

5 Funktionen zur Abschätzung der Elementgehalte in Waldböden

Uwe Klinck & Bernd Ahrends

Nordwestdeutsche Forstliche Versuchsanstalt, Abt. Umweltkontrolle

5.1 Einleitung und Problemstellung

Elementgehalte in Waldböden eignen sich als Indikator für die Nährstoffnachlieferung aus Waldböden. Liegen Analysen zu den Gesamtelementgehalten vor, kann z.B. durch normative Berechnungen mit Standardmineralen die mineralogische Zusammensetzung der Waldböden abgeschätzt werden (Fichter et al. 1998, Tarrach et al. 2000, Posch & Kurz 2007). Diese wiederum ist ein bedeutsamer Eingangsparameter (Jönsson et al. 1995) für das bodenchemische Modell PROFILE (Sverdrup & Warfvinge 1993) zur Ermittlung von Verwitterungsraten in Böden.

Zur labortechnischen Bestimmung der Elementgehalte in Böden werden jedoch häufig unterschiedliche Verfahren angewendet. Meistens sind es Königswasseraufschlüsse (KW) oder Gesamtaufschlüsse (i.d.R. Flusssäure(HF)-Druckaufschlüsse). Mit dem KW lassen sich jedoch keine „wirklichen“ Gesamtgehalte ermitteln, da die silikatisch und in Teilen sesquioxidisch im Boden gebundenen Fraktionen nicht vollständig erfasst werden (Möller et al. 2005), sodass mit verschiedenen Aufschlussverfahren ermittelte „Gesamtgehalte“ nicht gemeinsam ausgewertet werden können. Entsprechend wurden in der Vergangenheit zahlreiche Umrechnungsfunktionen entwickelt, um diese beiden Datenkollektive vergleichbar zu machen (Schwartz & Kölbl 1992, Hornburg & Lüer 1999, Tarrach et al. 2001, Hornburg 2002, HFA 2014). Diese zeigen erheblichen Entwicklungsbedarf insbesondere für die Elemente Kalium (K^+), Natrium (Na^+) und Aluminium (Al^{3+}). Der im HFA (2014) durchgeführte Vergleich zwischen Gesamtaufschluss und KW-Extrakt an 525 Bodenproben ergab für die drei vorab aufgezählten Elemente „keine Übereinstimmung“. Auch Hornburg & Lüer (1999) wiesen darauf hin, dass diese Elemente nicht oder nur sehr schwach miteinander korreliert sind. Neben dem Problem der Umrechnung von KW auf Gesamtgehalte fehlen für einzelne Horizonte, oder auch ganze Profile der BZE II, Analysen der Elementgehalte. Entsprechend waren die Ziele der Arbeit:

- (1) Transferfunktionen zu entwickeln, die die Umrechnung von KW-Gehalten in Gesamtgehalte ermöglichen.
- (2) Schätzfunktionen zu entwickeln, mit denen aus routinemäßig verfügbaren Bodeninformationen (Bodenart, Ausgangsgestein usw.) Gesamtelementgehalte ermittelt werden können.

5.2 Material und Methoden

5.2.1 Datenzusammenstellung

5.2.1.1 Abschätzung der Gesamt- und königswasserextrahierbaren Elementgehalte

Die Untersuchung von Hornburg & Lüer (1999) auf Basis von 28 Proben des ISE-Ringanalysenprogramms (International Soil-Analytical Exchange) aus den Jahren 1995–1997 deuten darauf hin, dass die zusätzliche Berücksichtigung von Parametern wie Ton- oder Humusgehalt, aber z.B. auch des pH-Wertes, helfen kann, die Zusammenhänge zwischen Gesamt- und KW-Gehalten auch für Elemente wie z.B. K^+ und Al^{3+} zu erklären. Diesem Ansatz folgend wurden weitere Jahrgänge des ISE-Ringanalysenprogramms digitalisiert, sodass schließlich ein 4fach größerer Datensatz als bei Hornburg & Lüer (1999) zur Kalibrierung zur Verfügung stand.

Als Parameter wurden zunächst verschiedene Aufschlussverfahren (u.a. Gesamtaufschluss, Königswasseraufschluss nach DIN, Königswasseraufschluss ohne DIN) und auch erklärende Parameter wie Glühverlust, pH-Wert (H_2O , $CaCl_2$, KCl), Sand-, Schluff- und Tongehalte sowie Kohlenstoffparameter (TC = „Total Carbon“, TIC = „Total Inorganic Carbon“, TOC = „Total Organic Carbon“) ausgewählt.

Nach Möglichkeit wurden aus den ISE-Berichten die Mediane ohne Ausreißer ausgewählt, da diese i.d.R. mit der höchsten Datenqualität gleichgesetzt werden können (vgl. Hornburg & Lüer 1999). Allerdings hat sich die Struktur der Berichte auch über die Jahre verändert, sodass kleinere Kompromisse zu tolerieren sind, z.B. wenn nur noch der Median aller Analyseergebnisse berichtet wird. Gleiches gilt für erst später hinzugekommene Parameter (z.B. TC, TOC), die im Datensatz dementsprechend nicht immer vertreten sein können. Alle Quartalsberichte wurden zunächst über den nachfolgenden Quartalsbericht kontrolliert, der u.U. modifizierte Analyseergebnisse (Nachanalysen, Eingabefehler seitens der Labore oder bei der Berichterstellung) enthalten kann. Eine dritte Kontrollebene stellt der jeweilige Jahresbericht dar, sodass im Resultat nicht nur ein hochwertiger Datensatz hinsichtlich der Analyseergebnisse, sondern auch hinsichtlich der Eingabe (= Digitalisierung) zur Verfügung steht. Dennoch wurde der Datensatz anschließend auf Unstimmigkeiten (z.B. Gesamtaufschluss < Königswasseraufschluss, generelle Plausibilität von Ausreißern) getestet. Dabei wurden keine Fehler festgestellt, die auf Eingabefehler zurückzuführen waren. Andere einfache Prüfungen wie $TC \geq TIC + TOC$, $pH_{KCl} < pH_{CaCl_2} < pH_{H_2O}$ oder $Ton + Schluff + Sand = 100\%$ können misslingen, da unterschiedlich viele Labore den jeweiligen Teilparameter analysiert haben, die Mediane demnach auf der Basis verschiedener Grundgesamtheiten entstanden sind. Gleichzeitig können Unstimmigkeiten auch Ausdruck einer generellen Ungenauigkeit in der Messung sein, die je nach Parameter unterschiedlich groß ist (vgl. dazu auch Ottner et al. 2000). Dieser Umstand kann sehr gut anhand der ISE-Proben veranschaulicht werden, die über die Jahre mehrfach Teil des Ringanalysenprogramms waren. Aus diesen Gründen wurden die Daten unverändert übernommen.

Für die Validierung standen insgesamt 840 Datensätze zur Verfügung, von denen 581 von Flächen des Intensiven Forstlichen Umweltmonitorings der NW-FVA, 239 von bayerischen BZE II-Standorten und 20 von Waldklimastationen der Bayerischen Landesanstalt für Wald und Forstwirtschaft kamen. Ein besonderes Augenmerk wurde den Standorten "Zierenberg" (N = 54), "Göttinger Wald" (N = 44) und "Hessisches Ried" (N = 174) geschenkt, die hinsichtlich ihrer Geologie Sonderstandorte darstellen und dementsprechend schwierig abbildbar sind.

5.2.1.2 Abschätzung der Gesamtelementgehalte

Da bei weitem nicht für alle Schichten und Profile der BZE II Königswasseraufschlüsse vorliegen, wurden Funktionen gesucht, die die Ableitung von Gesamtaufschlüssen auf der Basis einfacher bzw. flächendeckend vorliegender Daten ermöglichen. Zu diesen Grunddaten wurden Angaben zum Substrat, zur Bodenart, zum pH-Wert und zur Tiefe im Profil gezählt und auf ihre Eignung hin getestet. Die Entwicklung dieser Funktionen erfolgte auf der Basis einer mehr als 10000 Proben umfassenden Datenbank mit Gesamtaufschlüssen aus den Programmen Level I/II, die gleichzeitig Informationen zu den aufgeführten Grunddaten aufwiesen. Der Datensatz wurde geteilt, sodass 9/10 zur Kalibrierung und 1/10 zur Validierung verwendet wurden.

5.2.2 Statistische Methoden

5.2.2.1 Multiple lineare Regressionsanalyse

Die Analyse der Daten erfolgte mit multiplen linearen Regressionsmodellen (MLR) der Form:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + \dots + b_Nx_N + \varepsilon \quad (5.1)$$

mit: y : Zielvariable, b_0 : Regressionskonstante, b_j : Regressionskoeffizient, x : Prädiktor, N : Anzahl der Variablen, ε : Residuen

Die Regressionsmodelle wurden mit der Funktion „lm“ der Software R, Version 3.0.3 (R Development Team 2009) parametrisiert. Als Unterstützung bei der Variablenselektion und der Modellauswahl wurden die Funktionen „step“ und „leaps“ (Lumley 2009) verwendet. Zur Aufdeckung von Modellverletzungen und zur Beurteilung der Modellgüte wurden graphische und numerische Residualanalysen durchgeführt. Für die numerischen Tests wurde die Test-Statistik aus dem „gvlma“-Package (Peña & Slate 2006) verwendet. Bei Verletzungen der Anwendungsvoraussetzungen der MLR wurden Datentransformationen durchgeführt oder die Variablenselektion angepasst. Das vorrangige Prinzip bei der Modellentwicklung war nicht nur ein hohes R^2 und geringe Standardfehler, sondern auch die Verwendung von Prädiktorvariablen, die leicht verfügbar sind und somit eine flächenhafte Anwendung der Funktionen ermöglichen. Die Bewertung der Modelle, insbesondere bei der Abbildung des Validierungsdatensatzes, erfolgte anhand des Bestimmtheitsmaßes (R^2), des mittleren Quadratwurzelfehlers (RMSE) und des mittleren Fehlers (MR):

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N (E_i - E_i')^2}{\sum_{i=1}^N (E_i - \bar{E})^2} \quad (5.2)$$

$$MR = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (E_i - E_i') \quad (5.3)$$

$$RMSE = \sqrt{MR^2} \quad (5.4)$$

In den Gleichungen 5.2 und 5.3 ist N der Stichprobenumfang, E und E' sind gemessene bzw. geschätzte Elementgehalte (Al^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+).

5.2.2.2 Prüfung auf Ausreißer und Datenselektion

Da Ausreißer einen großen Einfluss auf die Ergebnisse der Regressionsanalysen haben können, wurden neben Vorabprüfungen der Daten (vgl. Kapitel 5.2.1.1) auch die Residuen der Regressionsfunktionen einer umfangreichen Analyse unterzogen, um in Einzelfällen Ausreißer aus dem Datensatz zu eliminieren. Neben klassischen Methoden, wie z.B. dem Grubbs-Test, erwiesen sich insbesondere die Diagnoseplots des „*gvlma*“-Packages als sehr effizientes Werkzeug zur Identifikation von problematischen Proben, die anscheinend nicht zur Grundgesamtheit gehören. Des Weiteren wurden die Schätzfunktionen nur für mineralische Proben aufgestellt, weshalb fünf organische Proben (Humusgehalt > 15 %) der 96 ISE-Proben von der Analyse ausgeschlossen wurden.

5.3 Ergebnisse

5.3.1 Gesamt- und königwasserextrahierbare Elementgehalte in Waldböden

5.3.1.1 Beziehungen zwischen Gesamt- und Königwasseraufschlüssen

Die KW-extrahierbaren Anteile liegen erwartungsgemäß bei allen Elementen unter denen der Gesamtgehalte (vgl. Abb. 5.1). Es zeigt sich, dass bei den betrachteten Elementen sehr unterschiedliche Anteile der Gesamtgehalte mit dem KW-Aufschluss erfasst werden. Während für Ca^{2+} eine direkte Gleichsetzung der verschiedenen Aufschlussverfahren zu keinen gravierenden Unterschieden führt, liegen bei Mg^{2+} insbesondere bei größeren Konzentrationen schon stärkere Abweichungen vor. Bei Al^{3+} und insbesondere bei K^+ liegt ein wesentlich größerer, nicht KW-extrahierbarer Anteil der Gesamtgehalte vor. Des Weiteren zeigt Abb. 5.1, dass insbesondere bei Al^{3+} und K^+ keine linearen Zusammenhänge vorliegen.

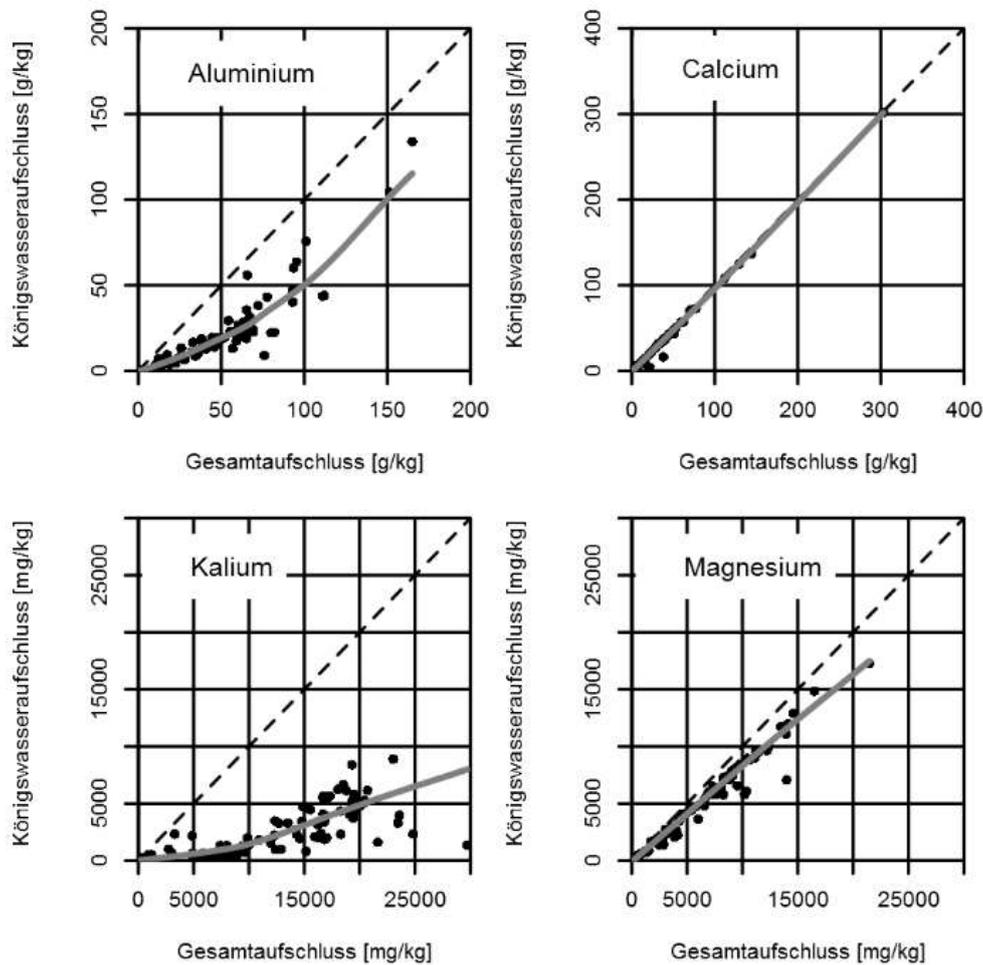


Abb. 5.1: Gegenüberstellung von Gesamt- und Königswasseraufschluss von 96 Proben (Wiederholungsproben nur einmal) aus dem ISE-Ringanalysenprogramm.

Tab. 5.1 zeigt die Wertespanne der Gesamt- und KW-Elementgehalte und somit auch die Gültigkeitsbereiche der in Kapitel 5.3.1.2 ausgewiesenen Regressionsfunktionen. Im Vergleich zu der Datenzusammenstellung von Hornburg & Lüer (1999), die nur 28 ISE-Proben der Jahrgänge 1995 bis 1997 berücksichtigten, fällt bei dem aktuellen Datensatz insbesondere auf, dass die Bereiche der geringeren Elementkonzentrationen (vgl. Minima) deutlich verbessert abgedeckt werden. Dies ist jedoch nicht nur auf die größere Anzahl von berücksichtigten ISE-Proben ($N = 96$) zurückzuführen, sondern auch auf deutliche analytische Verbesserungen im Bereich der Messung niedriger Konzentrationen.

Tab. 5.1: Deskriptive Statistik der zusammengestellten Elementanalysen unterschieden nach dem jeweiligen Aufschlussverfahren. Datengrundlage: 96 ISE-Proben des „Wageningen Evaluation Programmes for Analytical Laboratories“. X: arithmetisches Mittel, M: Median N: Anzahl der Proben.

Element	Aufschluss	X	M	MIN	MAX	N	Einheit
Al ³⁺	Gesamt	46,6	44,7	0,42	165	96	g kg ⁻¹
	Teil ¹	20,1	16,9	0,08	134	96	g kg ⁻¹
Ca ²⁺	Gesamt	22,3	6,5	0,26	303	96	g kg ⁻¹
	Teil ¹	20,3	4,1	0,04	302	96	g kg ⁻¹
K ⁺	Gesamt	12838,8	14438,5	176,00	29706	96	mg kg ⁻¹
	Teil ¹	2590,6	2137,5	17,00	8900	96	mg kg ⁻¹
Mg ²⁺	Gesamt	5568,6	4877,5	109,00	21460	96	mg kg ⁻¹
	Teil ¹	4400,7	4042,5	15,10	17270	96	mg kg ⁻¹
Na ⁺	Gesamt	5364,8	4196,0	45,10	25241	96	mg kg ⁻¹
	Teil ¹	477,9	126,0	13,50	11043	96	mg kg ⁻¹

¹: Die Teilaufschlüsse müssen nicht zwingend Königswasseraufschlüsse nach DIN-Norm sein. Die „reinen“ Königswasseraufschlüsse nach DIN-Norm sind erst später als Kategorie in die ISE-Bände aufgenommen worden und dementsprechend mit niedrigeren Fallzahlen verbunden. Die Abweichungen zwischen den aufgeführten Aufschlüssen und den DIN-Norm-Aufschlüssen sind jedoch im Median gering und ungerichtet, weshalb die Gleichsetzung in der Modellentwicklung vertretbar ist.

5.3.1.2 Umrechnungsfunktionen zwischen Gesamt- und Königswasseraufschluss

Die Ergebnisse der Regressionsanalysen, die Transformationsgleichungen, die Bestimmtheitsmaße und weitere statistische Parameter sind in Tab. 5.2 zusammengestellt. Wie anhand von Abb. 5.1 zu erwarten ist, ergeben sich für die jeweiligen Elemente sehr unterschiedliche Beziehungen und Gütemaße. Die Schätzfunktion für Ca²⁺ kommt ohne Datentransformationen aus; KW- und Gesamtaufschluss entsprechen sich mit großer Genauigkeit im Kalibrierungsdatensatz (R² = 0,99). Die Schätzfunktion für Mg²⁺ ist ähnlich der für Ca²⁺. Auch hier ist eine 1:1-Umrechnung der Werte naheliegend. Das R² beträgt 0,97. Tests hinsichtlich der Modellvoraussetzungen ergaben insbesondere bei Ca²⁺ und Mg²⁺ Verletzungen der Voraussetzungen für eine lineare Regression, die auch durch Transformationen nicht entfernt werden konnten. Abb. 5.2 legt für diese Elemente jedoch nahe, dass die Residuen annähernd normalverteilt sind. Zudem ist die lineare Regression ein äußerst robustes Verfahren, wodurch sich die zuvor genannten Verletzungen der Voraussetzungen nur gering auf die Regressionsgerade und somit auf die vorherzusagenden Gesamtelementgehalte auswirken.

Tab. 5.2: Struktur und statistische Kenngrößen der ausgewählten Modelle zur element-spezifischen Umrechnung von Königswasseraufschlüssen (KW) in Gesamtaufschlüsse. Die Gesamtaufschlüsse von Natrium können erst nach Ableitung der Gesamtaufschlüsse für Aluminium umgerechnet werden. T: Tongehalt [Masse-%], RT: Gesamtgehalt. log = natürlicher Logarithmus.

Element	Modell	R ²	RMSE	MR	Einheit	N
Al ³⁺	$\log(Al_{RT}) = \log(Al_{KW}) + \log(K_{KW})$	0,90	10	1	g kg ⁻¹	88
Ca ²⁺	$Ca_{RT} = Ca_{KW}$	0,99	3	0	g kg ⁻¹	91
K ⁺	$\sqrt{K_{RT}} = \log(K_{KW}) + \log(T) + pH_{H_2O}$	0,77	3157	194	mg kg ⁻¹	89
Mg ²⁺	$Mg_{RT} = Mg_{KW}$	0,97	838	0	mg kg ⁻¹	91
Na ⁺	$Na_{RT} = \sqrt{Al_{RT}} + \sqrt{K_{KW}}$	0,52	2075	-13	mg kg ⁻¹	746

Die Regressionsgleichung für Al^{3+} berücksichtigt die logarithmierten KW von Al^{3+} und K^+ . Beide Variablen sind höchstsignifikant ($p < 0,1 \%$) bei einem R^2 von 0,90. Die Aufnahme von K^+ in das Regressionsmodell verbessert das entwickelte Modell insofern, dass nach der Berücksichtigung alle statistischen Annahmen für das Regressionsmodell als erfüllt angesehen werden können. Die Transformationsfunktion für K^+ berücksichtigt neben dem logarithmierten KW von K^+ und dem logarithmierten Tongehalt noch den $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ -Wert. Alle diese Variablen sind höchstsignifikant ($p < 0,1 \%$) bei einem R^2 von 0,77. Auch beim K^+ werden alle statistischen Voraussetzungen zur Regressionsanalyse erfüllt.

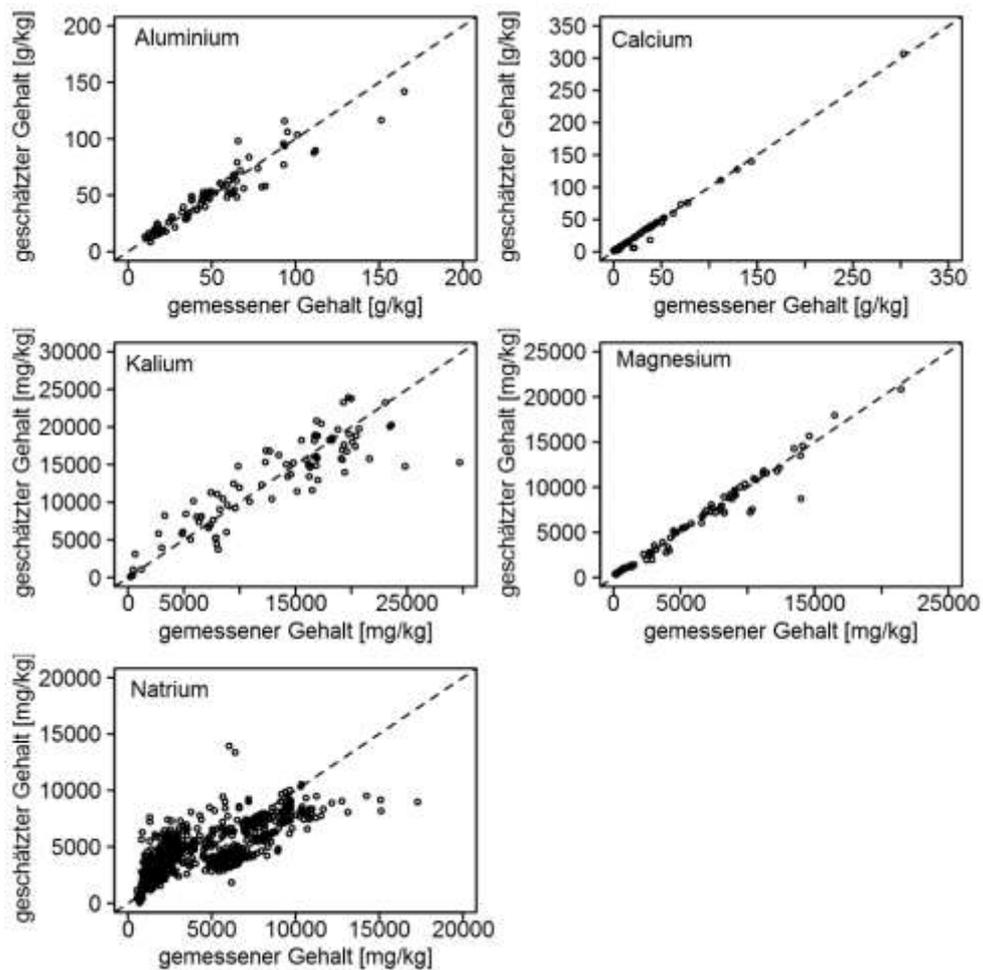


Abb. 5.2: Beziehung zwischen gemessenen und geschätzten Gesamtelementgehalten von Al^{3+} , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Na^+ . Die gestrichelte Linie repräsentiert das 1:1-Verhältnis zwischen gemessenen und geschätzten Gesamtelementgehalten.

Entsprechendes gilt auch für Natrium, auch wenn bei diesem Element deutlich geringere Gütemaße erreicht werden. Bei Natrium kam eine weitere Besonderheit zum Tragen. Aufgrund erheblicher Probleme bei der Verifizierung der entwickelten Funktionen, wurden der

Validierungsdatensatz in einen Kalibrierungs- (9/10) und einen Validierungsdatensatz (1/10) gesplittet. Dieses kann damit begründet werden, dass die Variabilität der Na^+ -Gehalte anscheinend sehr groß ist, sodass es bei einem relativ kleinen Datensatz (ISE) zu einer Überparametrisierung der Regressionsgleichungen kommen kann. Abb. 5.2 zeigt bei Na^+ entsprechend immer noch Probleme hinsichtlich der Residualverteilung. Eine Zusammenstellung der Parameter für die elementspezifischen Regressionsgleichungen befindet sich in Tab. 5.3.

Tab. 5.3: Regressionsparameter der ausgewählten (multiplen) Regressionsmodelle zur Abschätzung des Gesamtelementgehaltes aus Königswasseraufschlüssen (vgl. Tab. 5.2).

Element	b_0	b_1	b_2	b_3
Al^{3+}	1,23387	0,65339	0,09308	-
Ca^{2+}	1,784410	1,010500	-	-
K^+	-85,554	38,238	-17,078	-6,499
Mg^{2+}	313,0565	1,1891	-	-
Na^+	-2197,712	-114,728	2029,011	-

5.3.2 Ableitung von Gesamtelementgehalten in Waldböden

Fehlen für konkrete Bodenprofile oder auch einzelne Horizonte chemische Analysen (KW oder Gesamtaufschlüsse), so ist das Ziel, solche Daten z.B. anhand von bodenkundlichen Baseninformationen, wie sie in den meisten Bodenkarten vorhanden sind, abzuschätzen. Tab. 5.4 zeigt die Modellstruktur und die Gütemaße der entwickelten Funktionen für Al^{3+} , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} und Na^+ .

Tab. 5.4: Struktur und statistische Kenngrößen der ausgewählten Modelle zur Ableitung von Gesamtelementgehalten auf der Basis einfacher bzw. flächendeckend vorliegender Daten. T: Tongehalt [Masse-%], RT: Gesamtgehalt. TIC: gesamter anorganischer Kohlenstoff [%]. G: Gesteinsgruppe nach Level-II-Klassifikation (vgl. Tab. 5.5). Die Gesamtelementgehalte von Kalium und Natrium können erst nach Ableitung der Gesamtelementgehalte für Aluminium ermittelt werden. log = natürlicher Logarithmus.

Element	Modell	R^2	RMSE	MR	Einheit	N
Al^{3+}	$\log(\text{Al}_{RT}) = G + \log(T)$	0,71	14	2	g kg^{-1}	4382
Ca^{2+}	$\sqrt{\text{Ca}_{RT}} = G + \log(\text{TIC} + 0,1)$	0,65	17	1	g kg^{-1}	5572
K^+	$\log(\text{K}_{RT}) = G + \log(T) + \log(\text{Al}_{RT})$	0,67	3958	437	mg kg^{-1}	4379
Mg^{2+}	$\log(\text{Mg}_{RT}) = G + \log(T)$	0,34	6785	1100	mg kg^{-1}	4385
Na^+	$\sqrt{\text{Na}_{RT}} = G + \sqrt{T} + \log(\text{Al}_{RT})$	0,72	1304	89	mg kg^{-1}	4371

Obwohl nur wenige Parameter berücksichtigt wurden (max. 3), sind die gefundenen Zusammenhänge in ihrer Einfachheit und Qualität – bis auf das Element Mg^{2+} – bemerkenswert. Neben dem Ausgangsgestein der Bodenbildung kommt dem Tongehalt eine entscheidende Bedeutung zu. Die in Abb. 5.3 zu erkennenden Daten-Klumpungen und -Muster werden wahrscheinlich durch die verwendete Gesteinsklassifikation verursacht. In der vorgestellten Version fand der Substratschlüssel nach der Level-II-Klassifikation Anwendung. Die 11 Gesteinsgruppen sind wahrscheinlich eine zu starke Vereinfachung für die Beziehungen zwischen Elementgehalt und Ausgangsgestein. Aus diesen Gründen wurde auch versucht, die horizontbezogenen Substratangaben der BZE II zu berücksichtigen.

Bei diesen Angaben gab es jedoch länderspezifische Interpretationen der Substratklassifikation bei der Erfassung und datenbanktechnischen Aufbereitung. Entsprechend war im Stadium der Projektbearbeitung keine weitere Analyse mit diesen Daten möglich. Zukünftig besteht in diesem Bereich sicherlich der größte Anpassungsbedarf, z.B. auch durch das Testen von weiteren Substratklassifikationen, wie sie z.B. bei Steinicke et al. (2016) für die Abschätzung der Trockenrohdichte erfolgt. Wie aufgrund der vorab beschriebenen Klumpungen (vgl. Abb. 5.3) zu vermuten, bestehen statistisch signifikante Verletzungen der Annahmen einer Regressionsanalyse.

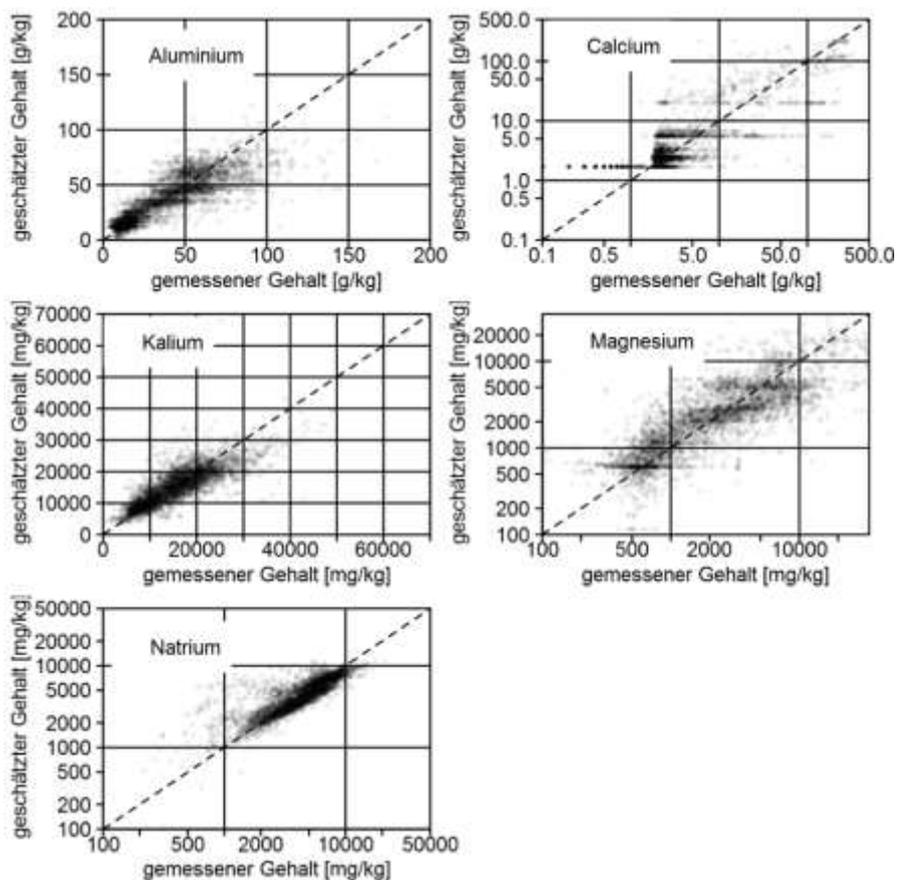


Abb. 5.3: Beziehung zwischen gemessenen und geschätzten Gesamtelementgehalten aus Gesteins- und Texturinformationen von Al^{3+} , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Na^+ . Die gestrichelte Linie repräsentiert das 1:1-Verhältnis zwischen gemessenen und geschätzten Gesamtelementgehalten.

Entsprechend sind die vorgestellten Funktionen zunächst als vorläufig anzusehen und mit Bedacht anzuwenden. Dennoch erscheinen sie als ein praktikabler Weg, mit einem nachvollziehbaren und begründbaren Rechenschritt im BZE-Datensatz auftretende Datenlücken zu schließen. Entsprechend sind die Regressionsparameter aller vorgestellten Schätzmodelle in der Tab. 5.5 zusammengefasst.

Tab. 5.5: Regressionsparameter der ausgewählten (multiplen) Regressionsmodelle zur Abschätzung des Gesamtelementgehaltes anhand von grundlegenden Bodeninformationen (Ausgangsgestein, Tongehalt usw.). G1 bis G11: Gesteinsgruppen, T: Tongehalt [Masse-%], TIC: gesamt anorganischer Kohlenstoff [%], Al_{RT}: Gesamtgehalt Aluminium [g kg⁻¹].

Variable	Al ³⁺ [g kg ⁻¹]	Ca ²⁺ [g kg ⁻¹]	K ⁺ [mg kg ⁻¹]	Mg ²⁺ [mg kg ⁻¹]	Na ⁺ [mg kg ⁻¹]
G1: Karbonathaltige Ausgangsgesteine bzw. karbonhaltige Lockersedimente über karbonhaltigen Ausgangsgesteinen	2,580695	7,92364	7,647913	7,36035	-12,0335
G2: Karbonatfreie Lockersedimente ü. karbonhaltiges Ausgangsmaterial	-0,182964	-2,12695	-0,068694	-0,75936	11,3251
G3: Umgelagerte kalkfreie Lockersedimente	-0,188291	-2,92514	-0,071137	-0,91849	13,3615
G4: Verwitterungslehme bzw. Decklehme ü. Ton- u. Schluffstein, Ton, Tonsteine, Grauwacken	0,112412	-3,00463	-0,128084	-0,44307	17,8142
G5: Verwitterungslehm u. Decklehm u. quarzreichen Ausgangsgest. sowie quarzreiche Ausgangsgest.	-0,156725	-3,17735	0,059046	-1,02729	7,3014
G6: Arme (pleistozäne) Sande	-0,497344	-3,16878	-0,240859	-1,42569	11,3699
G7: Basische Vulkanite sowie Lehme o. Mischsubstr. ü. basischen Vulkaniten	0,261187	-2,16482	-0,571504	0,78072	24,3742
G8: Intermediäre u. saure Vulkanite sowie Lehme o. Mischsubst. ü. bas. Vulkaniten	0,300270	-2,90249	-0,094916	-0,19789	15,0230
G9: Moore	-0,259331	-1,98048	-0,264737	-0,94045	15,5447
G10: Anthropogene Substrate u. nicht Klassen 1–9 zuzuordnende Substrate	-0,206719	-2,82731	-0,138321	-0,78808	12,1328
G11: Sonderfälle	-0,204857	-3,09616	-0,105882	-1,13079	15,3904
T	0,453135	-	-0,239518	0,51398	-2,2239
TIC	-	1,49379	-	-	-
Al _{RT}	-	-	0,739784	-	21,8018

5.4 Diskussion und Bewertung

5.4.1 Funktionen zur Umrechnung von Königswasseraufschlüssen in Gesamtaufschlüsse

5.4.1.1 Evaluierung an Flächen des Forstlichen Umweltmonitorings

Zur Modellevaluierung wurden ausschließlich Analyseergebnisse von Waldböden verwendet. Mit Ausnahme von Mg²⁺ traten bei keinem Element Probleme hinsichtlich des Gültigkeitsbereiches auf, d.h. die möglichen Wertespanssen für Waldböden werden durch den ISE-Datensatz gut abgedeckt. Bei Mg²⁺ werden durch den Validierungsdatensatz im Maximum doppelt so hohe Konzentrationen erreicht. Abb. 5.4 zeigt jedoch, dass auch dieser Bereich vom Modell gut abgebildet ist. Somit kann bei Mg²⁺ auch eine Extrapolation außerhalb des eigentlichen Gültigkeitsbereiches durchgeführt werden. Tab. 5.6 liefert eine Zusammenstellung der statistischen Parameter.

Für die Elemente Ca²⁺ und Mg²⁺ zeigt sich, dass bei der Validierung entsprechende Gütemaße wie bei der Kalibrierung erreicht werden (Tab. 5.6 und Abb. 5.4). In Abb. 5.4 fällt jedoch sowohl für Ca²⁺ als auch für Mg²⁺ eine Punktwolke auf, die deutlich von der 1:1-Linie abweicht. Hierbei handelt es sich um einen Standort (Zierenberg), der im Übergangsbereich vom Basalt zum Muschelkalk liegt und sich anscheinend sowohl vom ISE-Datensatz als auch vom Validierungsdatensatz deutlich abhebt. Wird dieser Standort aus

dem Validierungsdatensatz eliminiert, wird für Ca^{2+} ein R^2 von 0,997 und für Mg^{2+} von 0,984 erreicht. Vor dem Hintergrund der in der Literatur (Hornburg & Lüer 1999) beschriebenen Probleme, erzielen sowohl K^+ als auch Al^{3+} im Validierungsdatensatz noch überzeugendere Güteparameter. Besonders bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang, dass bei beiden Elementen der Bias (MR) sehr gering ist. Bei K^+ ist noch zu erwähnen, dass die Modellprüfung für Mineralbodenproben bessere Ergebnisse liefert ($R^2 = 0,585$) als für Proben aus dem Oberboden bzw. humosen Horizonten ($R^2 = 0,428$). Trotz der ebenfalls guten Ergebnisse bei Na^+ sei hier nochmals auf die Probleme mit den ISE-Proben und einer anschließenden Übertragung auf Waldböden hingewiesen. Insgesamt steht deshalb nur eine vergleichsweise kleine Anzahl an Proben für die Validierung zur Verfügung. Auch ist die Funktion weniger überzeugend als für die anderen Elemente.

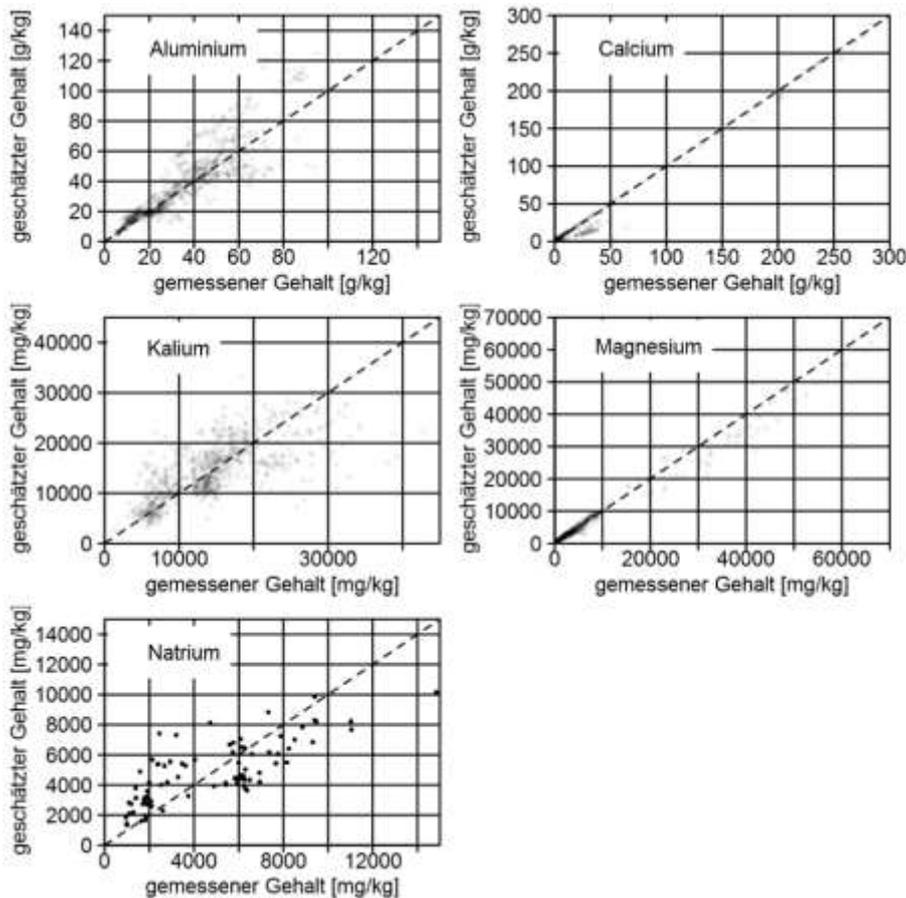


Abb. 5.4: Beziehung zwischen gemessenen und geschätzten Gesamtelementgehalten für die Validierungsproben aus Waldböden des Forstlichen Umweltmonitorings. Die gestrichelte Linie repräsentiert das 1:1-Verhältnis zwischen gemessenen und geschätzten Gesamtelementgehalten.

Tab. 5.6: Statistische Kenngrößen der elementspezifischen Umrechnungsfunktionen von Königswasseraufschlüssen in Gesamtaufschlüsse (R²: Bestimmtheitsmaß, RMSE: mittlerer Quadratwurzelfehler, MR: systematische Abweichungen der Transferfunktion von den Messwerten, N: Anzahl der Messwerte).

Element	R ² _{VAL}	RMSE	MR	Einheit	N
Al ³⁺	0,752	12	-2	g kg ⁻¹	840
Ca ²⁺	0,987	5	0	g kg ⁻¹	839
K ⁺	0,500	4663	-233	mg kg ⁻¹	830
Mg ²⁺	0,984	1495	115	mg kg ⁻¹	839
Na ⁺	0,576	1908	-59	mg kg ⁻¹	83 ¹

¹: Für das Natrium-Modell wurde der Datensatz aufgeteilt: 9/10 zur Kalibrierung und 1/10 zur Validierung.

5.4.1.2 Vergleich mit anderen Schätzfunktionen

In Tab. 5.7 sind die Bestimmtheitsmaße verschiedener Transferfunktionen von Hornburg & Lüer (1999) und aus dem Handbuch Forstliche Analytik (HFA 2014) aufgeführt. Im Vergleich zu diesen beiden Quellen erreichen die Schätzfunktionen für Ca²⁺ und Mg²⁺ auch noch in der Validierung entsprechende Bestimmtheitsmaße. Für Al³⁺ und K⁺ werden erheblich bessere Ergebnisse, sowohl im Kalibrierungs- wie auch im Validierungsdatensatz erzielt. Dies ist umso bemerkenswerter, da der Validierungsdatensatz Proben verschiedenster Herkunft (Level II, BZE II, mehrere Bundesländer) und auch aus organischen Horizonten enthält. Auch die Ergebnisse für Natrium sind im Vergleich zu den Funktionen aus der Literatur beachtlich, auch wenn die „Gleichsetzung“ der ISE-Proben mit den Datensätzen von Waldböden nicht zum gewünschten Erfolg führte.

Tab. 5.7: Vergleich von Bestimmtheitsmaßen unterschiedlicher Transferfunktionen zur Umrechnung von Königswasseraufschlüssen in Gesamtaufschlusselementgehalte.

Element	Hornburg & Lüer (1999)	HFA (2014)	EnNa _{KAL}	EnNa _{VAL}
Al ³⁺	0,71	0,710	0,904	0,752
Ca ²⁺	0,99	0,986	0,993	0,987
K ⁺	0,38	0,299	0,774	0,500
Mg ²⁺	0,93	0,987	0,968	0,984
Na ⁺	0,11	0,012	0,516	0,576

5.4.1.3 Allgemeines und Fazit

Um Überparametrisierungen der Schätzfunktionen zu vermeiden und eine einfache Anwendung in der Praxis zu gewährleisten, wurde versucht, mit multiplen linearen Regressionsmodellen und notwendigen Datentransformationen robuste Schätzfunktionen zu entwickeln. Die Ergebnisse zeigen, dass – je nach Element und Bindungsform – sehr unterschiedliche Anteile der Gesamtgehalte mit KW erfasst werden. Der nicht mit KW erschließbare Teil des Gesamtgehaltes wird nach Hornburg (2003) als „in resistenten Silicaten gebundene Elementfraktion“ definiert. Um diesen besser abbilden zu können, wurden bei den Elementen K⁺ und Al³⁺, wie bei Hornburg & Lüer (1999) beschrieben, weitere Parameter wie z.B. der Tongehalt oder der pH-Wert berücksichtigt. Durch die Hinzunahme des Tongehaltes, sozusagen als Proxy, kann zumindest teilweise die Forderung von Schwartz & Kölbl (1992) nach der Berücksichtigung von Ausgangssubstrat und Mineralzusammensetzung erfüllt werden. An dieser Stelle besteht sicherlich weiteres Entwick-

lungspotenzial durch eine detailliertere Berücksichtigung von substratspezifischen Informationen. Auch Hornburg (2002) beschreibt, dass die KW-extrahierbaren Anteile im Wesentlichen durch die Bodenart, andere Elementgehalte sowie die Kationenaustauschkapazität geprägt werden, wobei letztgenannte den Einfluss von pH-Wert, Humusgehalt und Tongehalt wiedergibt. Entsprechend konnte auch bei den Regressionsfunktionen von Hornburg & Lüer (1999) gezeigt werden, dass mit der Berücksichtigung des Ton- bzw. Humusgehaltes die einfachen Beziehungen zwischen KW- und Gesamtgehalt etwas verbessert abgebildet werden können. Die ermittelten Parameter der Funktionen nach Tab. 5.2 erscheinen in diesem Zusammenhang als plausibel.

Versuche, die entsprechende Methodik auf das Element Natrium anzuwenden, führten nicht zu zufriedenstellenden Ergebnissen. Zwar konnten für den Kalibrierungsdatensatz hochwertige Schätzfunktionen gefunden werden (hohes R^2 , geringer RMSE und Bias, Erfüllung der Regressionsvoraussetzungen), die sich bei der Anwendung auf den Validierungsdatensatz jedoch als nicht übertragbar (max. $R^2 = 0,25$) erwiesen.

Die notwendigen Transformationen bei der multiplen Regressionsanalyse zeigen, dass eine einfache Umrechnung, wie im HFA (2014) beschrieben, zur Ableitung von Transferfunktionen wenig sinnvoll ist. Auch die Ergebnisse von Hornburg & Lüer (1999) zeigen, dass der KW-Auszug im Verhältnis zum HF-Druckaufschluss bei niedrigeren Konzentrationen weniger vollständig aufschließt als bei hohen Konzentrationen. Entsprechend kann eine Ableitung von Gesamtaufschlüssen aus KW-Aufschlüssen nicht durch ein konstantes Verhältnis wiedergegeben werden.

Anhand der vorgestellten Elemente wird deutlich, dass eine Ableitung von Gesamtaufschlussdaten aus KW möglich und zulässig ist. Je nach Element ergeben sich jedoch unterschiedlich große Unsicherheitsbereiche.

5.4.2 Funktionen zur Abschätzung von Gesamtelementgehalten

Zur Modellevaluierung wurden 10 % der verfügbaren Datensätze mit Gesamtaufschlüssen zurückgehalten. Tab. 5.8 liefert eine Zusammenstellung der statistischen Parameter für den Validierungsdatensatz. Mit Ausnahme von Mg^{2+} sind die Gütemaße mit denen des Kalibrierungsdatensatzes vergleichbar oder sogar besser (vgl. Tab. 5.4). Die schwachen Zusammenhänge bei Mg^{2+} bestätigen sich auch im Validierungsdatensatz.

Tab. 5.8: Statistische Kenngrößen der elementspezifischen Schätzfunktionen für Gesamtaufschlusselementgehalte (R^2 : Bestimmtheitsmaß, RMSE: mittlerer Quadratwurzelfehler, MR: systematische Abweichungen der Transferfunktion von den Messwerten, N: Anzahl der Messwerte).

Element	R^2_{VAL}	RMSE	MR	Einheit	N
Al^{3+}	0,716	14	1	$g\ kg^{-1}$	487
Ca^{2+}	0,710	18	1	$g\ kg^{-1}$	618
K^+	0,654	3954	535	$mg\ kg^{-1}$	486
Mg^{2+}	0,211	8545	936	$mg\ kg^{-1}$	487
Na^+	0,770	1297	119	$mg\ kg^{-1}$	482

Dieser Eindruck wird auch visuell durch die 1:1-Diagramme bestätigt (Abb. 5.5). Besonders hervorzuheben ist in diesem Zusammenhang, dass die Verletzung der Annahmen einer Regressionsanalyse hinsichtlich der Qualität der vorgestellten Schätzfunktionen im Validierungsdatensatz nur von untergeordneter Bedeutung zu sein scheint.

Die Berücksichtigung der Textur zur genauen Abschätzung von Gesamtelementgehalten ist z.B. auch aus den lithochemischen KMgCaP-Serien der ostdeutschen Standortkartierung bekannt (Kopp & Jochheim 2002). Hier werden innerhalb der Serien (vergleichbar mit Gesteinsgruppen) in Abhängigkeit vom Schluff- und Tongehalt die Nährstoffgehalte durch Zu- oder Abschläge nach oben oder unten korrigiert.

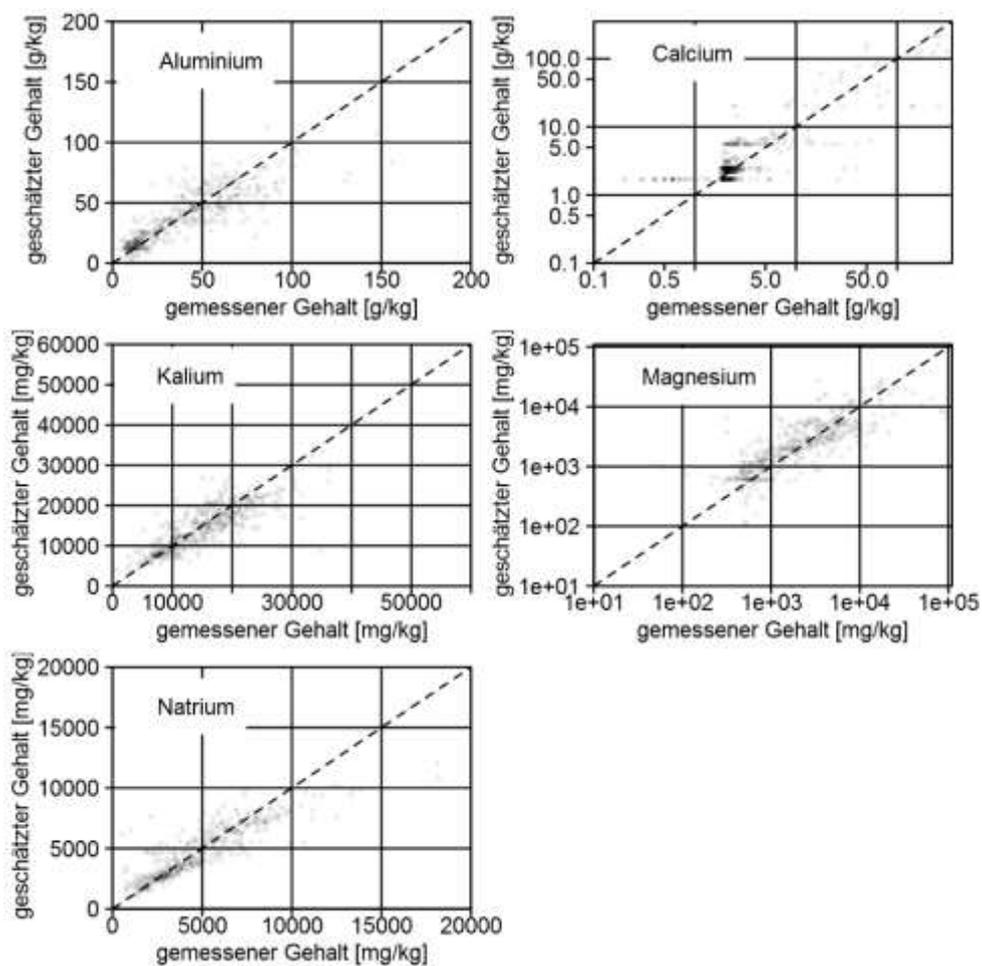


Abb. 5.5: Beziehung zwischen gemessenen und geschätzten Gesamtelementgehalten für die Validierungsproben aus Waldböden des Forstlichen Umweltmonitorings. Die gestrichelte Linie repräsentiert das 1:1-Verhältnis zwischen gemessenen und geschätzten Gesamtelementgehalten.

5.4.3 Probenbehandlung

Im Zuge von europäischen Auswertungen (z.B. BioSoil oder Level II) werden die Elementgehalte im KW anhand von gesiebten Proben ermittelt. In den Analysevorschriften der Elementgehalte im KW nach DIN wird für Deutschland das Mahlen der Probe vorgeschrieben. Hierdurch können sich Unterschiede in den analysierten Elementgehalten ergeben. Nach Houba et al. (1993) wird durch das Mahlen insbesondere der Kaliumgehalt beeinflusst. Daher werden die Unsicherheiten im Folgenden am Beispiel von Kalium diskutiert. Abb. 5.6 zeigt eine Gegenüberstellung von 715 Proben von verschiedenen Level-II-Flächen der NW-FVA. Wie zu erwarten, liefern die gemahlene Proben aufgrund der durch das Mahlen erhöhten Oberfläche (Houba et al. 1993) höhere Elementgehalte, im Mittel von 24 % (Median = 24 %). Abb. 5.6 zeigt auch, dass extrem hohe Abweichungen, und zwar sowohl in positive als auch negative Richtungen, vorwiegend bei geringen Konzentrationen auftreten. Entsprechend dürften diese hauptsächlich auf analytische Probleme im Bereich niedriger Konzentrationen zurückzuführen sein. Für die hier dargestellten Schätzfunktionen kann aufgrund der vorab beschriebenen Ergebnisse jedoch unterstellt werden, dass sie für gemahlene Proben Gültigkeit besitzen. Die Unterschiede sind mit 24 % immerhin so groß, dass bei der Validierung an gemahlene Proben systematische Abweichungen erkennbar sein müssten (z.B. MR, vgl. auch Abb. 5.3).

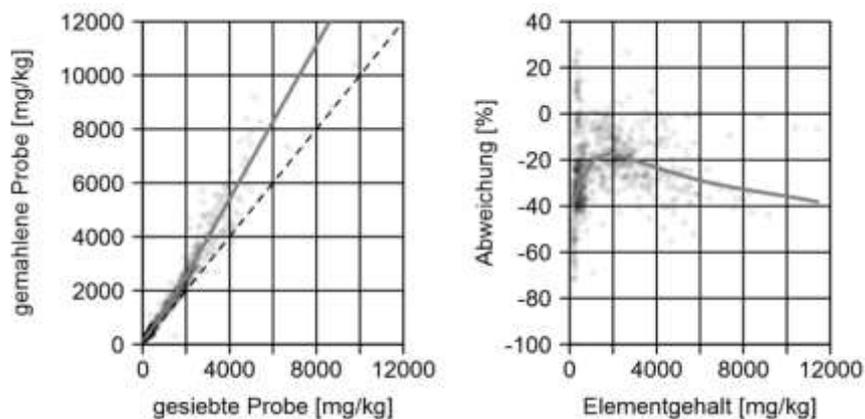


Abb. 5.6: Beziehung zwischen gesiebten und gemahlene Bodenproben hinsichtlich der K^+ -Gehalte im Königswasseraufschluss (links). Prozentuale Abweichung der an gesiebten Proben bestimmten Elementgehalte gegenüber gemahlene (rechts).

Eine weitere Unsicherheit bei einer solch großen Zusammenstellung von Bodenproben aus unterschiedlichen Quellen und Beprobungskampagnen ergibt sich aus der Lagerungsdauer und der Lagerungstemperatur der Proben (Houba & Novozamsky 1998). Dieser Fehler lässt sich jedoch für die einzelnen Proben nicht mehr zurückverfolgen. Dies könnte eventuell ein Grund für die doch relativ schlechte Güte der Schätzfunktion für Magnesium sein. So zeigte Berndt (1988), dass allein durch die Lagerung von Proben bei 20 °C um ein Vielfaches höhere Mg^{2+} -Konzentrationen gemessen werden können als bei einer Lagerung von 4 °C.

5.5 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Durch die Parametrisierung von multiplen linearen Regressionsmodellen mit den Analyse-daten des ISE-Ringanalysenprogramms konnten Transferfunktionen entwickelt werden, die in ihrer Modellgüte bestehende Funktionen insbesondere bei K^+ und Al^{3+} deutlich übertreffen. Diese Funktionen sind in ihrer Gültigkeit zunächst auf den Konzentrationsbereich begrenzt, der sich aus der Spanne der zugrunde liegenden Messwerte der einzelnen Stichproben ergibt. Bei Magnesium zeigt sich jedoch auch, dass die entwickelten Funktionen so robust sind, dass sie z.T. auch im Extrapolationsbereich äußerst valide Schätzwerte liefern. Die Transformationsfunktionen erzeugen statistische Schätzwerte, die für weitere statistische Auswertungen oder Ableitungen von Parametern für größere Datenkollektive (z.B. Ableitung der Mineralogie) verwendet werden können. Insbesondere bei den Elementen K^+ , Na^+ und Al^{3+} sollte von einer Umrechnung für Einzeldaten jedoch abgesehen werden.

Für forstliche Standorte ohne KW oder zum Datenfüllen von fehlenden Analysen bei einzelnen Horizonten sind ebenfalls Schätzfunktionen entwickelt worden, die es ermöglichen, anhand von grundlegenden bodenkundlichen Basisinformationen die Gesamtgehalte abzuschätzen. Neben Informationen zum Ausgangssubstrat verwenden diese Funktionen den Tongehalt. Insbesondere bzgl. des Ausgangssubstrates und seiner Gruppierung ist in nachfolgenden Versionen noch deutliches Entwicklungspotenzial zu erkennen. Bei der Anwendung aller dargestellten Funktionen ist insbesondere der sachgerechte Umgang mit den in der Auswertung aufgezeigten Spielräumen und Unsicherheiten zu beachten.

5.6 Literaturverzeichnis

- Berndt, G. F. 1988. Effect of drying and storage conditions upon extractable soil manganese. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 45 (2): 119-130. <http://dx.doi.org/10.1002/jsfa.2740450204>
- Fichter, J., P. Bonnaud, M.-P. Turpault, J. Ranger. 1998. Quantitative determination of minerals in acid forest soils of granite. *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde* 161 (2): 129-139. <http://dx.doi.org/10.1002/jpln.1998.3581610208>
- HFA. 2014. *Handbuch Forstliche Analytik: Eine Loseblatt-Sammlung der Analysemethoden im Forstbereich*. Herausgegeben vom Gutachterausschuss Forstliche Analytik (Vorsitzender: N. König), Grundwerk 2005 mit Ergänzungen 1-5 (Oktober 2014): 568.
- Hornburg, V. 2002. Vergleich von Methoden zur Bestimmung der Gesamtgehalte von Haupt- und Spurenelementen in Böden: Bericht im Rahmen des Untersuchungsvorhaben: Schwermetallgehalte in Mineralbodenproben aus dem BZE-Projekt. Geologischer Dienst Nordrhein-Westfalen, Krefeld: 116.
- Hornburg, V. 2003. Methodenvergleich zur Bestimmung der Gesamtgehalte von Haupt- und Spurenelementen in Böden (Königswasser : Flusssäure). *Mitteilungen der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft* 102: 731-732.
- Hornburg, V., B. Lüer. 1999. Vergleich zwischen Total- und königswasserextrahierbaren Elementgehalten in natürlichen Böden und Sedimenten. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 162 (2): 131-137. [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1522-2624\(199903\)162:2<131::AID-JPLN131>3.0.CO;2-1](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1522-2624(199903)162:2<131::AID-JPLN131>3.0.CO;2-1)

- Houba, G. V. J., I. Novozamsky. 1998. Influence of storage time and temperature of air-dried soils on pH and extractable nutrients using 0.01 mol/L CaCl₂. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 360 (3): 362-365. <http://dx.doi.org/10.1007/s002160050712>
- Houba, V. J. G., W. J. Chardon, K. Roelse. 1993. Influence of grinding of soil on apparent chemical composition. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 24 (13-14): 1591-1602. <http://dx.doi.org/10.1080/00103629309368902>
- Jönsson, C., P. Warfvinge, H. Sverdrup. 1995. Uncertainty in predicting weathering rate and environmental stress factors with the PROFILE model. *Water, Air, and Soil Pollution* 81 (1-2): 1-23. <http://dx.doi.org/10.1007/BF00477253>
- Kopp, D., H. Jochheim. 2002. Forstliche Boden- und Standortsformen des nordostdeutschen Tieflands als Datenbasis für die Landschaftsmodellierung. Kessel Verlag, Remagen-Oberwinter, 207 S.
- Lumley, T. 2009. Leaps: regression subset selection. R package version 2.9. <http://CRAN.R-project.org/package=leaps>
- Möller, A., J. Utermann, V. Hornburg, M. Außendorf. 2005. Leitfaden zum Umrechnungsprogramm – Methodenvergleich Gesamtgehalte Haupt- und Spurenelemente. Hannover. 18 S. http://www.bgr.bund.de/DE/Themen/Boden/Netzwerke/Adhocag/Downloads/methodevergleich_ad_hoc_ag.pdf?blob=publicationFile&v=2
- Ottner, F., S. Gier, M. Kuderna, B. Schwaighofer. 2000. Results of an inter-laboratory comparison of methods for quantitative clay analysis. *Applied Clay Science* 17 (5-6): 223-243. [http://dx.doi.org/10.1016/S0169-1317\(00\)00015-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0169-1317(00)00015-6)
- Peña, E. A., E. H. Slate. 2006. Global validation of linear model assumptions. *Journal of the American Statistical Association* 101 (473): 341-354. <http://dx.doi.org/10.1198/016214505000000637>
- Posch, M., D. Kurz. 2007. A2M – A program to compute all possible mineral modes from geochemical analyses. *Computers & Geosciences* 33 (4): 563-572. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cageo.2006.08.007>
- R Development Team. 2009. R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. ISBN 3-900051-07-0, <http://www.R-project.org>
- Schwartz, V., M. Kölbel. 1992. Vergleich verschiedener Aufschlußmethoden zur quantitativen Erfassung der Elementgesamtgehalte in Abhängigkeit von der Bodenausbildung. *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde* 155 (4): 281-284. <http://dx.doi.org/10.1002/jpln.19921550407>
- Steinicke, C. M. Köhler, B. Ahrends, N. Wellbrock, J. Evers, L. Hilbrig, H. Meesenburg. 2016. Pedotransferfunktionen zur Abschätzung der Trockenraumdichte von Waldböden in Deutschland. *Waldökologie, Landschaftsforschung und Naturschutz*, 16: 95–107
- Sverdrup, H., P. Warfvinge. 1993. Calculating field weathering rates using a mechanistic geochemical model PROFILE. *Applied Geochemistry* 8 (3): 273-283. [http://dx.doi.org/10.1016/0883-2927\(93\)90042-F](http://dx.doi.org/10.1016/0883-2927(93)90042-F)
- Tarrah, J., K. J. Meiwes, H. Meesenburg. 2000. Normative calculation of minerals in North German loess soils using the modified CIPW norm. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 163 (3): 307-312. [http://dx.doi.org/10.1002/1522-2624\(200006\)163:3<307::AID-JPLN307>3.0.CO;2-I](http://dx.doi.org/10.1002/1522-2624(200006)163:3<307::AID-JPLN307>3.0.CO;2-I)

- Tarrah, J., N. König, H. Meesenburg, M. Mindrup, K. J. Meiwes, R. Butz-Braun. 2001. Druck-/Säureaufschluss-Extrakte aus verschiedenen Böden und Sedimenten Norddeutschlands und deren Beziehung zum Mineralbestand. Mitteilungen der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft 96: 699-700.