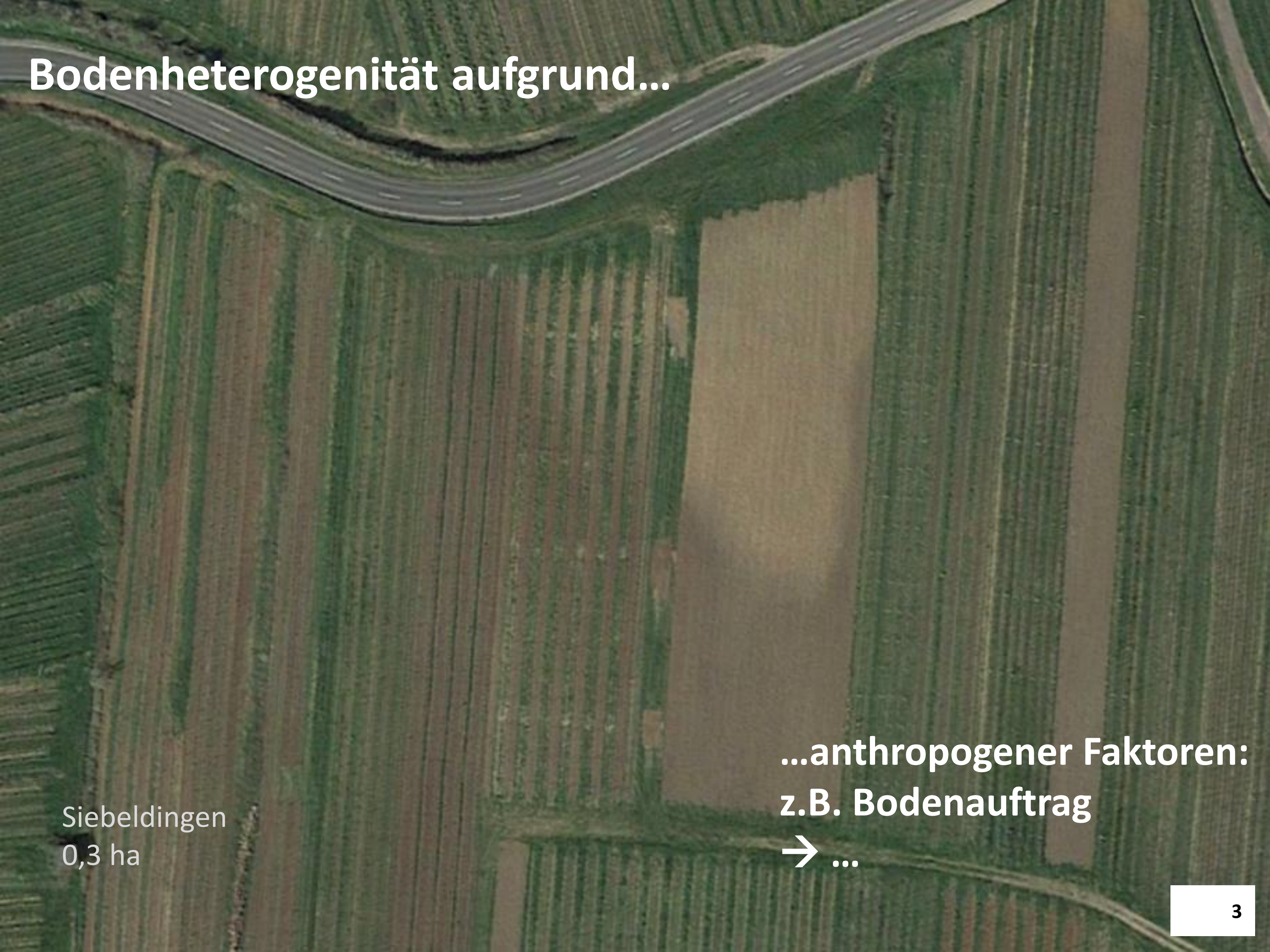
Mertens et al., 2008
Pätzold & Welp, 2009

…der Geologie:

- Schichtung
- Gesteine/Substrate
- → Textur, nFK
- → Pufferkapazität, pH, Humus…

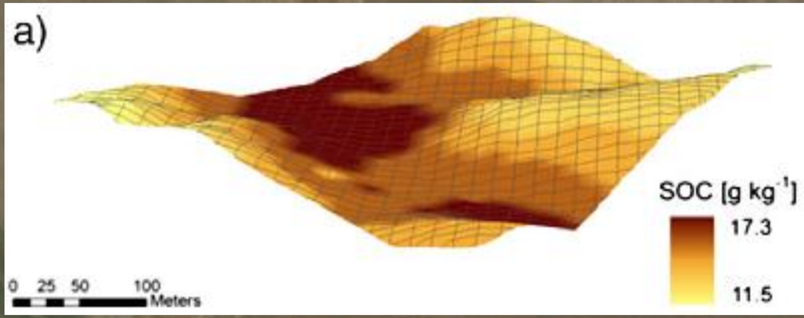
Dickopsbach

Bodenheterogenität aufgrund…



…anthropogener Faktoren:
z.B. Bodenauftrag
→ …

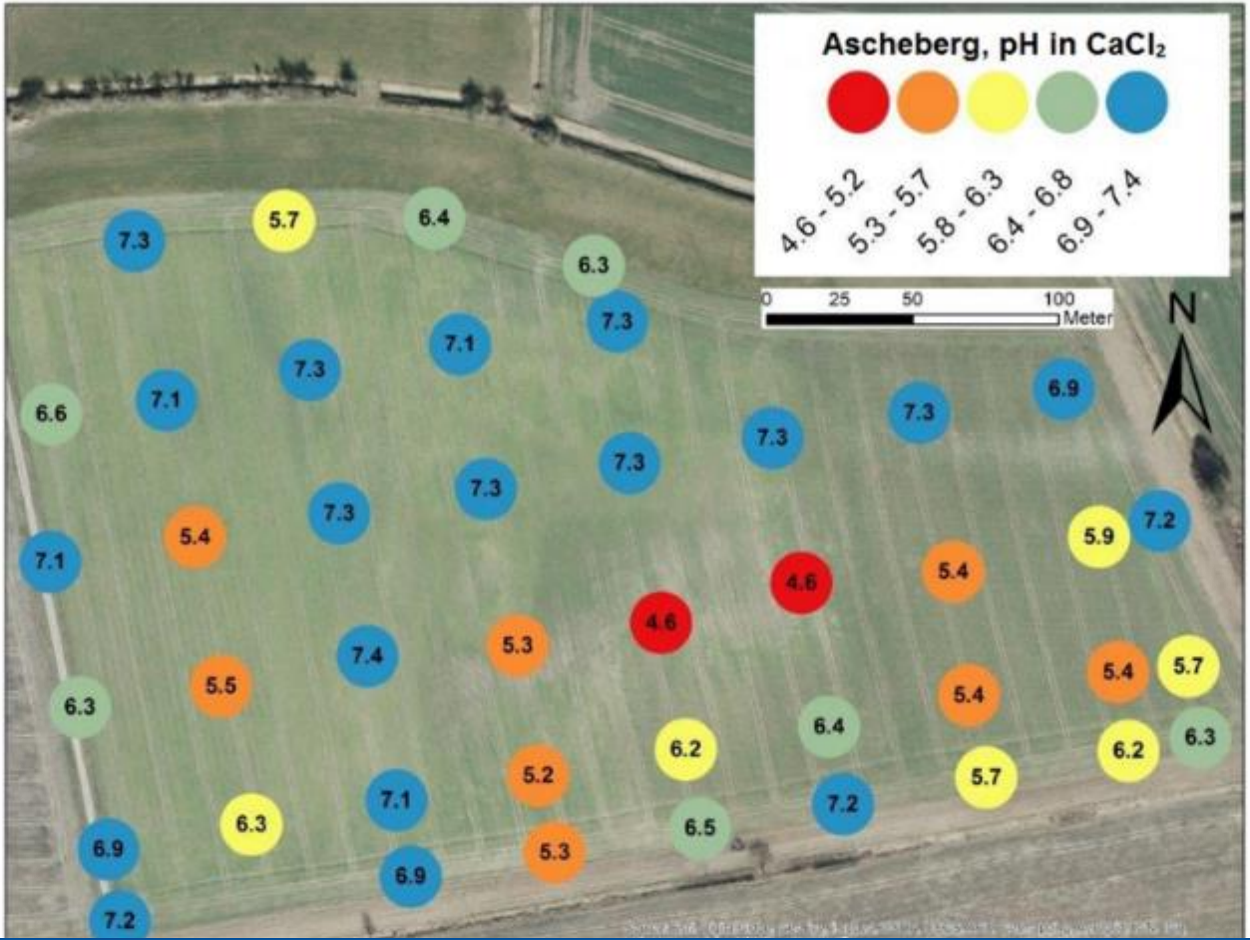
Bodenheterogenität aufgrund…



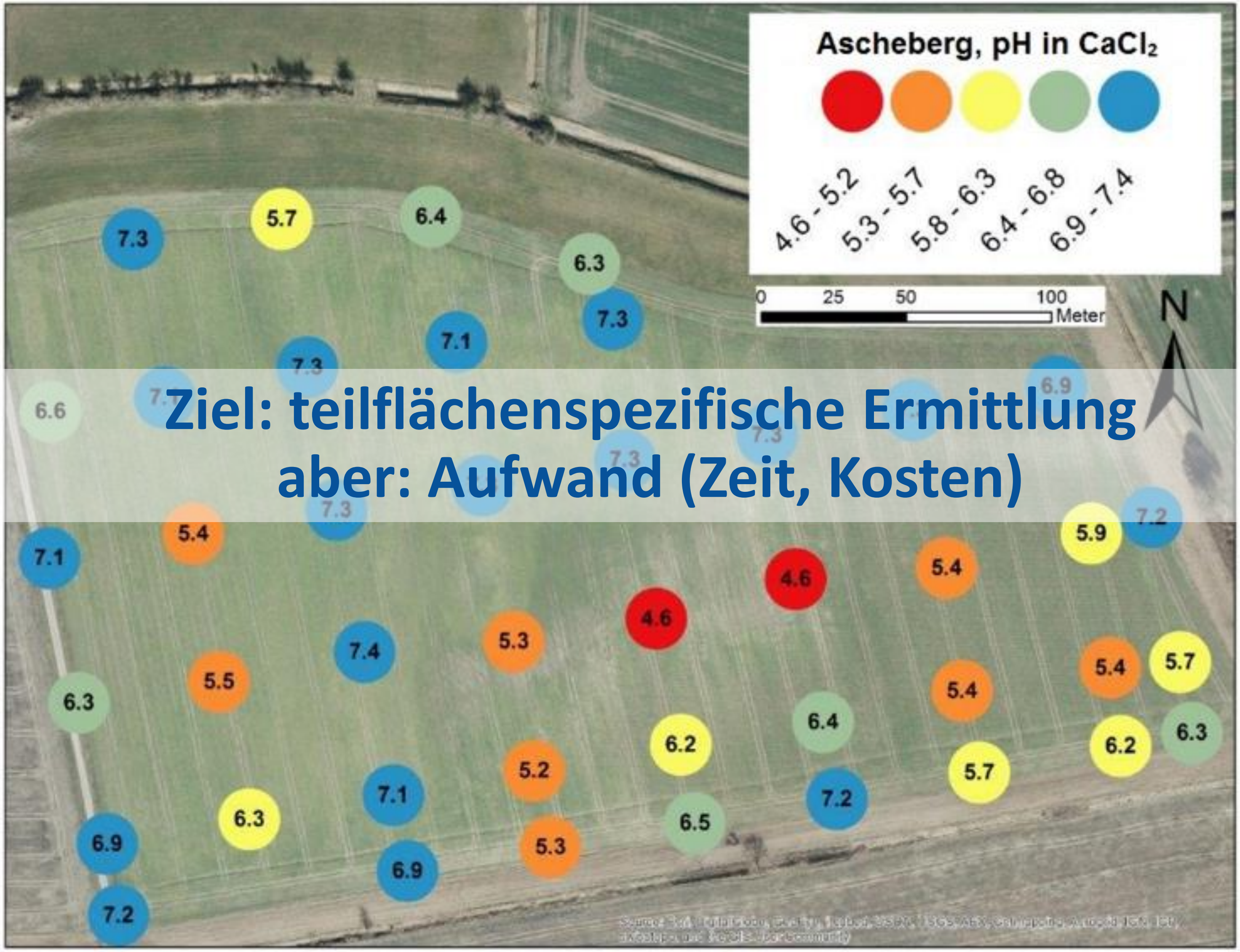
Sinsteden:
9 ha, Löss, 5,4 m Reliefunterschied,
1,3 % (0,9 % - 1,5 %) C_{org} (n=100)

(Hbirkou et al. 2012, Geoderma)

…von Bodenerosion:
→ Humus, pH, Kalk, Nährstoffe…



	Bodenart	BG	Carbonat %	Ist-pH	Soll-pH	Kalkbedarf kg CaO/ka	Erhaltungskalkung kg CaO/ha
1	Lu	4	5	7.2	6.8	0	0
2	Sl3	2	0	5.5	6.0	2800	1000
3	Ls4	4	0	6.1	6.8	3800	1700
4	Lts	4	0	6.3	6.8	3100	1700
5	Lt3	5	0	6.7	7.0	2800	2000
Mischprobe	**Ls3**	**4**	**1**	**7.2**	**6.8**	**0**	**1300**



Ziel: teilflächenspezifische Ermittlung
aber: Aufwand (Zeit, Kosten)

UNIVERSITÄT BONN

Bonner Bodenkunde

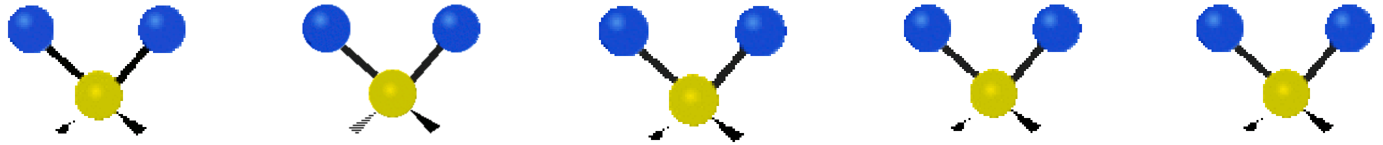
IR-Spektroskopie

Sichtbares und nahes Infrarot (Vis-NIR)
450-2.500 nm

Mittleres Infrarot (MIR)
2.500-25.000 nm

Prinzip IR-Spektroskopie

- Anregung einzelner Molekülbindungen durch IR-Strahlung: Absorption
- Ausschläge im Spektrum
- Voraussetzung: Dipolmomente (z.B. in C-H-, O-H- oder N-H-Bindungen in funktionellen Gruppen)
- Molekülgrundschwingung im **mittleren Infrarot (2500-25.000 nm)**
- Oberton- bzw. Kombinationsschwingungen **im nahen Infrarot (400-2500 nm)**
- Banden werden nicht direkt interpretiert, sondern mit Hilfe von chemometrischen Verfahren ausgewertet
- (Transmission, Absorption, Reflexion), **diffuse Reflexion**



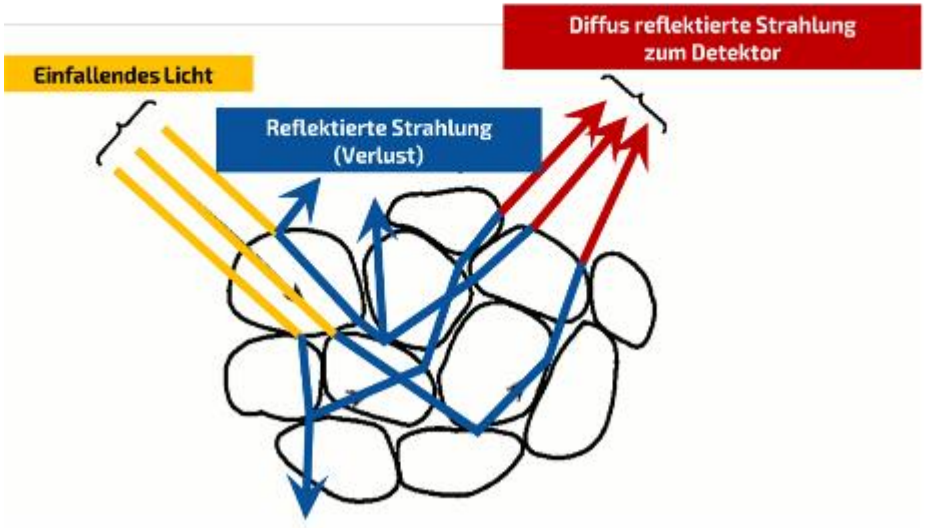
Animation: wikipedia

Diffuse Reflexions-Spektroskopie

- stark abhängig von Oberflächenbeschaffenheit
    - Feuchte
    - Rauhigkeit
    - (Bedeckung)
- MIRS noch reine Labormethode, Proben getrocknet und gemahlen, Feldanwendung in Erprobung

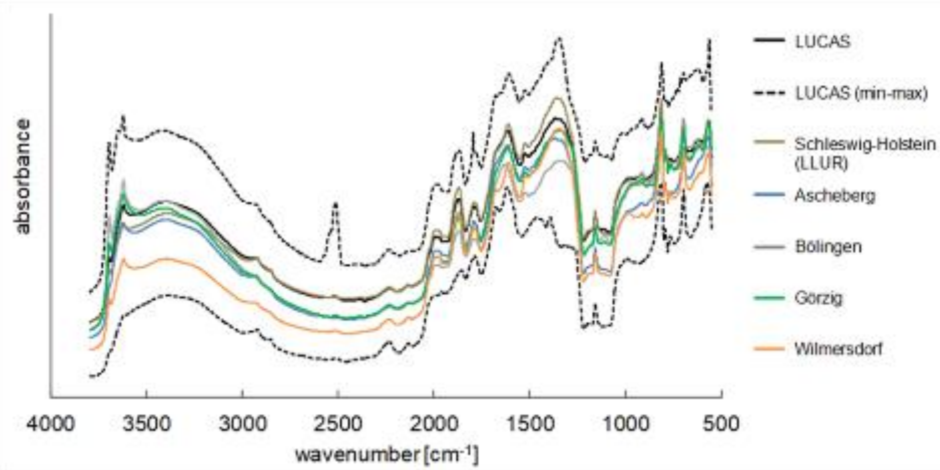
wesentlicher Unterschied in der IR-Spektroskopie bei Anwendung an Pflanzen und Boden:

- Pflanzen haben direkte, spezifische Response
- Boden i.a. nicht (*spezif. Bande für einzelne funktionelle Gruppen, Verbindungen usw.)*



UNIVERSITÄT BONN
Bonner Bodenkunde

DRIFT-MIRS



→ Modellerstellung nötig, meist mit PLSR

d.h. immer:

- Spektren-Aufbereitung und – Auswertung mittels <u>multivariater Statistik</u>
- Kalibration anhand von konventionell analysierten Referenzproben: „Ground truth"

→ Methodenauswahl für Ground truth

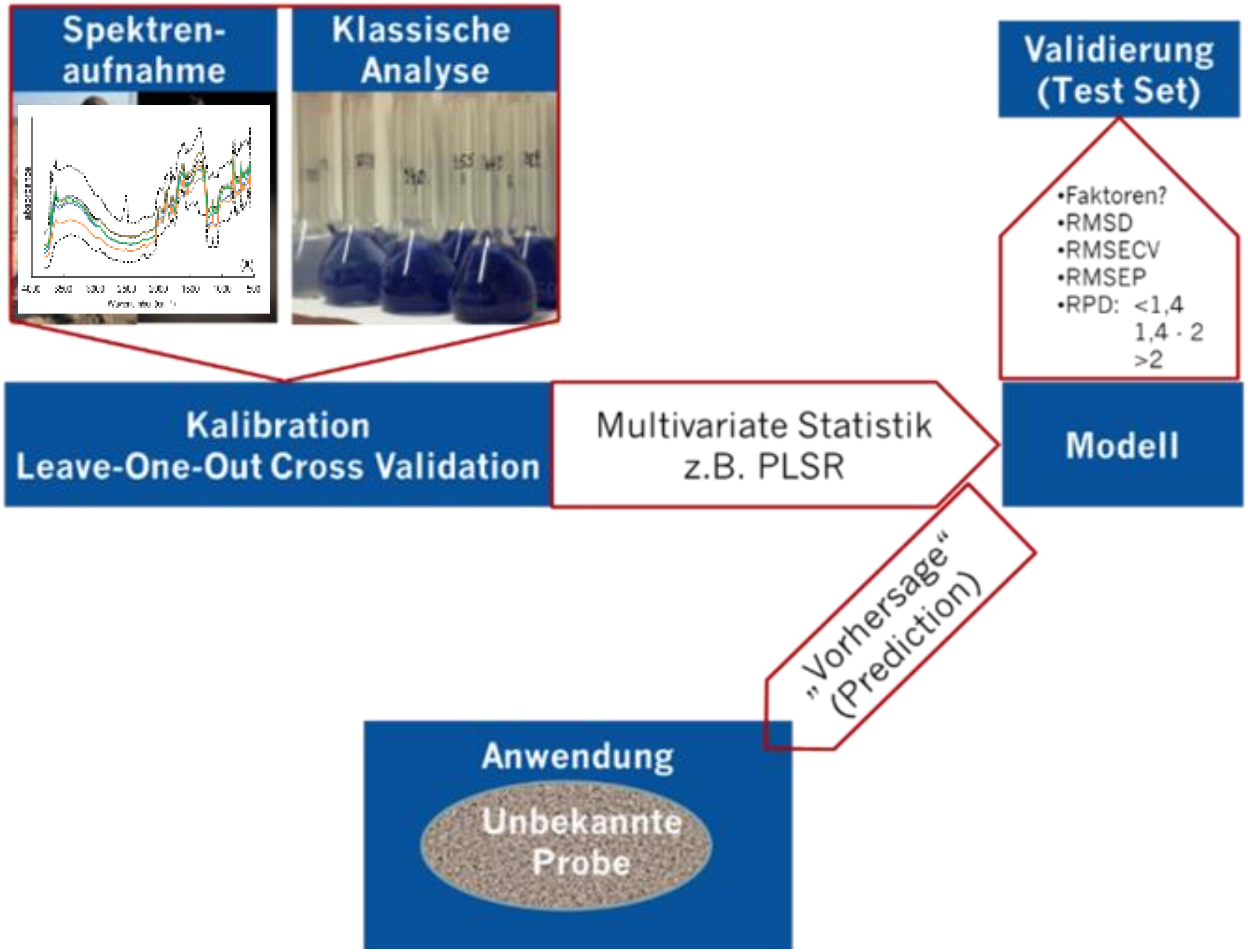
3700	2200	OH small contributions may NH3+, NH2, CO-NH2, CO-NH, S-H, P-H	Tatzber etal., 2007	MIR 39	
3696		Kaolinite	SSSAJ Minerals in soil Environments		
3695	3620	Kaolinite	Rumpel et al. 2001	MIR 48	?
3695		characteristic for Kaolin among clay minerals!! surface hydroxyl group	Madejova et al. 2002	MIR 34	
3669		Kaolin outer hydroxyl	Madejova et al. 2002	MIR 34	
3653		Kaolin outer hydroxyl	Madejova et al. 2002	MIR 34	
3632		clay phases	Bertrand et al., 2002	MIR 10	
3623		Al-rich montmorillonite	Madejova et al. 2002	MIR 34	
3620		characteristic for Kaolin (inner hydroxyl)	Madejova et al. 2002	MIR 34	
3620		Kaolinite	SSSAJ Minerals in soil Environments		
3618	3625	Gibbsite	SSSAJ Minerals in soil Environments		
3599	880	Structural Fe3+ in clay octahedra	Madejova et al. 2002	MIR 34	Petit&Deccareau, 1990
3564		Nontronit	SSSAJ Minerals in soil Environments		
3540	3518	Gibbsite	SSSAJ Minerals in soil Environments		
3500	3200	clay phases	Bertrand et al., 2002	MIR 10	
3475	3500	Allophan / Imologit	SSSAJ Minerals in soil Environments		
3460	3428	Gibbsite	SSSAJ Minerals in soil Environments		
3400	3300	O-H Stretch	Rumpel et al. 2001	MIR 48	Stevenson, 1994
3400		O-H vibration of Polysaccharides	Nuopponen et al., 2006	MIR 38	
3400		Stretching of bound and unbound hydroxyl	Haberbauer et al. 1998	MIR 31	Orlov, 1986
3396	3361	Gibbsite	SSSAJ Minerals in soil Environments		
3283		Boehmite	SSSAJ Minerals in soil Environments		
3087		Boehmite	SSSAJ Minerals in soil Environments		
3050		Aromatic groups	Tatzber etal., 2007	MIR 39	
2990		Diaspor	SSSAJ Minerals in soil Environments		
2940	2900	Aliphatic C-H stretch	Rumpel et al. 2001	MIR 48	Stevenson, 1994
2927		C-H stretch	Nuopponen et al., 2006	MIR 38	
2922		Diaspor	SSSAJ Minerals in soil Environments		
2920		Aliphatic OH of methyl and methylene	Haberbauer et al. 1998	MIR 31	Orlov, 1986
2920	2850	Aliphats	Tatzber etal., 2007	MIR 39	
2876		CaCO3	SSSAJ Minerals in soil Environments		
2875		lime (CaCO3)	Bertrand et al., 2002	MIR 10	
2590	2516	lime (CaCO3)	Bertrand et al., 2002	MIR 10	
2517	2519	CaCO3	SSSAJ Minerals in soil Environments		
2342		iron oxide (??) Proben Daniel!!	Rumpel et al. 2001	MIR 48	?
2300		AlOH Bend (significant for clays)			Clark et al. 1990
2200		AlOH Bend (significant for clays)			Clark et al. 1990
2180	2115	Carbohydrate overtone frequency near 1050 cm-1	Rumpel et al. 2001	MIR 48	Stevenson, 1994
2000	400	Quartz does NOT show peaks above 2000 cm-1!!	Janik et al. 1998	MIR 1	
1795		lime (CaCO3)	Bertrand et al., 2002	MIR 10	
1775		CaCO3	SSSAJ Minerals in soil Environments		
1760	1720	acetyl groups of xylan / wood resin	Nuopponen et al., 2006	MIR 38	
1750	1449	carboxylic-protein-aromatic	Janik et al. 1998	MIR 1	
1740	1720	C=O	Bachmann et al., 2007	MIR 49	Celi et al. 1997, Günzler and Böck, 1990
1730		Carboxylic (shoulder)	Haberbauer et al. 1998	MIR 31	Piccolo et al. 1992 / Stevenson 1982
1725	1720	C=O stretch of COOH	Rumpel et al. 2001	MIR 48	Stevenson, 1994
1700		aromatic carbonyl	Leifeld, 2005	MIR 27	
1700	1640	C=O from carbox, aldehyd, ketone	Leifeld, 2005	MIR 27	
1700		Carbonylvib. of Carbox, Aldehyd, Ketone	Tatzber etal., 2007	MIR 39	
1697		C=O vib of carbox acid	Nuopponen et al., 2006	MIR 38	
1660	1630	C=O stretch of amide groups (amid I)	Rumpel et al. 2001	MIR 48	Stevenson, 1994
1650		C=O of Amide and Ketones, Contrib. of Nirites (R-O-NO) and Nitrates (R-O-NO2)	Tatzber etal., 2007	MIR 39	
1636		Amid I maximum (mainly C=O, weak C-N, N-H) mit Schultern bei 1652, 1682	Haris et al. 1992	MIR 50	
1630		Carboxylic C=O vib / aromatic vibration	Haberbauer et al. 1998	MIR 31	Piccolo et al. 1992 / Stevenson 1982
1630	1640	Allophan / Imologit	SSSAJ Minerals in soil Environments		
1620	1600	Aromatic C=C	Rumpel et al. 2001	MIR 48	Stevenson, 1994
1615	1640	C=O	Bachmann et al., 2007	MIR 49	Celi et al. 1997, Günzler and Böck, 1990
1610		aromatic C=C	Leifeld, 2005	MIR 27	
1592		phenols polysaccharides, lignin	Nuopponen et al., 2006	MIR 38	
1590	1517	COO symmetric stretch, N-H deformation, C=N stretch (amid II)	Rumpel et al. 2001	MIR 48	Stevenson, 1994
1565		carboxylate species (COO-) of protein	Haris et al. 1992	MIR 50	
1560		aromatic (shoulder)	Rumpel et al. 2001	MIR 48	Stevenson, 1994
1550		COO-, CNO2, C=C	Tatzber etal., 2007	MIR 39	
1540		COO-, N-H, C=N amides	Leifeld, 2005	MIR 27	White & Roth, 1986
1530	1550	Amid II (indicative for ^1H-^2H exchange), Mainly N-H bend	Haris et al. 1992	MIR 50	
1512		Plant lignin	Rumpel et al. 2001	MIR 48	?
1510		amid II Band (N-H; C=N)	Haberbauer et al. 1998	MIR 31	Hesse et al. 1995
1510		aromatic CC Vibration	Haberbauer et al. 1998	MIR 31	Arocena et al. 1995 / Niemeyer et al. 1992
1510		guaiacyl lignin of softwood	Nuopponen et al., 2006	MIR 38	
1510		aromatic carbonyl	Leifeld, 2005	MIR 27	
1500	1600	aromatic C=C stretch	Leifeld, 2005	MIR 27	Stevenson, 1994
1494		lime (CaCO3)	Bertrand et al., 2002	MIR 10	
1490		Aragonite (Orthorhombic CaCO3)	SSSAJ Minerals in soil Environments		
1460	1450	Aliphatic C-H	Rumpel et al. 2001	MIR 48	Stevenson, 1994
1458		C-H Bend	Nuopponen et al., 2006	MIR 38	
1456		lignin and polysaccharides	Nuopponen et al., 2006	MIR 38	
1450		Aliphatic CH			Hesse et al. 1995
1450		CO3	Linker et akl. 2006	MIR 29	Linker et akl. 2006
1450		Aliphatic C-H	Tatzber etal., 2007	MIR 39	
1444		Calcite	SSSAJ Minerals in soil Environments		
1441	1420	carboxylate species	Rumpel et al. 2001	MIR 48	Fuller and Smyrl, 1990
1437		Dolomite	SSSAJ Minerals in soil Environments		
1435		Calcite	SSSAJ Minerals in soil Environments		
1420		lignin and polysaccharides	Nuopponen et al., 2006	MIR 38	
1420		C=N of primary amides (amid III), contributions of COO-	Tatzber etal., 2007	MIR 39	
1400	1390	OH deform. and C-O stretch of Phenolic OH, C-H deform. of CH2 and CH3	Rumpel et al. 2001	MIR 48	Stevenson, 1994
1373		C-H vib Polysoch. / acetyl strech of glucanan	Nuopponen et al., 2006	MIR 38	
1370		C=O bond vibration??	Haberbauer et al. 1998	MIR 31	Hesse et al. 1995
1370	1390	NO3	Linker et akl. 2006	MIR 29	Linker et akl. 2006
1360		CO-CH3 and possiblay Nitrate	Tatzber etal., 2007	MIR 39	
1340	1065	C-O-H stretch	Zimmermann et al., 2007	MIR 28	
1315		Sulfone groups, possibly 2 Ester-Bands from 1330-1050	Tatzber etal., 2007	MIR 39	
1280	1200	C-O stretch and OH deformation of COOH	Rumpel et al. 2001	MIR 48	Stevenson, 1994
1270		C=O bond vibration??	Haberbauer et al. 1998	MIR 31	Hesse et al. 1995
1270		Nitrates (R-O-NO2), =C-O-C, possibly P=O vib and C-O of Phenols	Tatzber etal., 2007	MIR 39	
1267		guaiacyl lignin of softwood	Nuopponen et al., 2006	MIR 38	
1260	1191	clay phases	Bertrand et al., 2002	MIR 10	
1241		C-H vib Polysoch. / acetyl strech of glucanan	Nuopponen et al., 2006	MIR 38	
1239		acetyl groups of xylan	Nuopponen et al., 2006	MIR 38	
1210		CO and OH of COOH, C-O of aryl esthers and phenols, poss. tert. Alcohol	Tatzber etal., 2007	MIR 39	
1170	950	C-O stretch of Polysaccharides	Rumpel et al. 2001	MIR 48	Stevenson, 1994
1161		Lepidocrocit	SSSAJ Minerals in soil Environments		
1120		C-OH of aliphatic OH groups, sulfones	Tatzber etal., 2007	MIR 39	
1100	1000	Si-O Stretch of Kaolin	Madejova et al. 2002	MIR 34	
1085		Aragonite (Orthorhombic CaCO3)	SSSAJ Minerals in soil Environments		
1075		C-O of alcohols and aliphatic ethers	Tatzber etal., 2007	MIR 39	
1050		C-O vibration of Polysaccharides	Haberbauer et al. 1998	MIR 31	Inbar et al. 1989
1050		Si-O vibration of clay minerals	Haberbauer et al. 1998	MIR 31	Orlov, 1986
1030		Si-O stretch Smectite	Madejova et al. 2002	MIR 34	

band

UNIVERSITÄT BONN

Bonner Bodenkunde

Verfahrensablauf



Bestimmung von Humus, Ton und pH mit MIRS

Location	n	SOM (g kg^{-1})				Clay (%)				pH ($CaCl_2$)			
		R^2	RMSECV	RMSEP	RPD	R^2	RMSECV	RMSEP	RPD	R^2	RMSECV	RMSEP	RPD
						Leave-one-out cross validation							
Ascheberg	115	0.93	2.4	–	3.65	0.98	1.7	–	6.74	0.90	0.25	–	3.23
						Test-set validation							
Ascheberg	43	0.92	–	2.7	3.50	0.98	–	2.0	6.72	0.93	–	0.22	3.70
Bölingen	21	0.97	–	0.9	5.38	0.98	–	1.4	7.17	0.63	–	0.21	1.73
Görzig	33	0.79	–	2.2	2.19	0.67	–	1.0	1.75	0.88	–	0.14	2.84

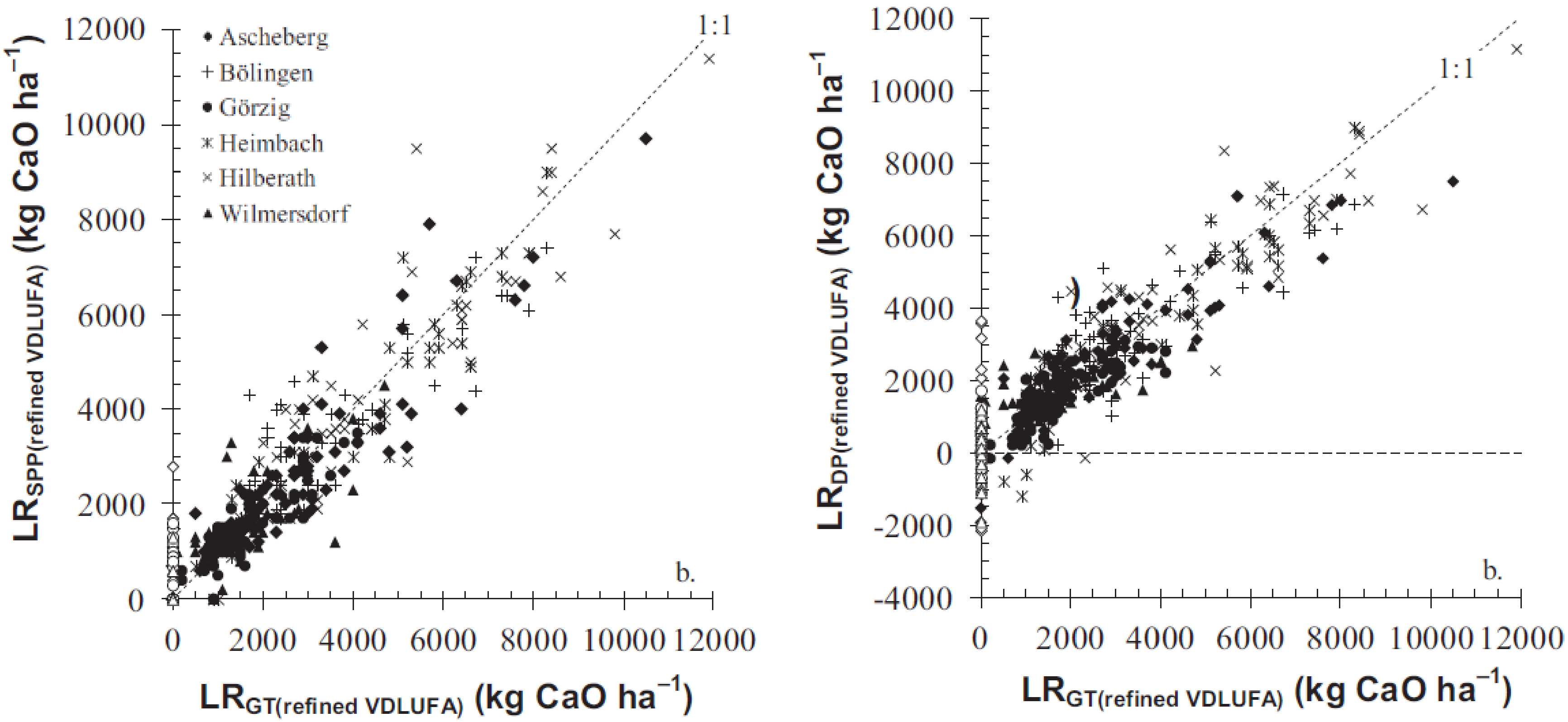
Leenen et al. 2019, JPNSS

→ korrekte Klassenzuordnung möglich
→ Kalkbedarf aus Einzelparametern ableitbar

UNIVERSITÄT BONN

Bonner Bodenkunde

Kalkbedarf über Einzelparameter und direkt

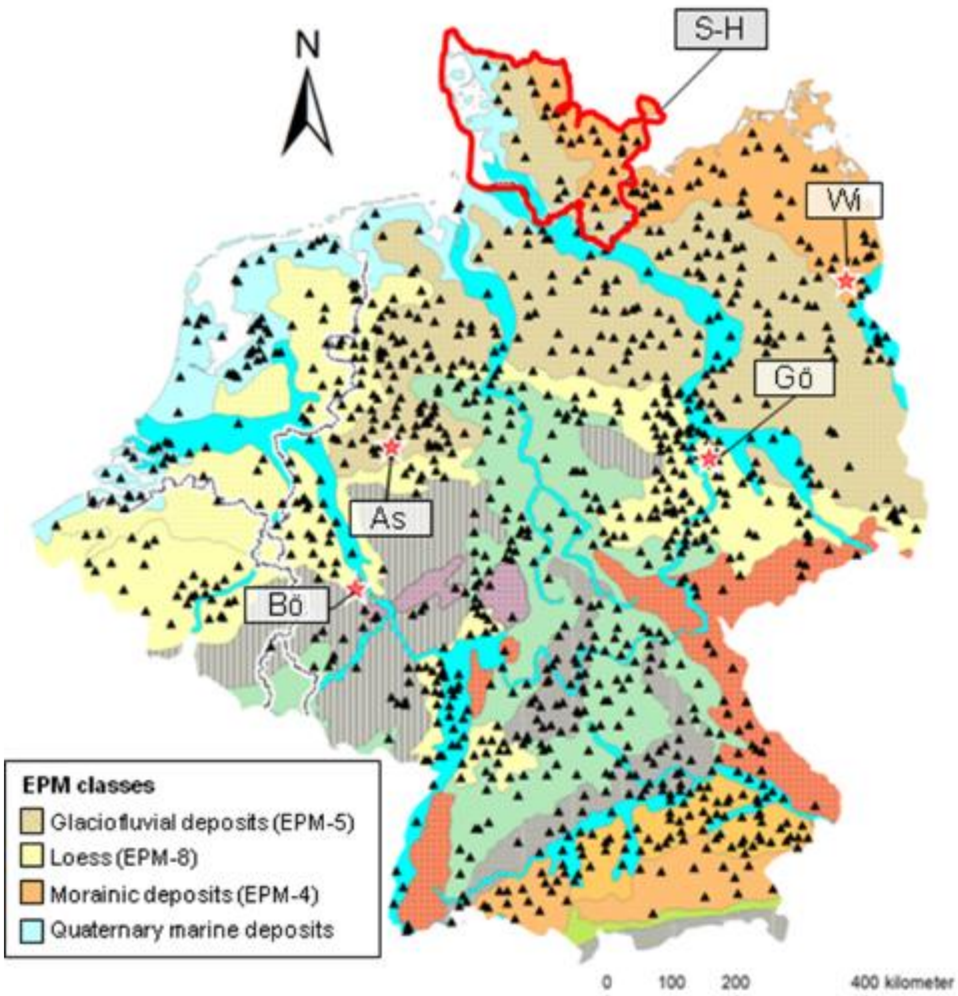


Kalkbedarf stufenlos

UNIVERSITÄT BONN
Bonner Bodenkunde

Leenen et al., 2019, J. Plant Nutr. Soil Sci.

Ziel: Lokale Anwendung standortunabhängiger Vorhersagemodelle



1013 Ackerbodenproben des europäischen **JRC-LUCAS Topsoil Surveys (▲)**

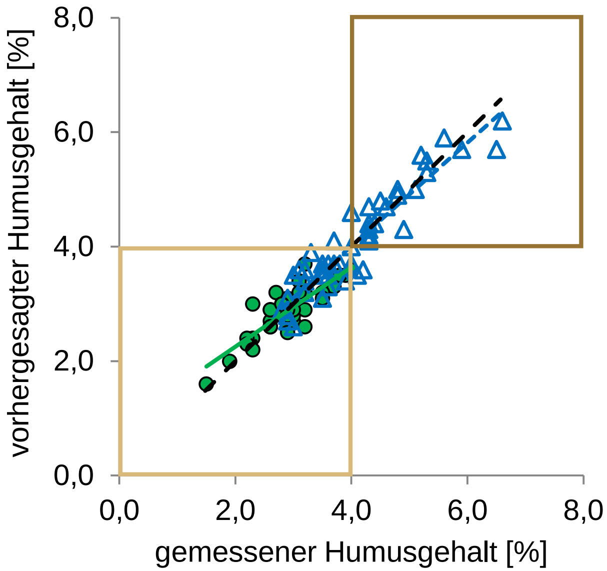
	R^2	RPIQ	$RMSE_{CV}$
Humus [%]	0,89	3,5	0,39
Ton [%]	0,95	6,7	2,4
pH in $CaCl_2$	0,84	4,0	0,35

PLSR-LOOCV

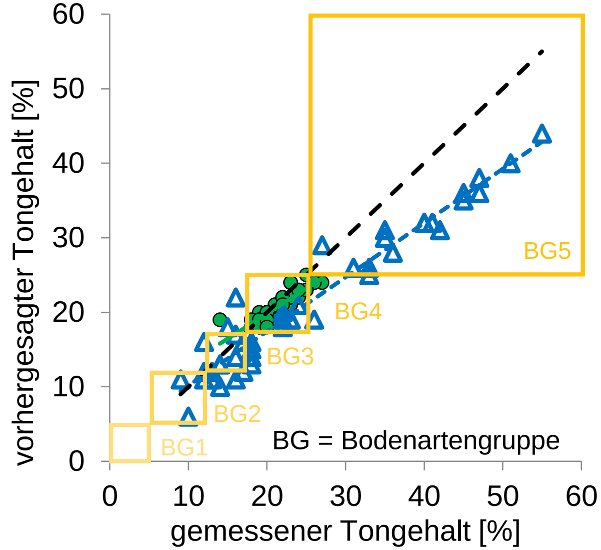
Leenen et al. 2022, JPNSS

Vorhersagen mit standortunabhängigen Modellen

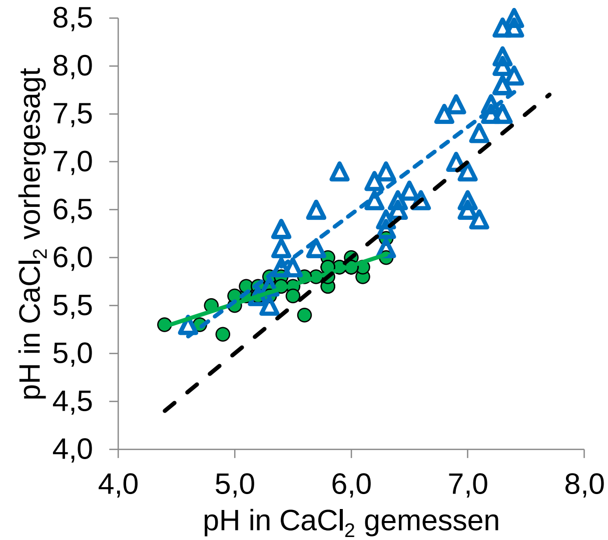
Humusgehalt



Tongehalt



pH in $CaCl_2$



Ascheberg Hilberath

UNIVERSITÄT BONN

Bonner Bodenkunde

Lokale Anwendung des Datenbank-Modells

	Ascheberg	Bölingen	Görzig	Wilmersdorf
	n = 115	n = 71	n = 110	n = 217/59[1]
Ton [%]				
R^2	0.91	0.89	~~0.36~~	0.88
RMSEP [%]	4.5	3.5	~~1.2~~	1.2
Bias [%]	1.8	0.5	~~-0.1~~	-0.6
RPIQ	2.9	3.4	~~0.8~~[2]	3.3[2]
Corg [g/kg]				
R^2	0.86	0.78	~~0.61~~	0.72
RMSEP [g kg^{-1}]	1.8	1.5	~~2.0~~	1.7
Bias [g kg^{-1}]	0.0	1.1	~~1.6~~	0.0
RPIQ	3.3	1.9	~~1.0~~[2]	1.4
pH in $CaCl_2$				
R^2	0.83	0.62	0.82	0.85
RMSEP	0.49	0.28	0.20	0.47
Bias	-0.36	-0.17	0.06	-0.14
RPIQ	3.2	1.0	3.3	4.5

[1]sample subset: sand, silt, and clay content were only analyzed for 59 of the 217 topsoil samples from Wilmersdorf
[2]fields with unsuccessful prediction of soil property associated with low within field heterogeneity

UNIVERSITÄT BONN

Bonner Bodenkunde

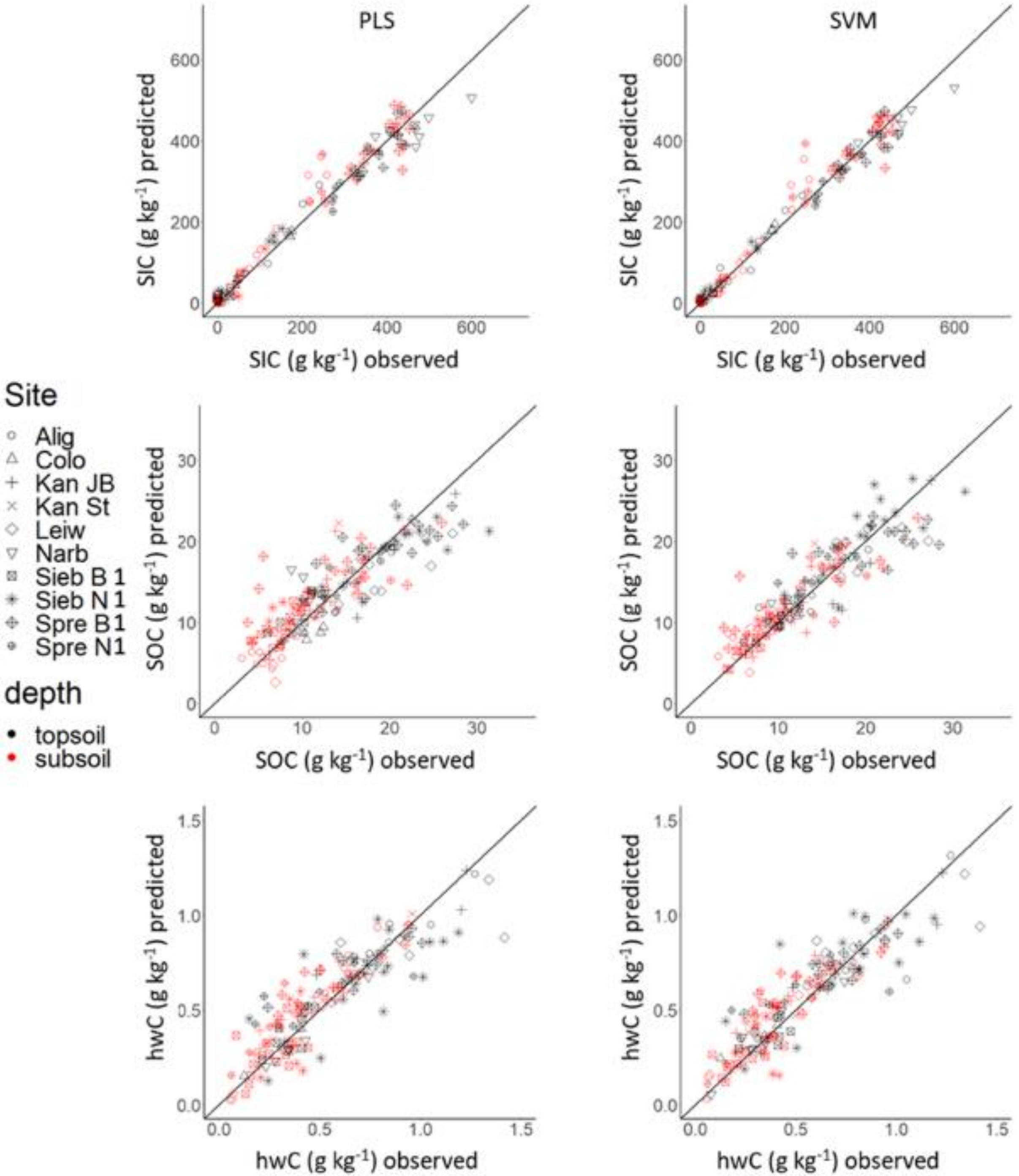
Leenen et al. 2022, JPNSS, verändert

Ausblick: Feldanwendung

UNIVERSITÄT BONN

Bonner Bodenkunde

C-Bestimmung mit pMIRS-SVM



Wehrle et al. 2022, Biosyst. Engin.

Ausblick: Spektrale Veränderungen im Laufe der Zeit?

→ C_{org}, C_{hwl}
→ portable MIRS

Wehrle et al. 2022

Table 7 — Results of pMIRS SVM prediction models for the follow-up sampling dataset 2 (n = 243) of top and subsoils in four vineyards for SOC and hwC.

Property (g kg^{-1})	RMSE	R^2	RPIQ
SOC	2.98	0.75	3.03
hwC	0.08	0.93	4.79

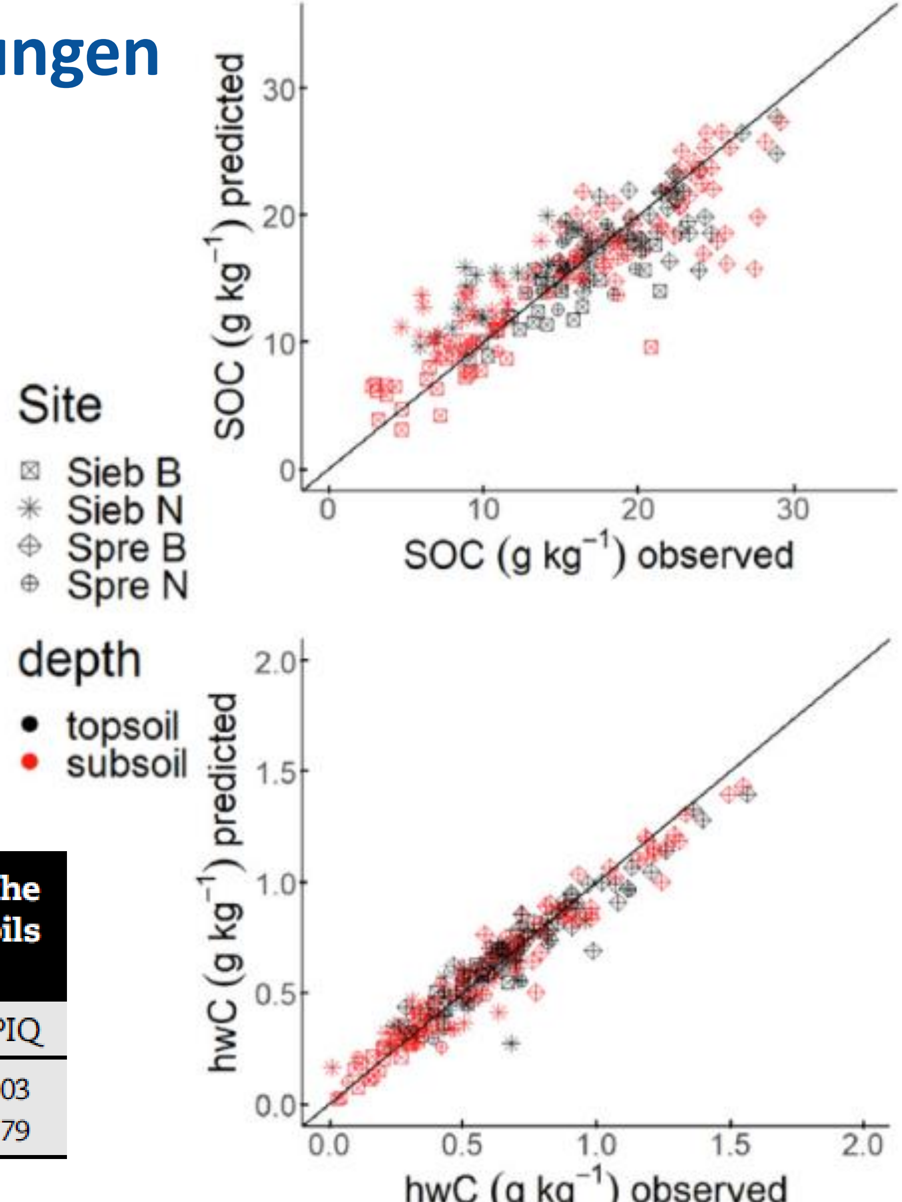
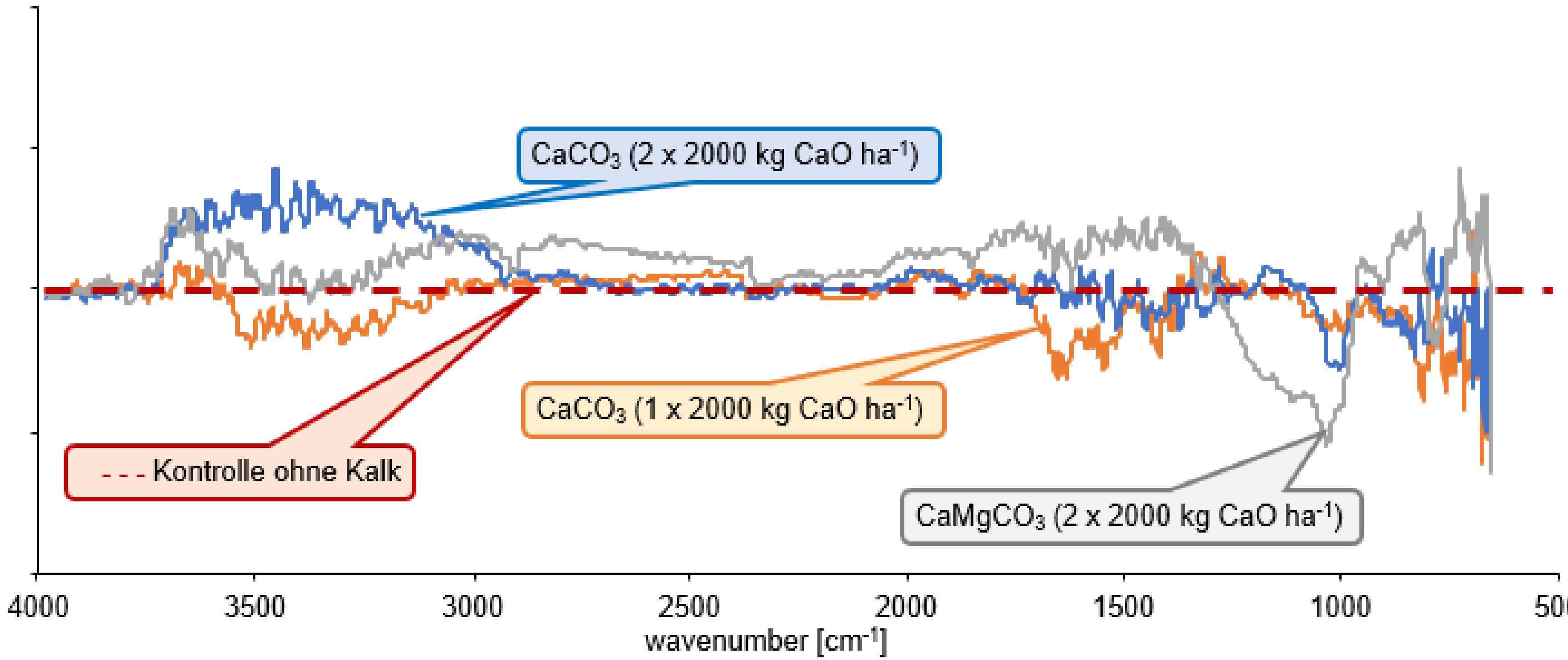


Fig. 6 — Predicted and observed values (n = 243) and 1:1-line of pMIRS SVM models for the monitoring of SOC and hwC for top and subsoils of four vineyards (Dataset 2).

UNIVERSITÄT BONN · Bonner Bodenkunde · VitiSoil

Spektrale Veränderungen nach Kalkung?



UNIVERSITÄT BONN
Bonner Bodenkunde

Kalkversuch Hilberath

<u>Versuchsfrage:</u>

- Veränderung des Boden-pH-Wertes und humuschemischer Parameter auf einer heterogenen Fläche (sandig-lehmig bis lehmig-tonig) sensorisch verfolgbar?

Mit freundlicher Unterstützung von: Lhoist

<u>Varianten:</u>

0 keine Kalkung

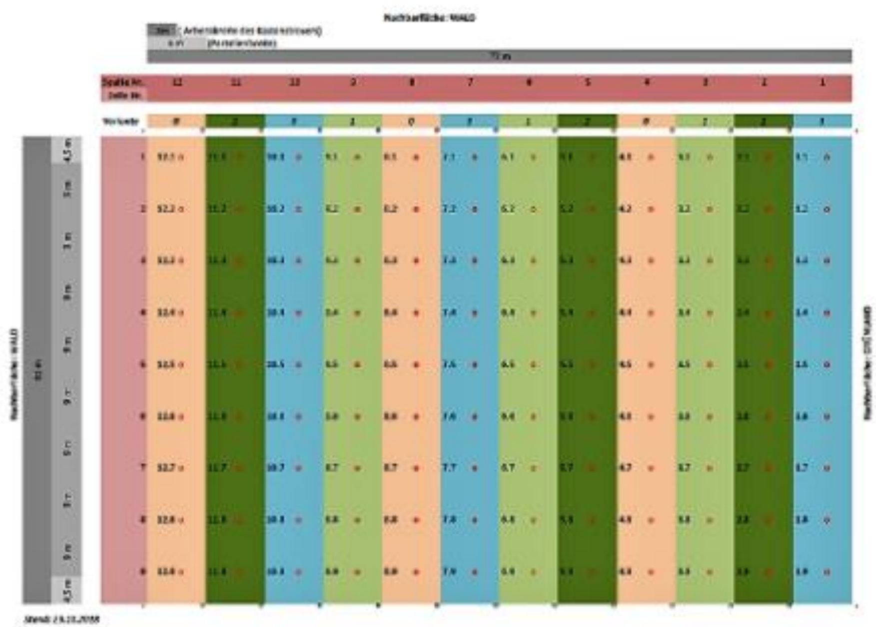
1 Kohlensaurer Kalk (2000 kg CaO/ha)

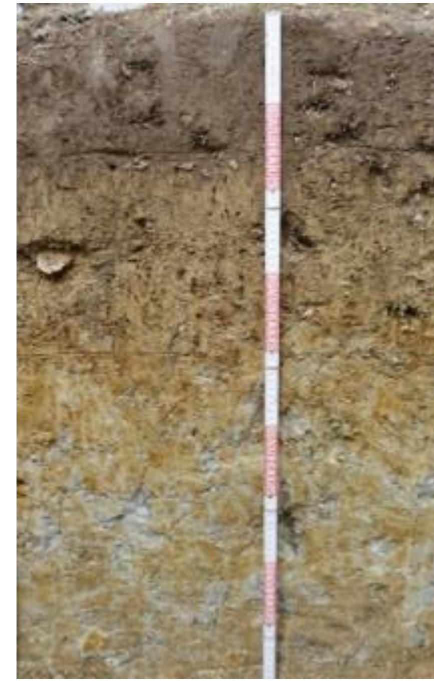
2 Kohlensaurer Kalk (4000 kg CaO/ha)

3 Kohlensaurer Magnesiumkalk (2000 kg CaO/ha]

UNIVERSITÄT BONN
Bonner Bodenkunde

Ausblick:
Modelle nach Kalkung valide? → Kalkversuch Hilberath





	pH	S	U	T	Corg	C/N
min	4.18	22	30	12	1.6	10
max	4.85	49	49	25	4.9	16
MW	**4.51**	**38**	**41**	**19**	**3.2**	**13**
Sd	0.14	7.1	4.9	2.8	0.4	1.2

Bodenarten: Sl4, Slu, Ls4, Ls3, Ls2, Lt2

Kalkbedarf der Versuchsfläche (0,6 ha)

- 600 – 5700 kg CaO/ha (n=108)
- Mittelwert (n=108): 1688 kg CaO/ha
- Kalkbedarf auf Basis der Mittelwerte von pH, Ton & Humus: 4600 kg/ha

UNIVERSITÄT BONN

Bonner Bodenkunde

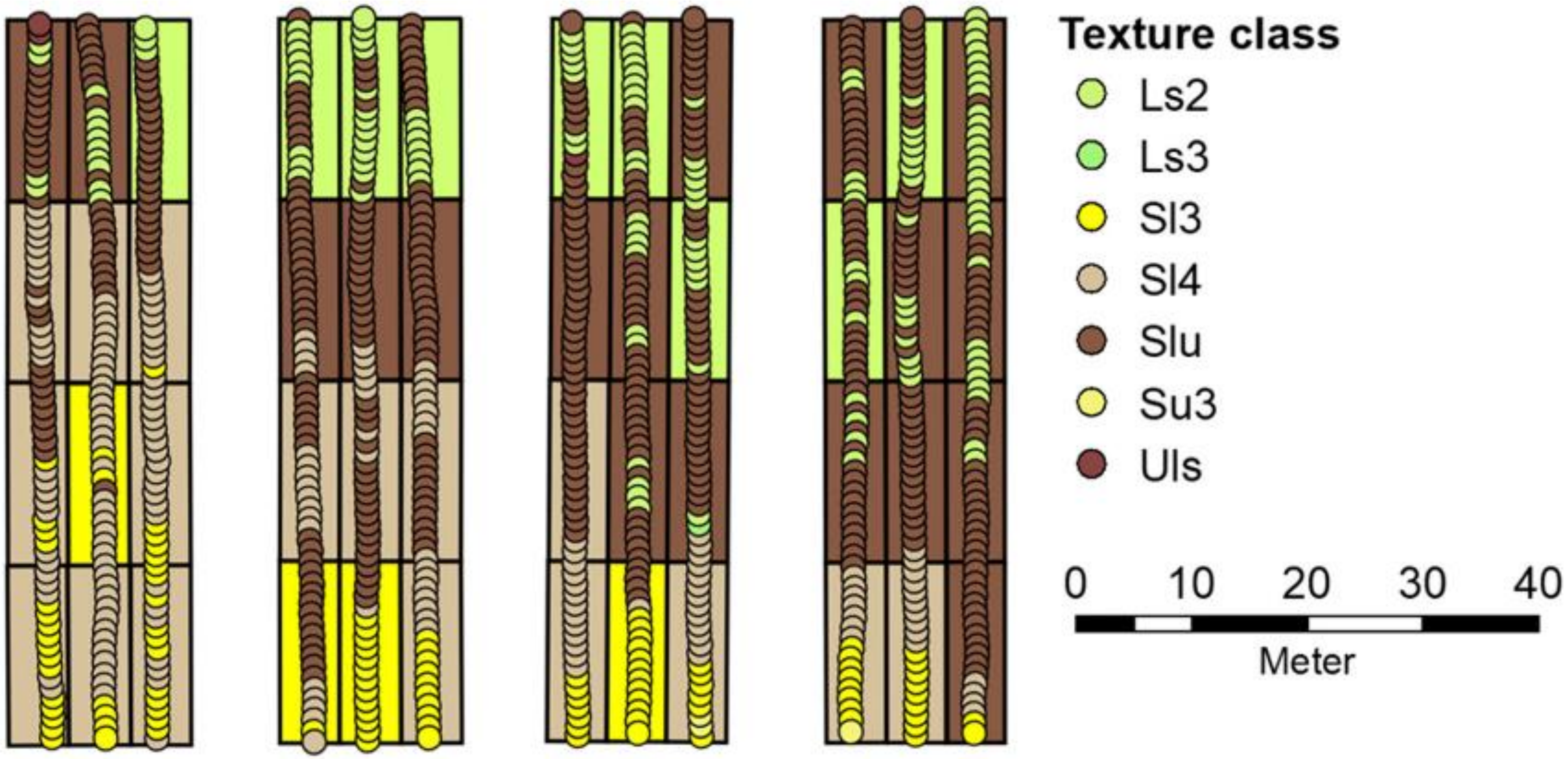
Perspektive: Sensor-Fusion

BONARES

UNIVERSITÄT BONN

Bonner Bodenkunde

Flächenhafte Texturdaten über Gamma-Spektrometrie

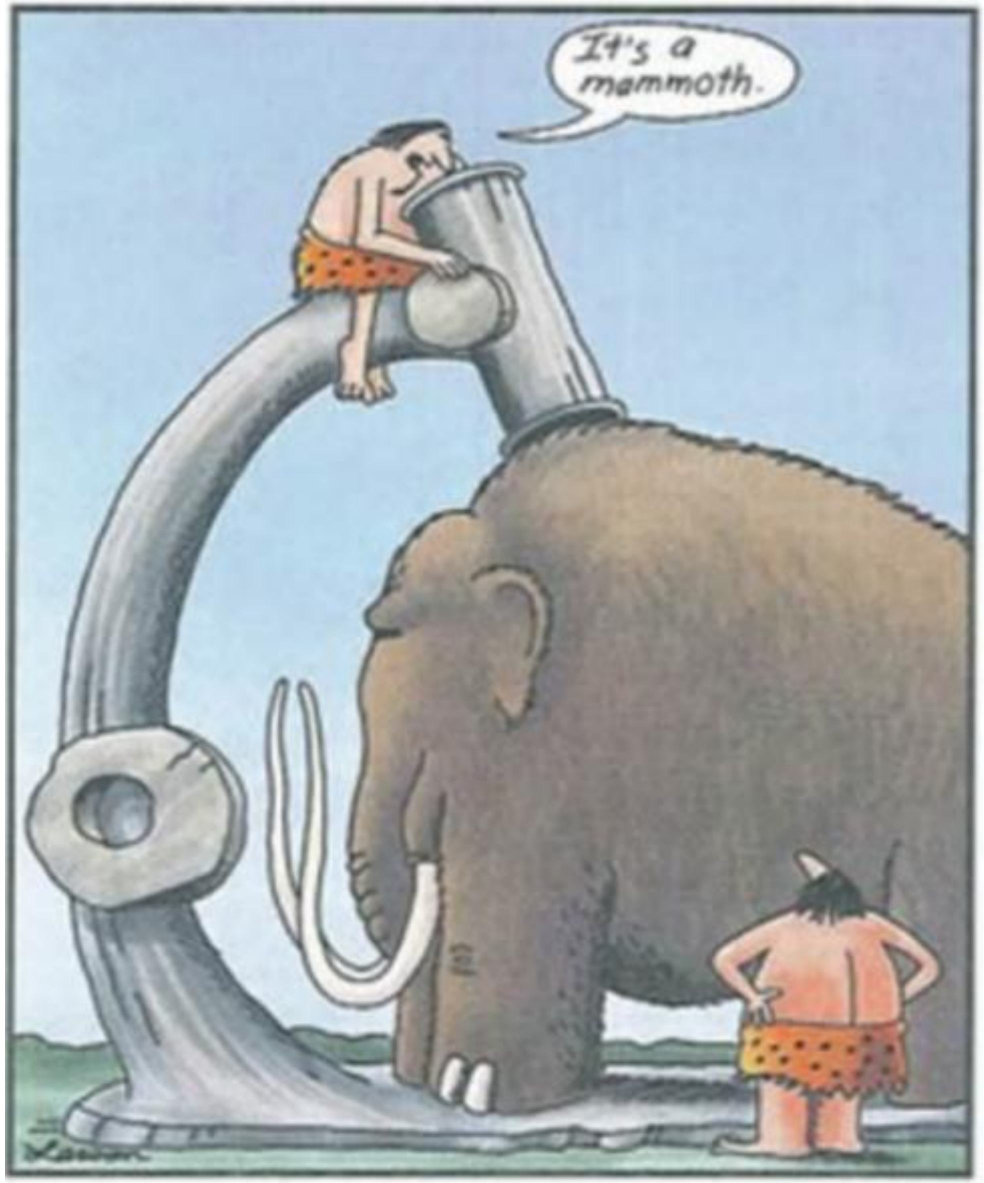


Standort Hergarten
Pätzold et al. 2020, Soil Syst.

UNIVERSITÄT BONN
Bonner Bodenkunde

Kalkbedarf über MIRS? → Fazit

- (noch) keine Routinemethode
- Modelle für komplexe Parameter grundsätzlich möglich
- nach Modellerstellung (Kalibrierung) und Prüfung (Validierung) keine Kosten für Verbrauchsmaterial, schnell, → Teilflächen
- Präzision noch verbesserungsbedürftig
- Perspektiven:
  - Datenbanken
  - maschinelles Lernen
  - Feldanwendung
  - Sensor Fusion



Early microscope