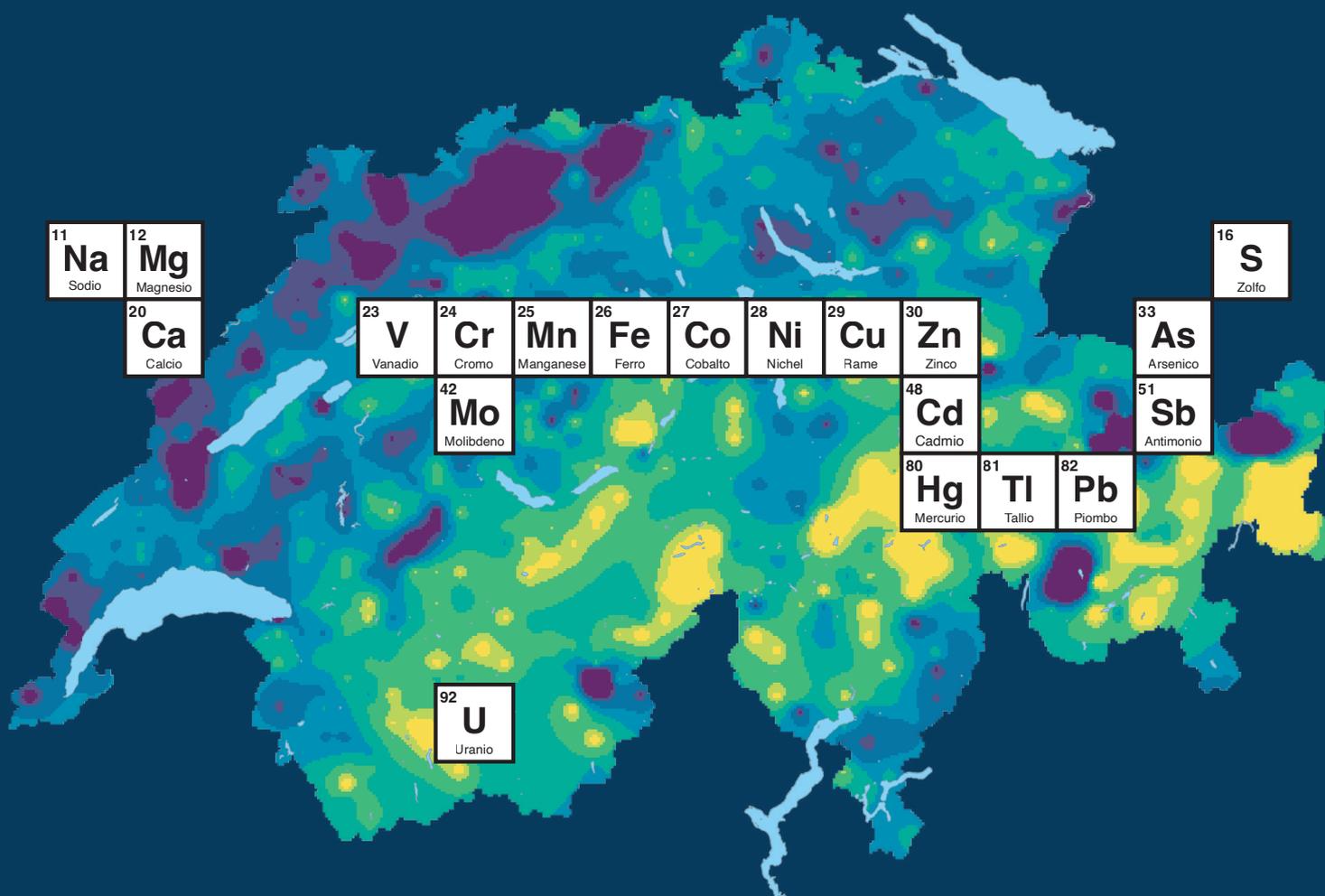


Atlante geochimico dei suoli svizzeri

Distribuzione di 20 elementi nel soprassuolo



Sigla editoriale

Editori	<p>Agroscope, 8046 Zurigo, www.agroscope.ch Agroscope è il centro di competenza della Confederazione per la ricerca nel settore agroalimentare ed è aggregato all'Ufficio federale dell'agricoltura (UFAG).</p> <p>Ufficio federale dell'ambiente (UFAM), 3003 Berna, www.ufam.admin.ch L'UFAM è un ufficio del Dipartimento federale dell'ambiente, dei trasporti, dell'energia e delle comunicazioni (DATEC).</p>
Autrici e autori	<p>Jolanda E. Reusser^{1,2}, Maja B. Siegenthaler^{1,3}, Lenny H. E. Winkel^{2,3}, Daniel Wächter¹, Ruben Kretzschmar², Reto G. Meuli¹</p> <p>¹Qualità e uso del suolo, Agroscope, 8046 Zurigo ²Istituto di biogeochimica e dinamica degli inquinanti IBP, ETH Zurigo, 8092 Zurigo ³Sezione risorse idriche e acqua potabile, Istituto di ricerca sull'acqua Eawag, 8600 Dübendorf</p>
Informazioni	Jolanda E. Reusser
Collaborazione UFAM	Alice Badin
Immagine di copertina	Jolanda E. Reusser
Traduzione	Elisabetta Pozzi
Grafica e stampa	Valmedia AG, 3930 Visp, www.valmedia.ch
Download	www.agroscope.ch/atlantegeochimicodeisuoli
Versioni linguistiche	La presente pubblicazione è disponibile anche in francese, tedesco e inglese. La lingua originale è il tedesco.
Copyright	© Agroscope, UFAM 2023
DOI	https://doi.org/10.34776/gca23-i

Esclusione di responsabilità

I contenuti della presente pubblicazione sono destinati esclusivamente all'informazione dei lettori. Dai dati e dalle mappe non è possibile ricavare informazioni precise sui singoli punti e le parcelle. Agroscope si impegna a fornire informazioni corrette, aggiornate e complete, ma non si assume alcuna responsabilità al riguardo. Gli autori, Agroscope e le istituzioni partecipanti degli autori escludono qualsiasi responsabilità per eventuali danni legati all'applicazione delle informazioni qui contenute. Per i lettori si applicano le leggi e le disposizioni in vigore in Svizzera. È applicabile l'attuale giurisprudenza.

Indice

1	Introduzione	5
1.1	Elementi	5
1.2	Fonti e pozzi di elementi nel suolo	6
1.3	Atlanti geochimici	7
1.4	Obiettivo dell'atlante geochimico del suolo svizzero	7
2	Base di dati	8
2.1	Serie di dati MBD	8
2.1.1	Campionamento	9
2.1.2	Preparazione dei campioni e analisi di laboratorio	9
2.1.3	Limiti di rilevabilità	10
2.1.4	Misurazioni di verifica delle concentrazioni di zolfo	10
2.1.5	Analisi delle concentrazioni di mercurio totale	11
2.2	Serie di dati NABO	12
2.2.1	Campionamento	12
2.2.2	Preparazione dei campioni e analisi di laboratorio	12
2.2.3	Limiti di rilevabilità	12
2.3	Serie di dati UB	12
2.3.1	Campionamento	12
2.3.2	Preparazione dei campioni e analisi di laboratorio	13
2.3.3	Limiti di rilevabilità	13
2.3.4	Conversione dei valori misurati secondo l'O suolo in acqua regia	13
2.4	Comparabilità delle serie di dati	13
2.5	Dati complementari	14
3	Metodologia utilizzata	15
3.1	Metodo di esclusione	15
3.2	Valori di misurazione al di sotto del limite di rilevabilità	15
3.3	Analisi univariata dei dati	17
3.4	Analisi multivariata dei dati	18
3.4.1	Test di significatività	18
3.4.2	Correlazioni	18
3.4.3	Analisi fattoriale	19
3.5	Interpolazioni spaziali	19
4	Tenore degli elementi nel soprassuolo svizzero	21
4.1	Antimonio (Sb)	23
4.2	Arsenico (As)	28
4.3	Piombo (Pb)	33
4.4	Cadmio (Cd)	38
4.5	Calcio (Ca)	43
4.6	Cromo (Cr)	48
4.7	Cobalto (Co)	53
4.8	Ferro (Fe)	58

4.9 Rame (Cu)	63
4.10 Magnesio (Mg)	68
4.11 Manganese (Mn)	73
4.12 Molibdeno (Mo)	78
4.13 Sodio (Na)	83
4.14 Nichel (Ni)	88
4.15 Mercurio (Hg)	93
4.16 Zolfo (S)	98
4.17 Tallio (Tl)	103
4.18 Uranio (U)	108
4.19 Vanadio (V)	113
4.20 Zinco (Z)	118
5 Parametri pedologici dei suoli superficiali svizzeri	123
5.1 Valore del pH	124
5.2 Carbonio organico	127
5.3 Azoto	130
5.4 Tessitura della terra fine	133
6 Potenziali fattori di influenza	138
6.1 Correlazioni	138
6.2 Analisi fattoriale	140
7 Conclusioni	142
8 Prospettive	143
9 Ringraziamenti	144
10 Contributi degli autori	145
Elenco delle abbreviazioni	146
Bibliografia	147
Allegato	151
Correlazioni con dati complementari	151
Risultati della validazione dell'interpolazione	152
Confronto tra Kriging ordinario e Kriging universale	154

1 Introduzione

1.1 Elementi

Ad oggi conosciamo 118 elementi chimici (figura 1), tra cui gli elementi principali, che sono ossigeno (O), silicio (Si), alluminio (Al), ferro (Fe), calcio (Ca), magnesio (Mg), sodio (Na) e potassio (K), formano insieme il 98,4 % della massa della crosta terrestre (Amelung *et al.*, 2018a). Alcuni di questi elementi, per esempio calcio e magnesio, sono considerati essenziali, poiché sono componenti fondamentali nell'organismo delle piante, degli animali e dell'uomo. Altri elementi sono essenziali, per esempio il rame (Cu) e lo zinco (Zn), ma la loro presenza in concentrazioni elevate può essere dannosa. Tuttavia, gli organismi del suolo e le piante subiscono danni già a concentrazioni inferiori rispetto all'uomo. Oltre agli elementi essenziali, esistono elementi utili che, per esempio, favoriscono la crescita di molte piante oppure sono vitali solo per determinati organismi viventi, ad esempio il cobalto (Co), componente della vitamina B₁₂ (Amelung *et al.*, 2018b; Schulin *et al.*, 2010). Altri elementi, tra cui l'arsenico (As), il piombo (Pb), il cadmio (Cd), il mercurio (Hg) e l'uranio (U), sono potenzialmente tossici già a basse concentrazioni.

La maggior parte degli elementi essenziali e di quelli potenzialmente tossici sono assunti dall'uomo attraverso l'alimentazione; questi elementi presenti negli alimenti e nei mangimi provengono prevalentemente dai suoli. In che misura gli elementi si accumulano nelle piante dipende da diversi fattori, tra cui la specie vegetale, le caratteristiche chimiche e fisiche del suolo e il tipo di legame chimico degli elementi. Tuttavia, oltre alla disponibilità degli elementi, anche la loro concentrazione iniziale nel suolo è determinante per l'assorbimento da parte delle piante. La concentrazione di oligoelementi nel suolo è generalmente inferiore a 100 mg/kg (Hooda, 2010).

La zona radicale principale della maggior parte delle piante si trova nel soprassuolo, che nelle aree coltivate corrisponde solitamente allo strato arato di circa 0–20 cm. Dal momento che, salvo poche eccezioni, gli elementi vengono assorbiti tramite le radici, il soprassuolo riveste una notevole importanza ai fini dell'assunzione di elementi essenziali e tossici da parte delle piante. Inoltre gli animali erbivori, per esempio le pecore, e gli esseri umani entrano più spesso in contatto con questo strato del suolo (parchi giochi, campi sportivi, aree coltivate, giardini ecc.). Per tale motivo l'Atlante geochimico dei suoli svizzeri si concentra sullo strato superiore del suolo.

1 H Hydrogen 1																	2 He Helium 4															
3 Li Lithium 7	4 Be Beryllium 9											5 B Boron 11	6 C Carbon 12	7 N Nitrogen 14	8 O Oxygen 16	9 F Fluorine 19	10 Ne Neon 20															
11 Na Sodium 23	12 Mg Magnesium 24											13 Al Aluminum 27	14 Si Silicon 28	15 P Phosphorus 31	16 S Sulfur 32	17 Cl Chlorine 35.5	18 Ar Argon 40															
19 K Potassium 39	20 Ca Calcium 40	21 Sc Scandium 45	22 Ti Titanium 48	23 V Vanadium 51	24 Cr Chromium 52	25 Mn Manganese 55	26 Fe Iron 56	27 Co Cobalt 59	28 Ni Nickel 59	29 Cu Copper 64	30 Zn Zinc 65	31 Ga Gallium 70	32 Ge Germanium 73	33 As Arsenic 75	34 Se Selenium 79	35 Br Bromine 80	36 Kr Krypton 84															
37 Rb Rubidium 85.5	38 Sr Strontium 88	39 Y Yttrium 89	40 Zr Zirconium 91	41 Nb Niobium 93	42 Mo Molybdenum 96	43 Tc Technetium 98	44 Ru Ruthenium 101	45 Rh Rhodium 103	46 Pd Palladium 106	47 Ag Silver 108	48 Cd Cadmium 112	49 In Indium 115	50 Sn Tin 119	51 Sb Antimony 122	52 Te Tellurium 128	53 I Iodine 127	54 Xe Xenon 131															
55 Cs Cesium 133	56 Ba Barium 137											72 Hf Hafnium 178.5	73 Ta Tantalum 181	74 W Tungsten 184	75 Re Rhenium 186	76 Os Osmium 190	77 Ir Iridium 192	78 Pt Platinum 195	79 Au Gold 197	80 Hg Mercury 201	81 Tl Thallium 204	82 Pb Lead 207	83 Bi Bismuth 209	84 Po Polonium	85 At Astatine	86 Rn Radon						
87 Fr Francium	88 Ra Radium	104 Rf Rutherfordium	105 Db Dubnium	106 Sg Seaborgium	107 Bh Bohrium	108 Hs Hassium	109 Mt Meitnerium	110 Ds Darmstadtium	111 Rg Roentgenium	112 Cn Copernicium	113 Nh Nihonium	114 Fl Flerovium	115 Mc Moscovium	116 Lv Livermorium	117 Ts Tennessine	118 Og Oganesson																
																		57 La Lanthanum	58 Ce Cerium 140	59 Pr Praseodymium 141	60 Nd Neodymium 144	61 Pm Promethium	62 Sm Samarium 150	63 Eu Europium 152	64 Gd Gadolinium 157	65 Tb Terbium 159	66 Dy Dysprosium 162.5	67 Ho Holmium 165	68 Er Erbium 167	69 Tm Thulium 169	70 Yb Ytterbium 173	71 Lu Lutetium 175
																		89 Ac Actinium	90 Th Thorium 232	91 Pa Protactinium 231	92 U Uranium 238	93 Np Neptunium	94 Pu Plutonium	95 Am Americium	96 Cm Curium	97 Bk Berkelium	98 Cf Californium	99 Es Einsteinium	100 Fm Fermium	101 Md Mendelevium	102 No Nobelium	103 Lr Lawrencium

Figura 1 | Tavola periodica degli elementi, dove sono contrassegnati quelli dell'Atlante geochimico dei suoli. Adattamento da © 2022 Nagwa.

1.2 Fonti e pozzi di elementi nel suolo

La concentrazione degli elementi nel suolo è influenzata e caratterizzata da diversi processi biotici, chimici e fisici nonché da varie immissioni ed emissioni. I seguenti fattori possono influenzare le concentrazioni degli elementi nel suolo (figura 2):

Fonti/Immissioni

- Fonti geogeniche e altre fonti naturali: per esempio emissioni biogeniche, deposizione atmosferica di polvere e sabbia, emissioni vulcaniche ecc.
- Fonti antropogeniche: per esempio l'immissione diretta nel terreno (concimi, pesticidi, siti contaminati ecc.), immissione tramite ruscellamento superficiale, percolato/acque sotterranee (p. es. irrigazione), deposizione umida e secca di fonti di emissioni antropogeniche nell'atmosfera su brevi, ma anche lunghe distanze (industria, trasporti, emissioni urbane ecc.).

Pozzi/Emissioni

- Dilavamento con trasferimento negli strati inferiori del suolo / nelle acque sotterranee che dipende dal tipo di legame chimico dell'elemento presente nel suolo, dai processi idrologici e da altri fattori.
- Assorbimento da parte delle piante con successiva raccolta o alimentazione animale, cioè rimozione del materiale vegetale dal sito originale. La quantità assorbita di un elemento da parte delle piante dipende da un lato da fattori specifici alla pianta e dall'altro dai parametri pedologici (p. es. valore del pH) e dal tipo di legame chimico dell'elemento. Ulteriori fattori sono rappresentati dal tenore e dai tipi di legami chimici di altri elementi.
- Evaporazione di gas con formazione di composti chimici volatili (p. es. antimonio, arsenico, mercurio e zolfo). Questo pozzo è a sua volta notevolmente influenzato da processi biologici e chimici nel suolo.
- Trasporto per erosione (p. es. ruscellamento superficiale).
- Spostamento per l'attività degli organismi dei suoli (p. es. lombrichi).

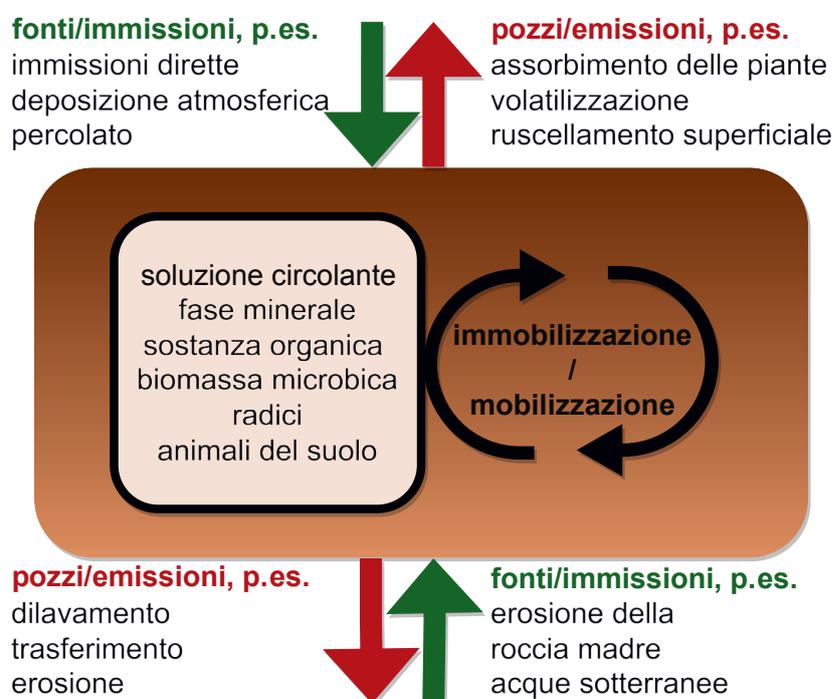


Figura 2 | Rappresentazione schematica del soprassuolo con fonti/immissioni e pozzi/emissioni di elementi nonché componenti del suolo che influenzano la ritenzione degli elementi mediante processi tra cui l'assorbimento, l'incorporazione, la precipitazione chimica ecc. Le fonti/immissioni possono essere di origine geogenica (p. es. roccia madre), biogenica (p. es. residui vegetali, escrementi) e anche antropogenica (p. es. concimi, pesticidi, siti contaminati).

Immobilizzazione/Mobilizzazione

Fattori che influenzano la ritenzione di elementi nel suolo sono, per esempio, l'assorbimento nella fase minerale, la precipitazione, l'assorbimento e/o l'incorporazione nella sostanza organica del suolo (compresa la biomassa vegetale e microbica). Questi fattori dipendono fortemente dai processi biologici, chimici e fisici nei suoli così come dallo stato di ossidazione e dal tipo di legame chimico degli elementi.

1.3 Atlanti geochimici

La geochimica mira a quantificare la composizione chimica del terreno e a riconoscere e valutare fattori d'influenza che controllano la distribuzione di questi elementi (Goldschmidt & Muir, 1954; Reimann *et al.*, 2014). È così possibile comprendere come si comportano gli elementi nell'ambiente (il mondo che circonda gli esseri umani), come si distribuiscono e come circolano nei compartimenti dell'aria, dell'acqua e del suolo.

Per individuare e valutare le aree con un potenziale carico di sostanze nocive (elementi tossici/livelli tossici di concentrazione) o deficit (elementi essenziali/utili) si ricorre agli atlanti geochimici dei suoli che rappresentano la distribuzione spaziale delle concentrazioni di elementi nei suoli. Tra questi si citano l'atlante geochimico dell'Inghilterra e del Galles (Rawlins *et al.*, 2012) e la cartografia geochimica e mineralogica dei suoli degli Stati Uniti (Smith *et al.*, 2014). In Europa la composizione geochimica del soprassuolo è stata rilevata nell'ambito del progetto «Geochemical Mapping of Agricultural and Grazing Land Soil, GEMAS» (Reimann *et al.*, 2014). In questo atlante è trattata anche la Svizzera, la cui distribuzione spaziale delle concentrazioni degli elementi è valutata e rappresentata sulla base di 17 aree coltivate e 17 aree prative in tutta la Svizzera. Questa scala spaziale è sufficiente per raffigurare la Svizzera in prospettiva europea, ma non basta per estrapolare informazioni dettagliate sulla distribuzione spaziale delle concentrazioni degli elementi in Svizzera.

1.4 Obiettivo dell'atlante geochimico del suolo svizzero

L'obiettivo di questo progetto è elaborare un atlante geochimico dei suoli svizzeri che rilevi lo stato attuale delle concentrazioni di elementi negli strati superiori dei suoli e ne rappresenti la distribuzione spaziale. In collaborazione con il gruppo di lavoro «Arbeitsgruppe Interventionswerte und Risikobeurteilung AGIR» rappresentato dai servizi cantonali per la protezione dell'ambiente, l'Ufficio federale dell'ambiente (UFAM) in qualità di committente e il mandatario, sono stati definiti complessivamente 20 elementi per l'Atlante, vale a dire: antimonio (Sb), arsenico (As), piombo (Pb), cadmio (Cd), calcio (Ca), cromo (Cr), cobalto (Co), ferro (Fe), rame (Cu), magnesio (Mg), manganese (Mn), molibdeno (Mo), sodio (Na), nichel (Ni), mercurio (Hg), zolfo (S), tallio (Tl), uranio (U), vanadio (V) e zinco (Zn). Inoltre sono stati rilevati i seguenti parametri pedologici: valore del pH, carbonio totale, azoto totale, carbonio organico, tessitura della terra fine, tenore di carbonato di calcio e tenore di humus.

L'Atlante geochimico dei suoli è la prima valutazione a livello nazionale delle analisi pedologiche in una scala spaziale di circa un sito ogni 35 km² e costituirà una base importante per l'attuazione di misure rilevanti per i suoli. Sulla base delle informazioni ottenute è possibile svolgere ulteriori indagini mirate a livello regionale o approfondimenti su scala nazionale. I risultati dell'Atlante geochimico dei suoli rappresentano un'istantanea delle concentrazioni degli elementi nel soprassuolo svizzero. Le mappe interpolate servono a migliorare la visualizzazione delle regioni con concentrazioni elevate o contenute. Tuttavia non consentono di ricavare informazioni precise sulle singole parcelle né di trarre conclusioni definitive in merito alla geologia, alla biodisponibilità, alla distribuzione percentuale delle fonti geogeniche e antropogeniche e al carico di sostanze nocive.

2 Base di dati

La base di dati per l'Atlante geochimico dei suoli svizzeri è costituita da tre serie di dati. Si tratta in tutti i casi di campioni del soprassuolo (0–20 cm) che sono stati essiccati e setacciati (<2 mm). I campioni di suolo della rete MBD (Monitoraggio della biodiversità in Svizzera) e dell'Osservatorio nazionale dei suoli (NABO) sono stati digeriti in acqua regia per analizzare il contenuto degli elementi. La serie di dati UB, raccolta e armonizzata da Stanisci *et al.* (2021) dell'Università di Berna, contiene, oltre alle digestioni in acqua regia, anche misurazioni che sono state analizzate in altre soluzioni chimiche. La distribuzione spaziale dei siti è rappresentata nella figura 3. Le tre serie di dati sono descritte dettagliatamente nei capitoli successivi.

2.1 Serie di dati MBD

Il Monitoraggio della biodiversità in Svizzera (MBD) è uno dei programmi nazionali di osservazione a lungo termine della varietà delle specie in Svizzera (UFAM, 2020). La rete «Diversità delle specie negli habitat» è una delle tre reti di misurazione dell'MBD e comprende il periodico rilevamento di piante vascolari, muschi e molluschi su circa 1450 aree di campionamento. Viene inoltre rilevata l'utilizzazione principale (bosco, insediamento, terreni coltivati, prati, pascoli delle regioni alpine e zone montane) e il tipo di habitat secondo Delarze *et al.* (2008). Nell'ambito dei rilievi sul terreno del programma MBD (indicatore Z9), tra il 2011 e il 2015 sono stati prelevati ad una profondità di 0–20 centimetri campioni di suolo della serie di dati MBD su un totale di 1238 siti in Svizzera (Meuli *et al.*, 2017). Non è stato possibile prelevare campioni di suolo nei restanti siti della rete di misurazione MBD a causa della mancanza di formazione del suolo o dell'impermeabilizzazione (strade, ghiacciai, laghi ecc.). Dopo la procedura di esclusione (cap. 3.1) la serie di dati è stata ridotta a 1082 siti.

Siti di campionamento

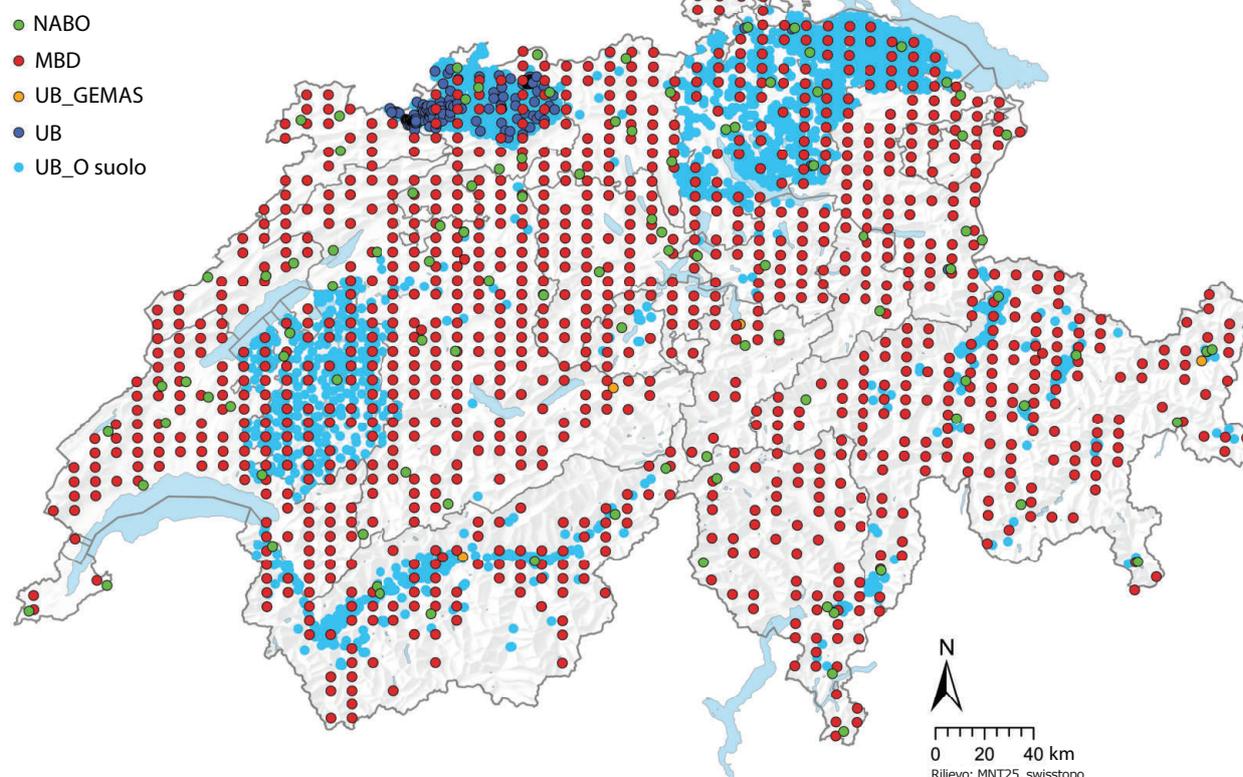


Figura 3 | Distribuzione dei siti di campionamento del Monitoraggio della biodiversità in Svizzera (MBD, in rosso, 1082 siti) e dell'Osservatorio nazionale dei suoli (NABO, in verde, 102 siti) nonché distribuzione dei siti che sono stati raggruppati da Stanisci *et al.* (2021) dell'Università di Berna (UB) secondo il metodo di esclusione (cap. 3.1) Sono raffigurati in blu scuro i siti UB per i quali i campioni di suolo sono stati digeriti con acqua regia (279 siti), in celeste i siti UB analizzati in una soluzione di acido nitrico bimolare conformemente all'ordinanza contro il deterioramento del suolo (0 suolo) (3030 siti) e in arancione i siti dell'Atlante geochimico dei suoli europei (GEMAS, 17 siti).

2.1.1 Campionamento

Il campionamento dei suoli è stato effettuato su una griglia di 6 km × 4 km, che copre l'intera superficie della Svizzera. Poiché il campionamento del suolo si è svolto nell'ambito del rilevamento dell'indicatore MBD 79 e queste superfici non devono essere danneggiate, in ogni sito sono stati tracciati due cerchi interni per il rilevamento di piante e molluschi e un cerchio esterno di raggio di 3–3.5 m per il campionamento del soprassuolo. Nel cerchio esterno sono stati prelevati quattro campioni di terreno in ciascuno dei quattro punti cardinali, con l'ausilio di una sonda a percussione Humax. L'interno della sonda è stato rivestito di un manicotto di plastica del diametro di 4.8 cm. Se pietre, radici o altri ostacoli rendevano difficile il campionamento, il punto di prelievo veniva dislocato in senso orario sul cerchio esterno fino a un massimo di 2 metri. Lo strato di lettiera è stato rimosso prima del prelievo, la cui effettiva profondità è stata misurata con un metro nel foro di trivellazione. Per ogni singolo sito, sono stati annotati nei verbali la posizione esatta dei siti di campionamento, la profondità, l'uso del suolo (figura 4) e altre osservazioni sul campionamento.

2.1.2 Preparazione dei campioni e analisi di laboratorio

I campioni di suolo sono stati trasportati in ambiente refrigerato, inviati per posta, quindi pesati, essiccati a 40 °C per 48 ore, e infine setacciati (<2 mm). I campioni di terra risultanti sono stati trasferiti in contenitori di plastica e conservati insieme ai residui di setacciatura (ghiaia, pietre, radici) nell'archivio dei campioni di suolo presso Agroscope. Il contenuto d'acqua gravimetrico, la densità apparente e la compattezza della terra fine sono stati calcolati secondo Schwab e Gubler (2016). In almeno un campione per ogni sito sono stati determinati la percentuale di sabbia, silt e argilla nonché il tenore di humus secondo il metodo di riferimento KOF di Agroscope (2020a). Da ogni campione sono stati prelevati 10 g, poi sospesi in 25 ml di soluzione di 0,01 M di CaCl₂ per due ore. Infine si è proceduto a misurare il valore del pH nella sospensione con un apparecchio di misurazione Mettler-Toledo nell'intervallo di calibrazione del pH da 4 a 7. Allo stesso modo, 0.5 g di una porzione macinata (<0.45 mm) di ciascun campione sono stati avvolti in carta stagnola e bruciati in un TruSpec CN (Leco) Dry Combustion Analyser a una temperatura di 950 °C per l'analisi

Utilizzazione principale

- Terreni coltivati
- Alpeggi
- Ghiacciai, acqua
- Superfici alpine improduttive
- Insediamento
- Bosco
- Prati, pascoli

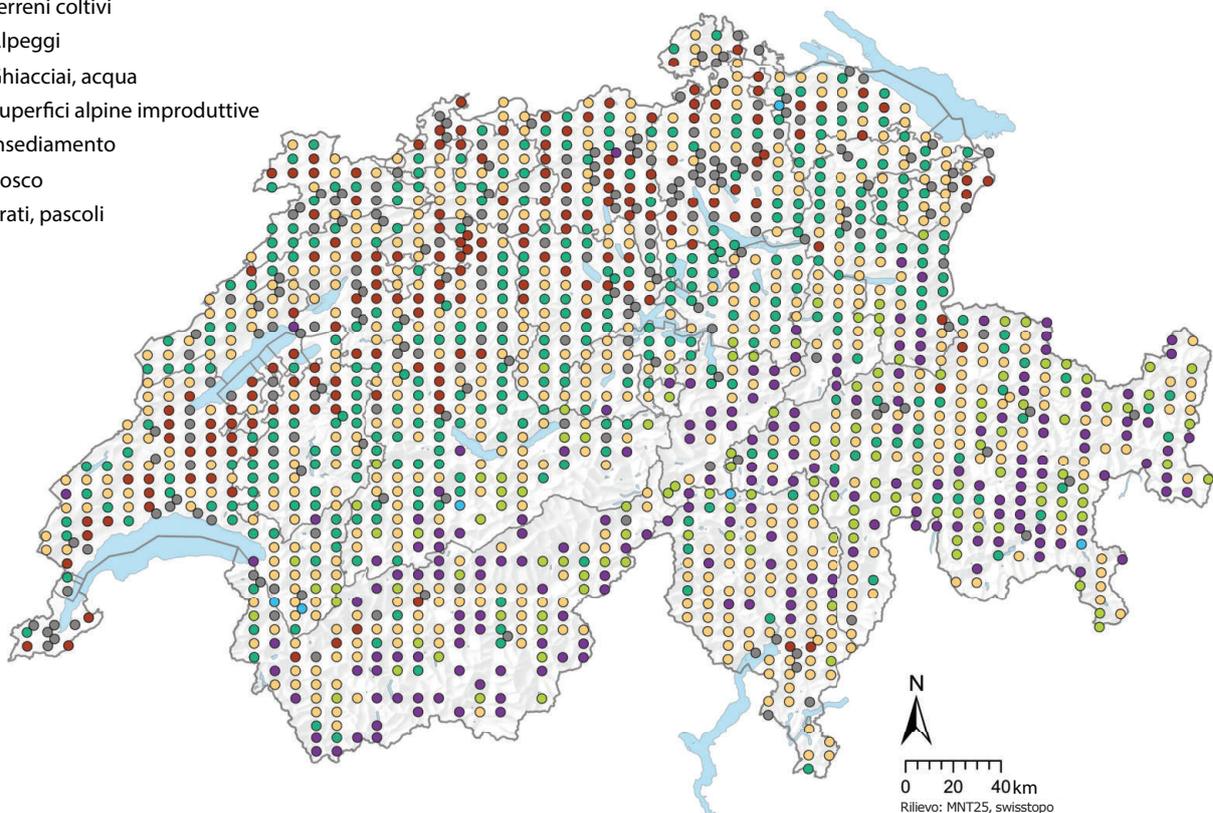


Figura 4 | Utilizzi del suolo rilevati nei siti di monitoraggio del programma MBD nell'ambito del campionamento dei suoli dell'indicatore Z9 (campionamento 2011–2015).

del carbonio e dell'azoto totale. Nei suoli con un valore del pH < 6.5 il carbonio totale misurato è stato equiparato al carbonio organico. Nei suoli con un valore del pH > 6.5 è stato quindi calcolato il tenore totale di carbonato mediante acido cloridrico secondo il metodo di riferimento CaCO₃ di Agroscope (2020b). Per il calcolo del carbonio organico di questi suoli, il contenuto di carbonato è stato sottratto dal tenore totale di carbonio (Gubler *et al.*, 2018).

Per determinare la concentrazione degli elementi con acqua regia è stato inviato un lotto dei campioni al laboratorio «Bureau Veritas Minerals» di Vancouver (Canada), lo stesso che ha svolto anche le analisi per l'Atlante geochimico europeo (Reimann *et al.*, 2014). I campioni sono stati essiccati a 60 °C e macinati. Per ogni campione sono stati digeriti 15 g di suolo macinato con 300 ml di una soluzione di acqua regia (AR) HNO₃:HCl:H₂O (1:1:1) (senza H₂O₂) e analizzati mediante spettrometria di massa a plasma induttivamente accoppiato (Single Quadrupole ICP-MS) (programmi di analisi AQ251 e AQ251-EXT del laboratorio «Bureau Veritas Minerals», catalogo 2018). Complessivamente il laboratorio ha analizzato 5129 campioni (inclusi i materiali di riferimento e i campioni di bianco) in 21 lotti di misurazione tra dicembre 2019 e febbraio 2020. Ai fini del controllo di qualità, sono stati co-analizzati tre diversi materiali di riferimento e 10 suoli di controllo NABO in repliche. Dal controllo di qualità dei dati di laboratorio è risultato che la dispersione delle misurazioni è nell'insieme modesta (buona precisione) e che le concentrazioni degli elementi misurate sono in linea con i valori certificati negli standard (buona esattezza).

2.1.3 Limiti di rilevabilità

I limiti di rilevabilità (LOD = limit of detection) per il programma AQ251-EXT sono riportati nella tabella 1. I dati si basano sul catalogo 2018 del laboratorio «Bureau Veritas Minerals». La tabella 1 contiene inoltre la mediana di tutte le misurazioni per singolo elemento. Nelle analisi condotte dal laboratorio «Bureau Veritas Minerals» meno dell'1 % delle misurazioni è risultato inferiore al LOD. Fa eccezione lo zolfo, per il quale circa il 18 % di tutte le misurazioni è rimasto al di sotto del limite di rilevabilità. Lo zolfo è un elemento nutritivo, pertanto non interessano solo i valori elevati di concentrazione, ma anche quelli bassi. Per questo motivo i campioni al di sotto del limite di rilevabilità sono stati nuovamente misurati all'Istituto di ricerca sull'acqua Eawag con uno spettrometro di massa triplo quadrupolo ICP-MS/MS, ottenendo così un nuovo LOD di 3.6 ppm, ossia circa 56 volte inferiore a quello del laboratorio «Bureau Veritas Minerals». Nessuno dei campioni rimisurati è risultato inferiore al LOD di Eawag. Il metodo della misurazione di verifica è descritto nel capitolo 2.1.4.

2.1.4 Misurazioni di verifica delle concentrazioni di zolfo

I campioni di suolo per le misurazioni di verifica delle concentrazioni di zolfo sono stati essiccati (40 °C per 48 ore), setacciati (<2mm) e macinati in un mulino a vibrazione a 25 Hz per 4 minuti. Le digestioni sono state effettuate dal gruppo Analisi ambientale di Agroscope, che ha utilizzato acqua regia modificata (HNO₃:HCl:H₂O 1:1:1) come nel laboratorio «Bureau Veritas Minerals». Per il controllo di qualità sono stati integrati campioni di bianco e tre suoli di controllo del programma Wageningen di valutazione dei laboratori di analisi (WEPAL). Per ogni analisi, 1 g di suolo è stato digerito in 20 ml di acqua regia modificata per 90 minuti a 120 °C su un blocco riscaldato. La soluzione, una volta raffreddata, è stata diluita con H₂O a 50 ml e filtrata prima con carta da filtro, quindi con un filtro per siringa (0.45 µm). Le misurazioni sono state effettuate con uno spettrometro di massa triplo quadrupolo ICP-MS/MS 8900 (Agilent Technologies), abbinato a un sistema di diluizione automatica inline (ESI prepFAST Autodilution System, Elemental Scientific Inc.), dal gruppo Geochimica ambientale inorganica dell'Eawag. Lo zolfo (³²S e ³⁴S) è stato misurato in modalità H₂ (5.5 ml/min H₂) e in modalità O₂ (1 ml/min H₂ e 30 % O₂) con tre ripetizioni. Per il controllo di qualità sono stati utilizzati Quality Checks (QC) per lo zolfo standard multielemento in una matrice acida originale. Le concentrazioni di zolfo nelle digestioni sono state corrette con lo standard interno e i campioni di bianco. Per l'ulteriore valutazione dei dati è stato scelto ³²S nella modalità O₂.

Le misurazioni di verifica dello zolfo su uno spettrometro di massa triplo quadrupolo ICP-MS/MS hanno consentito di quantificare le concentrazioni di zolfo nei campioni di suolo sinora risultati al di sotto del LOD (200 ppm). I seguenti risultati avvalorano l'elevata qualità dei dati delle misurazioni effettuate presso l'Eawag: i) i campioni di bianco sono risultati solo di poco superiori ai valori di background determinati mediante lo spettrometro ICP-MS/MS, quindi non si sono verificate contaminazioni con lo zolfo; ii) il tasso di recupero degli standard misurati (QC e standard singoli) si è collocato tra l'88 % e il 102 %, quello dei suoli di controllo tra il 69 % e il 100 %; iii) i valori dei suoli di controllo misurati presso l'Eawag presentano coefficienti di variazione inferiori rispetto alle misurazioni originarie.

Le concentrazioni di zolfo sono state determinate complessivamente in 500 campioni di suolo sia dal laboratorio

Tabella 1 | Limite di rilevabilità (LOD) in base al programma AQ251, catalogo 2018 del laboratorio «Bureau Veritas Minerals» di Vancouver (Canada). Mediana di tutte le misurazioni (senza campioni di bianco e materiali di riferimento). Il numero delle misurazioni al di sotto del LOD non contiene campioni di bianco. Tra parentesi è riportata la percentuale delle misurazioni al di sotto del LOD. Le misurazioni in ppm corrispondono all'unità mg/kg.

Elemento	Limite di rilevabilità	Mediana di tutte le misurazioni	Numero di campioni al di sotto del LOD %
As	0.1 ppm	8.0 ppm	1 (0)
Ca	0.01 %	0.45 %	2 (0)
Cd	0.01 ppm	0.23 ppm	6 (0)
Co	0.1 ppm	8.7 ppm	0 (0)
Cr	0.5 ppm	31.1 ppm	0 (0)
Cu	0.01 ppm	18.40 ppm	0 (0)
Fe	0.01 %	2.19 %	2 (0)
Hg	5 ppb	65 ppb	15 (0)
Mg	0.01 %	0.42 %	3 (0)
Mn	1 ppm	664 ppm	0 (0)
Mo	0.01 ppm	0.81 ppm	0 (0)
Na	0.001 %	0.008 %	1 (0)
Ni	0.1 ppm	28.0 ppm	0 (0)
Pb	0.01 ppm	23.99 ppm	0 (0)
S	0.02 % / 3.6 ppm ¹	0.04 %	1051 (18) / 0 (0)
Sb	0.02 ppm	0.38 ppm	0 (0)
Tl	0.02 ppm	0.15 ppm	6 (0)
U	0.1 ppm	0.7 ppm	14 (0)
V	1 ppm	32 ppm	3 (0)
Zn	0.1 ppm	64.3 ppm	0 (0)

¹ Il LOD di 3.6 ppm si riferisce ai campioni di suolo nuovamente misurati presso l'Eawag.

«Bureau Veritas Minerals» sia presso l'Eawag. Confrontando le serie di dati con la regressione lineare forzata a transitare dal punto zero si è raggiunto un tasso di recupero dell'80 % per lo zolfo. Solo il 10 % dei campioni, che nel laboratorio «Bureau Veritas Minerals» risultavano al di sotto del LOD, ha superato il LOD originario di 200 ppm presso l'Eawag. È dunque possibile combinare i valori misurati di Eawag con quelli del laboratorio «Bureau Veritas Minerals».

2.1.5 Analisi delle concentrazioni di mercurio totale

Il mercurio elementare è volatile e in determinate condizioni può evaporare sotto forma di gas dai campioni di suolo. Per verificare se vi fossero perdite di mercurio dovute all'evaporazione durante la digestione in acqua regia è stato rimisurato un sottoinsieme della serie di dati MBD. La concentrazione di mercurio totale è stata analizzata su 224 campioni singoli con un Direct Mercury Analyser (DMA) dal gruppo di chimica del suolo dell'Istituto di biogeochimica e dinamica degli inquinanti del Politecnico di Zurigo. I campioni del sottoinsieme sono stati scelti in modo da coprire nel modo più rappresentativo possibile l'intervallo di concentrazione del tenore di humus ed essere distribuiti su tutto il territorio della Svizzera. Il controllo di qualità delle analisi di laboratorio è stato curato dal Dr. Sylvain Bouchet, sulla base di replicati analitici di 24 campioni (due replicati) e quattro materiali di riferimento (tre replicati).

Le concentrazioni di mercurio totale misurate con il DMA sono risultate in stretta correlazione con le concentrazioni di mercurio determinate con le digestioni in acqua regia (forzando il transito dal punto zero, coefficiente di correlazione $R^2 = 0.98$). Inoltre il coefficiente angolare è pari a 1, il che indica che le possibili perdite di mercurio per evaporazione durante la digestione in acqua regia sono trascurabili. Sulla scorta di questi risultati si può ipotizzare che le concentrazioni di mercurio delle digestioni in acqua regia si avvicinano ai tenori totali dei campioni di suolo. Non si può tuttavia escludere l'evaporazione di mercurio elementare durante la preparazione dei campioni nella fase di essiccazione a 40 °C (MacSween *et al.*, 2020).

2.2 Serie di dati NABO

L'Osservatorio nazionale dei suoli studia sin dagli anni '80 la qualità dei suoli svizzeri (Gubler *et al.*, 2022). Negli oltre 100 siti della rete di monitoraggio distribuiti in tutta la Svizzera, vengono periodicamente analizzati parametri relativi alla fisica, alla chimica e alla biologia del suolo, da cui derivare e valutare l'evoluzione temporale della sua qualità. Nell'ambito del monitoraggio a lungo termine della rete NABO, tra il 2008 e il 2017 sono state analizzate in 104 siti le concentrazioni di elementi (digestioni in acqua regia) di campioni compositi superficiali. Con il metodo di esclusione (cap. 3.1) sono stati utilizzati complessivamente 102 siti per le valutazioni dell'Atlante geochimico dei suoli.

2.2.1 Campionamento

Per ogni sito, una superficie di 10m × 10m è stata suddivisa in una griglia di 2m × 2m. Da ognuno di questi settori della griglia, con un carotatore (diametro interno di 2.5 cm) è stato prelevato un campione di suolo fino a una profondità di 20 cm. I 25 campioni singoli raccolti sono stati riuniti in un sacchetto di plastica (LDPE), così da formare un campione composito. I campioni sono stati trasportati in ambiente refrigerato e stoccati fino alla successiva fase di preparazione.

2.2.2 Preparazione dei campioni e analisi di laboratorio

I campioni di suolo sono stati essiccati (a 40 °C per 48 ore) e setacciati (<2 mm) analogamente a quanto avvenuto per i campioni MBD. I campioni della rete NABO sono stati inviati insieme ai campioni del programma MBD al laboratorio «Bureau Veritas Minerals» di Vancouver (Canada), dove sono stati macinati, digeriti con acqua regia e infine analizzati con lo spettrometro ICP-MS (cfr. cap. 2.1.2 e 2.1.4).

2.2.3 Limiti di rilevabilità

I LOD per le concentrazioni degli elementi corrispondono a quelli riportati nella tabella 1.

2.3 Serie di dati UB

Su incarico dell'UFAM, Lucija Stanisic, Dr. Juliet Blum e Dr. Moritz Bigalke dell'istituto di geografia dell'Università di Berna hanno raccolto i dati esistenti sull'inquinamento geogenico del suolo e li hanno omogeneizzati in una serie di dati. I dati provengono dal Sistema nazionale di informazione pedologica NABODAT, da alcuni Cantoni, dall'istituto federale di ricerca per la foresta, la neve e il paesaggio WSL, da 41 pubblicazioni e rapporti scientifici nonché da due indagini condotte da studi di ingegneria. La serie di dati comprende complessivamente 152 212 dati di misurazione di 65 diversi elementi, misurati in 4760 siti a diverse profondità e con diversi metodi di digestione e di analisi. I campioni sono stati prelevati tra il 1989 e il 2017. L'intera serie di dati contiene anche i risultati dei campionamenti del suolo svolti nell'ambito dell'Atlante geochimico dei suoli europei (GEMAS; cap. 1.3). Ulteriori informazioni sulla serie completa di dati sono contenute nel rapporto riassuntivo degli studi e delle indagini sui tenori di inquinanti geogenici nei suoli e nelle rocce in Svizzera («Zusammenfassender Bericht über bestehende Studien und Untersuchungen zu geogenen Schadstoffgehalten in Böden und Gesteinen der Schweiz», Stanisic *et al.*, 2021). Ai fini della comparabilità, per l'Atlante geochimico dei suoli sono stati selezionati dalla serie completa di dati unicamente i dati di misurazione che soddisfano i criteri esposti nei capitoli 2.3.1–2.3.4. I dati di misurazione selezionati sono indicati di seguito come serie di dati UB.

2.3.1 Campionamento

Sono stati selezionati solo i campioni prelevati dallo strato superiore del suolo a una profondità da 0 a 18–22 cm. Si tratta di campioni compositi e singoli provenienti da campionamenti di superfici e di orizzonti.

2.3.2 Preparazione dei campioni e analisi di laboratorio

Sono stati considerati i campioni setacciati con maglie di 2 mm e poi digeriti in acqua regia. Per garantire la comparabilità delle misurazioni con la serie di dati MBD sono state selezionate unicamente le digestioni in acqua regia analizzate con spettrometri ICP-MS.

I 20 elementi considerati per l'Atlante geochimico dei suoli svizzeri comprendono, oltre ai metalli pesanti, anche i non metalli come lo zolfo e altri nutrienti quali il calcio, il magnesio e il sodio. Poiché questi elementi non sono contenuti nella serie originale di dati UB, sono stati successivamente ricavati da NABODAT e aggiunti alla serie di dati UB.

Per 322 dati di misurazione (il 5% della serie di dati rettificata) esistono informazioni sul materiale parentale (p. es. calcare, conglomerato, argilla); per 3332 dati di misurazione sono disponibili anche misurazioni del pH. La serie di dati rettificata include 30 dati di misurazione del tenore di humus e 595 del tenore di C_{org} .

2.3.3 Limiti di rilevabilità

Le misurazioni della serie di dati UB provengono da un'ampia varietà di campagne di campionamento, di conseguenza i metodi di analisi e gli strumenti di analisi utilizzati non sono armonizzati. Per la serie di dati UB non è dunque possibile riportare LOD unitari per singolo elemento. Inoltre sono state raramente riportate misurazioni al di sotto del LOD.

2.3.4 Conversione dei valori misurati secondo l'O suolo in acqua regia

Oltre ai valori misurati nelle digestioni in acqua regia, la serie di dati UB contiene 47 667 dati di misurazione che sono stati analizzati in digestioni di acido nitrico bimolare conformemente all'ordinanza contro il deterioramento del suolo (O suolo). Secondo Stanisic *et al.* (2021), per i singoli elementi le concentrazioni misurate nelle digestioni secondo l'O suolo sono correlate a quelle misurate nelle digestioni in acqua regia. I parametri di regressione e le funzioni di trasferimento sono elencati nella tabella 4 del rapporto di Stanisic *et al.* (2021). Per gli elementi cadmio, cobalto, rame e piombo sia il coefficiente di correlazione sia il tasso di recupero sono sufficientemente elevati (≥ 0.8) da giustificare una conversione in concentrazioni di acqua regia. Per questi quattro elementi le concentrazioni sono state convertite con le seguenti funzioni (Stanisic *et al.*, 2021):

- **Cd** $[Cd]_{AR} = ([Cd]_{O\text{ suolo}} - 0.267) / 0.920$
- **Co** $[Co]_{AR} = ([Co]_{O\text{ suolo}} + 0.17) / 0.795$
- **Cu** $[Cu]_{AR} = ([Cu]_{O\text{ suolo}} + 1.25) / 0.854$
- **Pb** $[Pb]_{AR} = ([Pb]_{O\text{ suolo}} - 0.217) / 0.884$

dove $[elemento]_{AR}$ designa la concentrazione misurata in digestioni in acqua regia (mg/kg) e $[elemento]_{O\text{ suolo}}$ la concentrazione misurata in digestioni in acido nitrico bimolare (mg/kg) conformemente all'O suolo. Dal momento che le regressioni lineari di Stanisic *et al.* (2021) non sono state forzate a transitare dal punto zero, la conversione ha dato valori negativi. Questi valori convertiti sono stati esclusi dalla serie di dati.

Con la conversione delle concentrazioni conformemente all'O suolo in concentrazioni di acqua regia è stato possibile aggiungere alla serie di dati UB (279 siti) complessivamente 3030 siti: 2790 ulteriori siti con misurazioni di Cd, 1827 con misurazioni di Co, 2848 con misurazioni di Cu e 3003 ulteriori siti con misurazioni di Pb. Come risulta nella figura 3, questi siti sono concentrati nei Cantoni di Basilea Campagna, Friburgo, Vallese e Zurigo.

2.4 Comparabilità delle serie di dati

Prima di una possibile aggregazione delle tre serie di dati MBD, NABO e UB ne è stata verificata la comparabilità. Da questa analisi è risultato che le concentrazioni degli elementi nella serie di dati UB sono significativamente più elevate rispetto alle serie di dati MBD e NABO. Queste differenze si basano da un lato sulla concentrazione spaziale dei siti UB nel Cantone di Basilea Campagna (figura 3), dall'altro sulla selezione dei siti di campionamento: nel Cantone di Basilea Campagna sono stati volutamente prelevati campioni in siti sospetti di un'elevata contaminazione geogenica e questa serie di dati, rispetto a un campionamento casuale, evidenzia una certa tendenza verso concentrazioni più elevate. Per tale motivo la serie di dati UB è stata valutata separatamente.

2.5 Dati complementari

Per l'analisi multivariata dei dati le concentrazioni degli elementi sono state rapportate non solo ai parametri pedologici misurati, ma anche a una gamma di dati supplementari. Essi comprendono:

- il modello altimetrico digitale della Svizzera MDT25 con una risoluzione di 25 m, derivato dalle informazioni altitudinali della Carta nazionale 1:25 000 (LK25), Ufficio federale di topografia swisstopo (Wabern);
- temperature e precipitazioni annuali, valori climatici normali 1981–2010, Ufficio federale di meteorologia e climatologia MeteoSvizzera (Zurigo Aeroporto);
- 25 gruppi principali litologici-petrografici (figura 5), suddivisi secondo i criteri di formazione, composizione mineralogica, granulometria e cristallinità, carta semplificata delle materie prime minerali superficiali della Svizzera, 1:500 000 (stato 2022), Ufficio federale di topografia swisstopo (Wabern), gruppo georisorse svizzere (Zurigo);
- dati di deposizione modellizzati di piombo, mercurio, cadmio, azoto e ossidi di zolfo per il 2015, The Norwegian Meteorological Institute (MET, Norvegia), Meteorological Synthesizing Centre-East (MSC-E, Russia).

I dati di deposizione modellizzati non sono disponibili alla stessa risoluzione (1 grado di longitudine × 1 grado di latitudine) per tutti gli anni di campionamento (2011–2015). A titolo di esempio sono stati quindi utilizzati i dati di deposizione modellizzati del 2015. L'Istituto meteorologico norvegese ha modellizzato le deposizioni umide e secche degli ossidi di zolfo e di azoto ridotto e ossidato sulla base dei dati europei delle emissioni nel 2015. L'MSC-E russo ha modellizzato le deposizioni di cadmio, piombo e mercurio sulla base dei dati europei delle emissioni nel 2015. Tutti i dati di emissione modellizzati ricavati dai file di testo disponibili al pubblico sono stati inseriti nella griglia del Programma europeo di monitoraggio e valutazione (EMEP) ed estrapolati per la Svizzera. Per stimare come è cambiata la deposizione atmosferica di questi elementi nel periodo del campionamento, sono state confrontate le analisi del muschio della Rete nazionale d'osservazione degli inquinanti atmosferici (NABEL) con i singoli rilevamenti dal 1990 al 2015 (UFAM, 2018). È risultato che dal 2010 al 2015 non sono state misurate variazioni significative delle concentrazioni di piombo, mercurio e cadmio nei campioni di muschio.

Gruppi principali litologici-petrografici

- Fillade quarzifera
- Argille, silt, sabbie
- Rocce calcaree, talora marnose
- Rocce argillose, scisti argillosi
- Radiolariti, silici
- Dolomiti
- Micascisti, gneiss
- Blocchi, pietrame erratico
- Scisti marnosi, filliti calcaree
- Sabbie, ghiaia e pietrame erratico
- Gneiss
- Quarziti
- Argille, dolomiti cariate
- Marne, talora arenarie
- Porfiriti, porfidi quarziferi
- Rocce basiche
- Acque, laghi
- Anfiboliti
- Conglomerati, brecce
- Vulcaniti
- Graniti, sieniti
- Arenarie, talora marnose
- Marmi calcarei e dolomitici
- Ghiacciai, firn
- Rocce ultrabasiche

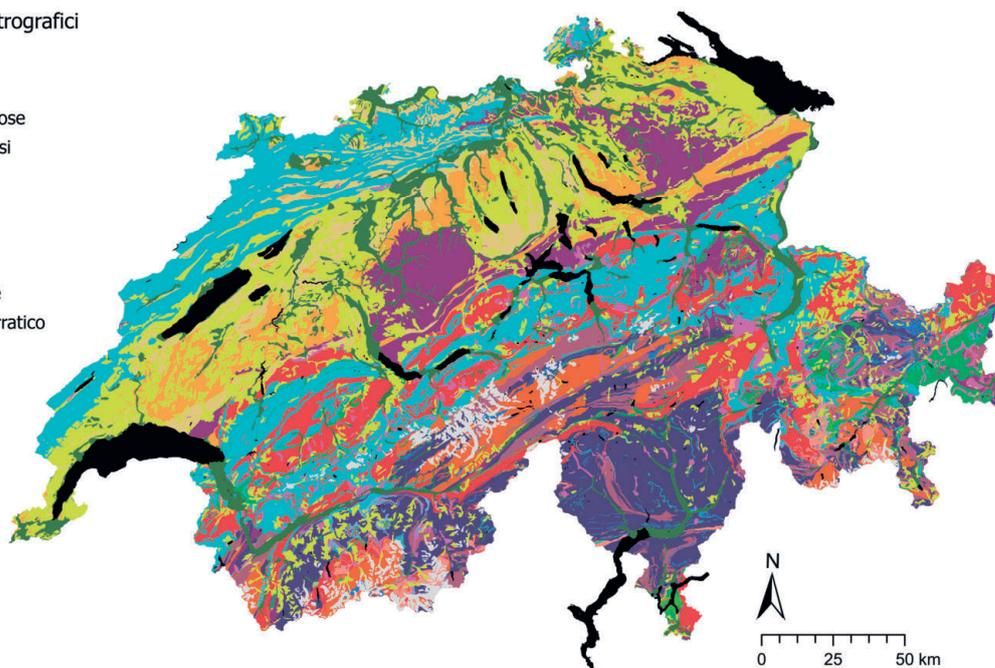


Figura 5 | Gruppi principali litologici e petrografici della carta semplificata delle materie prime minerali superficiali della Svizzera (GK500), Ufficio federale di topografia swisstopo (Wabern), gruppo georisorse svizzere (Zurigo). La cartina è stata modificata. Stato 2022.

3 Metodologia utilizzata

3.1 Metodo di esclusione

Il metodo di esclusione a più livelli, utilizzato per escludere i siti con una potenziale incidenza antropogenica della concentrazione di elementi (serie di dati MBD e NABO), è raffigurato schematicamente nella figura 6. Secondo Stannisic *et al.* (2021) la serie di dati UB contiene solo valori di misurazione con una presunta origine geogenica primaria dei tenori degli elementi. Nel complesso sono stati esclusi 25 siti MBD, 2 siti NABO e 70 siti UB.

Dal momento che non è possibile escludere del tutto le fonti antropogeniche da quelle naturali e i campioni sono influenzati da entrambe le fonti in proporzioni diverse, sono stati esclusi quei campioni le cui concentrazioni di elementi sono caratterizzate chiaramente e prevalentemente da fonti antropogeniche. Queste impronte antropogeniche, note o presunte, sulle concentrazioni di elementi includono apporti diretti su brevi distanze, ma non quelle derivanti dalla deposizione atmosferica su lunghe distanze. Non sono stati esclusi i siti che si trovano nel perimetro dei vigneti. È noto che in presenza di vigneti l'applicazione di pesticidi contenenti rame può avere come conseguenza un arricchimento di questo elemento nel soprassuolo. Se questi siti fossero stati esclusi, per coerenza si dovrebbero escludere anche tutti gli altri siti con immissioni (semi)diffuse di elementi nel soprassuolo, per esempio superfici coltivate concimate, spazi verdi nelle città, nei giardini ecc. Tuttavia le immissioni dirette e/o indirette per tutti i 20 elementi sono tutt'altro che note e quantificabili. Per evitare una distorsione dei dati (bias) generata dall'esclusione selettiva, questi siti sono stati presi in considerazione per l'analisi dei dati.

L'analisi degli outlier della serie di dati MBD si basa sulla valutazione della variabilità tra i campioni singoli all'interno di un sito. Per la valutazione della variabilità delle concentrazioni degli elementi si è ricorsi al coefficiente di variazione (CV) dei campioni singoli. I siti con un CV superiore al 95 % sono stati considerati come possibili outlier. Per questi siti, le misurazioni singole sono state poi confrontate con la mediana del sito. Sono state escluse le misurazioni singole risultate superiori al doppio della mediana o inferiori a un decimo della mediana. Se le misurazioni singole di tre o più elementi si discostavano in questo modo dalla mediana del sito, tutti i valori misurati del campione singolo sono stati confrontati con gli altri campioni singoli del sito. Se anche le altre misurazioni (concentrazioni di elementi e parametri pedologici) del campione singolo presentavano anomalie rispetto agli altri campioni singoli del sito, è stato escluso l'intero campione singolo. Questo è stato il caso, per esempio, di quei siti boschivi nei quali i campioni singoli hanno evidenziato tenori di humus nettamente superiori e tenori di sostanza secca significativamente più bassi. In questo caso è stato ipotizzato che, rispetto ad altri campioni singoli, la lettiera (ovvero lo strato organico) influenza eccessivamente le concentrazioni di elementi misurate, quindi il relativo campione singolo non è rappresentativo per il sito.

Per ogni elemento è stata inoltre calcolata e rappresentata la funzione della frequenza cumulata (cap. 4). Nelle funzioni della frequenza cumulata non si rilevano chiare inflessioni negli intervalli superiori che, secondo Matschullat *et al.* (2000), indicherebbero campioni «influenzati da fattori antropogenici».

Nel complesso sono stati completamente esclusi 25 siti BDM, 2 siti NABO e 70 siti UB. Inoltre il metodo di esclusione della serie di dati MBD ha portato all'esclusione di 40 campioni singoli e 333 misurazioni singole.

3.2 Valori di misurazione al di sotto del limite di rilevabilità

Se i valori al di sotto del limite di rilevabilità (LOD) non vengono considerati nella valutazione, si verifica una distorsione verso valori più elevati. Ciò significa che le aree con concentrazioni particolarmente basse nel suolo, e quindi con potenziali deficit, non possono essere rilevate in modo rappresentativo. Nella rappresentazione della distribuzione spaziale sulle carte questi valori al di sotto del LOD sono designati con la categoria «inferiore a ...». Se non diversamente indicato, per l'analisi statistica e per le interpolazioni è stato assegnato il valore di 0.5 LOD, analogamente al metodo utilizzato per l'Atlante geochimico dell'Inghilterra e del Galles (Rawlins *et al.*, 2012) e per l'Atlante geochimico dei suoli europei (Reimann *et al.*, 2014).

Metodo di esclusione di siti, campioni singoli, valori di misurazione

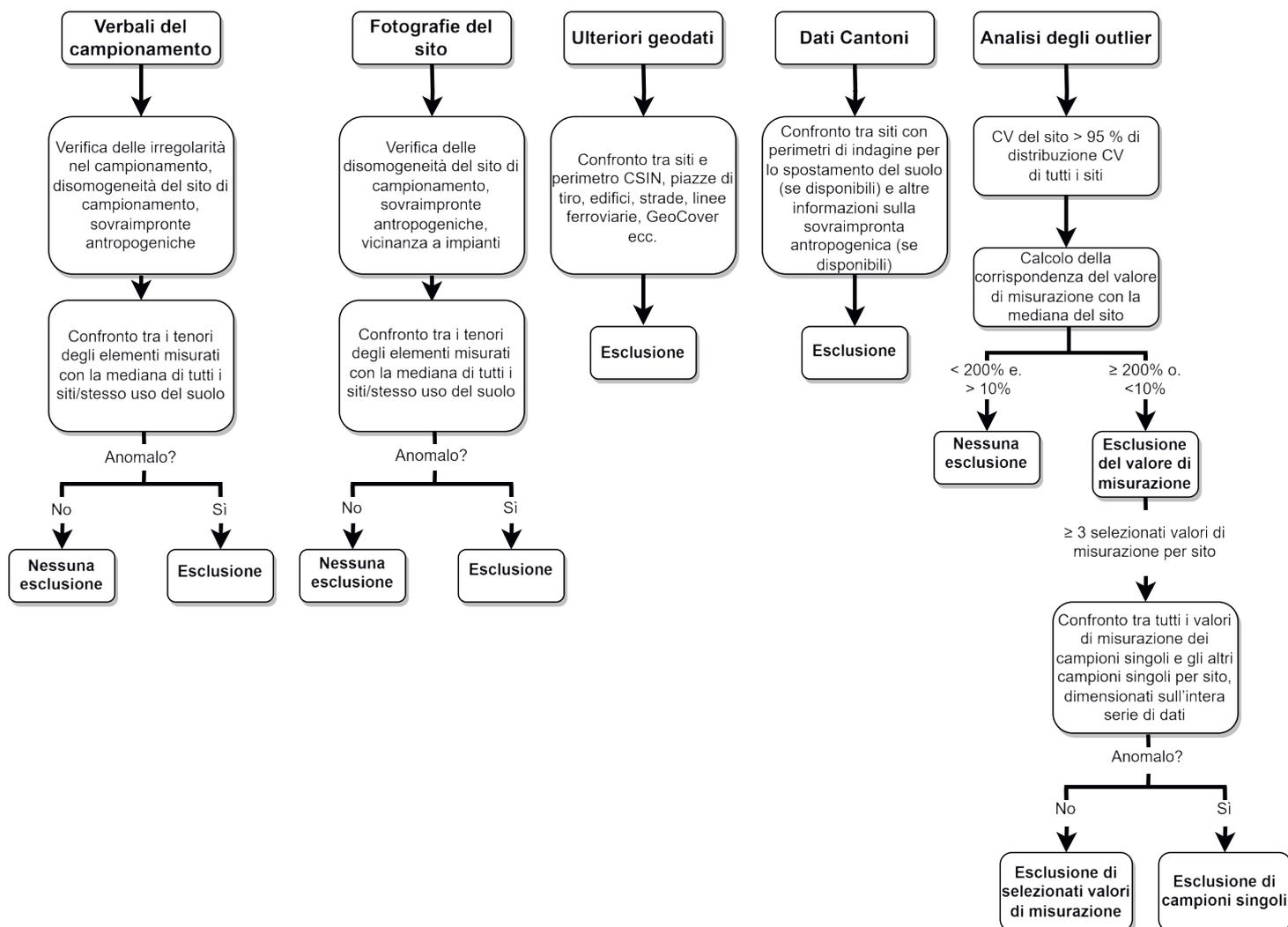


Figura 6 | Rappresentazione schematica del metodo di esclusione (CSIn: Catasto dei siti inquinati, CV: coefficiente di variazione).

3.3 Analisi univariata dei dati

Per l'analisi univariata dei dati è stata utilizzata la mediana come valore medio robusto per ogni sito.

I risultati dell'analisi univariata dei dati contengono, per ogni elemento o parametro del suolo, la mediana, la deviazione mediana assoluta (MAD) e i quantili 5 %, 25 %, 75 % e 95 % della distribuzione dei dati. Inoltre è indicato il valore TIF (Tukey Inner Fence), utilizzato per i dati geochimici del suolo come possibile limite per gli outlier (Jarva *et al.*, 2010; Reimann *et al.*, 2018; Tukey, 1977). Ciò consente di rilevare le anomalie e di studiare nel dettaglio le aree che presentano valori di concentrazione superiori al TIF. Il calcolo del TIF si basa esclusivamente su una distribuzione simmetrica dei dati, pertanto i valori di concentrazione sono stati precedentemente sottoposti a trasformazione logaritmica (log-trasformati; Reimann *et al.*, 2018):

$$TIF = \text{quantile } 75\% + 1,5 \times IQR$$

dove l'IQR (Interquartile Range) corrisponde all'intervallo interquartile, ossia all'intervallo di concentrazione tra il quantile del 25 % e quello del 75 %. I risultati della statistica descrittiva sono riassunti in forma tabellare.

Per ogni elemento la distribuzione di concentrazione è stata rappresentata sulla base di quattro diagrammi per ottenere ulteriori informazioni, per esempio sui valori di concentrazione che ricorrono con maggiore frequenza oppure sull'approssimazione dei valori di misurazione log-trasformati a una distribuzione normale. I quattro diagrammi comprendono:

- A) Boxplot, n = numero totale dei siti, n f. s. = siti che si collocano al di fuori della scala o dei baffi. I punti verdi sono stati distribuiti casualmente sull'asse x per semplificare la rappresentazione. I baffi superiori e inferiori corrispondono a 1.5 volte lo scarto interquartile. Il box comprende dal 25 % al 75 % dei dati. La mediana è evidenziata con la linea centrale del box. Il quadrato arancione indica la media aritmetica dei dati.
- B) Istogramma con il numero dei siti per ogni intervallo. Il numero degli intervalli corrisponde alla radice quadrata del numero totale dei siti. I dati sono stati log-trasformati per una migliore rappresentazione. La mediana è indicata con una linea blu e la media aritmetica con una linea arancione.
- C) Grafico quantile-quantile dei dati log-trasformati confrontati con i quantili della distribuzione normale (asse delle x). La linea nera tratteggiata rappresenta la distribuzione normale teorica.
- D) Funzione di distribuzione empirica e funzione della frequenza cumulata dei dati log-trasformati.

La scelta di questi grafici per rappresentare le distribuzioni delle concentrazioni dei dati geochimici dei suoli si basa sull'Atlante geochimico dei suoli europei. Per ulteriori informazioni si invita a consultare Reimann *et al.* (2011) e Reimann *et al.* (2014).

Poiché è interessante conoscere la distribuzione spaziale dei valori di concentrazione, oltre ai grafici è stata predisposta, per ciascun elemento, una carta con i dati puntuali. Per evidenziare gli intervalli con valori di concentrazione estremamente bassi ed estremamente elevati, nelle carte le concentrazioni sono state classificate in modo uniforme con i dati puntuali secondo la distribuzione dei dati.

- <LOD, con designazione dei LOD
- LOD–5 %
- 5 %–10 %
- 10 %–25 %
- 25 %–50 %
- 50 %–75 %
- 75 %–90 %
- 90 %–95 %
- 95 %–100 %

Nelle carte con i dati puntuali sono indicati i rispettivi intervalli di concentrazione per questi quantili. La colorazione delle nove classi è uguale per tutti gli elementi. Le carte con i dati puntuali rappresentano le mediane. Il rilievo proviene dal modello altimetrico digitale della Svizzera MDT25 (Ufficio federale di topografia swisstopo, Wabern).

Le carte con i dati puntuali sono state create con ArcGIS Pro, versione 2.8.3 (© ESRI Inc.). L'analisi univariata e multivariata dei dati nonché l'elaborazione dei grafici sono state effettuate in R, versione 4.1.3 (R Core Team, 2022) mediante RStudio, versione 2022.2.1.461 (RStudio Team, 2022). Le figure sono state create con il pacchetto *ggplot2*, versione 3.3.5 (Wickham, 2016).

3.4 Analisi multivariata dei dati

Nell'analisi multivariata dei dati, le concentrazioni degli elementi sono state correlate con altri parametri che rappresentano determinati fattori e processi. Questa analisi dei dati consente di acquisire informazioni su possibili relazioni tra gli elementi e possibili fattori d'influenza delle concentrazioni. L'attenzione si concentra sulla possibile influenza della litologia, dell'uso del suolo, dei processi pedologici e delle immissioni atmosferiche diffuse. I dati di deposizione modellizzati rappresentano una possibile fonte di deposizione atmosferica. La temperatura e le precipitazioni possono rappresentare sia processi di erosione sia effetti indiretti della vegetazione. I tenori di TOC e TN sono rappresentativi della sostanza organica del suolo (assorbimento e/o incorporazione biochimica). Le concentrazioni degli elementi principali ferro, alluminio, potassio, sodio e magnesio sono rappresentative per la mineralogia e/o i processi di assorbimento secondari sugli ossidi. Possibili processi di assorbimento vengono rappresentati anche dal tenore di argilla. Tuttavia, l'obiettivo dell'Atlante geochimico dei suoli non è individuare fonti specifiche delle concentrazioni di elementi nel suolo, ma fornire una panoramica della distribuzione degli elementi nel soprassuolo della Svizzera.

Per ogni elemento, sono state confrontate le concentrazioni tra gli usi del suolo rilevati nel programma MBD-Z9 e i 25 gruppi principali litologici-petrografici della carta semplificata delle materie prime minerali superficiali della Svizzera utilizzando boxplot e un test di significatività.

3.4.1 Test di significatività

Per valutare se esistono differenze significative tra le concentrazioni degli elementi e gli usi del suolo o i principali gruppi litologici è stato eseguito il test Wilcoxon Rank Sum (aggiustamento del valore p secondo Benjamini e Hochberg, 1995). Questo test consente di ridurre l'influenza dei valori estremi sul risultato, poiché non vengono confrontati valori assoluti, ma il rispettivo rango nella distribuzione dei dati dei valori di concentrazione (Reimann *et al.*, 2011). Inoltre, il numero dei siti per singolo gruppo è stato incluso nell'analisi dei dati al fine di ponderare maggiormente i gruppi con un numero elevato di siti rispetto a quelli con pochi siti. La significatività è stata rappresentata mediante lettere, dove lettere identiche indicano che tra questi gruppi non esistono differenze statisticamente significative. Le lettere stesse non costituiscono una gerarchia o un ordine dei dati.

I test di significatività sono stati eseguiti utilizzando, tra gli altri, i pacchetti R *multcompView*, versione 0.1-8 (Graves *et al.*, 2019), *robustbase*, versione 0.92-7 (Mächler *et al.*, 2016) e *MASS*, versione 7.3-45 (Venables & Ripley, 2002).

3.4.2 Correlazioni

Per valutare le correlazioni tra le concentrazioni di elementi e i parametri pedologici nonché una selezione di geodati aggiuntivi, è stato calcolato il coefficiente di correlazione per ranghi R^2 secondo Spearman. Dal momento che le concentrazioni di elementi e i parametri pedologici presentano distribuzioni diverse le quali non seguono una perfetta distribuzione normale, l'osservazione del rango è preferibile al confronto del valore assoluto di due variabili. Per il calcolo del livello di significatività delle correlazioni è stato utilizzato il pacchetto R *psych*, versione 2.2.5 (Revelle, 2022).

3.4.3 Analisi fattoriale

Così come per l'analisi dei componenti principali (Principal Component Analysis, PCA) l'obiettivo dell'analisi fattoriale è la riduzione della dimensionalità, ossia l'estrazione da una serie di dati di quei componenti che contribuiscono principalmente alla variabilità (Reimann *et al.*, 2011). Per la valutazione dei dati geochimici, Reimann *et al.* (2011) raccomandano di ricorrere all'analisi fattoriale poiché questo metodo consente di escludere una parte della variabilità, che per alcune variabili è specifica, dalla variabilità totale, rendendo così meglio interpretabile la variabilità complessiva della serie dei dati. Reimann *et al.* (2011) consigliano inoltre una rotazione Varimax secondo Kaiser (1958) per separare meglio i possibili processi principali geochimici. L'influenza degli outlier sui risultati è stata ridotta scalando le concentrazioni log-trasformate con il determinante minimo di covarianza (MCD) della matrice di covarianza robusta. Poiché, a differenza della PCA, il numero di fattori deve essere determinato all'inizio dell'analisi fattoriale, è stata precedentemente svolta una PCA. Ne è risultato che per 10 componenti è spiegato più del 70% della varianza della serie totale di dati. L'analisi fattoriale è stata infine svolta con il pacchetto *R stats*, versione 4.1.3 (R Core Team, 2022), basato sul metodo della massima verosimiglianza. Per l'interpretazione sono stati creati grafici con i carichi fattoriali (loadings) delle singole variabili. Il carico fattoriale rappresenta quanto una variabile è associata a un fattore. Così come per le correlazioni bivariate, anche nell'analisi fattoriale le forti correlazioni spaziali tra le variabili possono mascherare correlazioni dovute ai processi geochimici, pertanto non è stato possibile desumerne una causalità (Reimann *et al.*, 2011).

3.5 Interpolazioni spaziali

I metodi di interpolazione geostatistica sono utilizzati per calcolare i dati relativi all'area a partire dai dati puntuali. Da queste cosiddette «Surface Maps» è possibile rappresentare visivamente regioni con diversi intervalli di concentrazione. Tali interpolazioni comportano sempre incertezze, si perde la variabilità locale e i valori estremi sono appiattiti (Reimann *et al.*, 2011), di conseguenza non possono essere ricavate informazioni precise sulle singole parcelle di terreno.

Il campionamento e il metodo di analisi nonché la valutazione dei dati dell'Atlante geochimico dei suoli svizzeri hanno come riferimento l'Atlante geochimico dei suoli europei (Reimann *et al.*, 2014). Così come nell'Atlante geochimico dei suoli europei, l'interpolazione dei dati di concentrazione è stata effettuata con il metodo Kriging ordinario. Un vantaggio di questo metodo consiste nel fatto che per ogni punto sul quale deve essere interpolato un valore di concentrazione, non solo viene calcolato un valore di stima statisticamente ottimizzato, ma viene quantificata anche la qualità della stima specificando l'incertezza (Cressie, 1993; Reimann *et al.*, 2011). L'interpolazione con il metodo Kriging si basa sull'ipotesi che le concentrazioni di siti vicini sono più simili delle concentrazioni di siti maggiormente distanti. Nella teoria questa deviazione cambia di poco a partire da una certa distanza. L'interpolazione Kriging si basa sul semivariogramma, che quantifica il grado di variabilità dei siti (varianza) in funzione della distanza.

La modellizzazione finale dei semivariogrammi è stata effettuata secondo Malone *et al.* (2017) in R con i pacchetti *R sp*, versione 1.5-1 (Bivand *et al.*, 2013; Pebesma & Bivand, 2005) e *geostat*, versione 2.1-0 (Gräler *et al.*, 2016; Pebesma, 2004). Per evitare il più possibile una distorsione spaziale, come base di dati si è fatto ricorso ai siti MBD, NABO e GEMAS (livello dei campioni singoli). Le coppie di punti sono state suddivise in intervalli di distanza di 2 km per la creazione dei semivariogrammi finali. La distanza massima, alla quale si ipotizza che la varianza delle concentrazioni non aumenta più in misura notevole, è stata stabilita tra 30 km (Co) e 150 km (Na) basandosi sui semivariogrammi precedentemente creati. È stata applicata la stima robusta del variogramma secondo Cressie (1993). Le concentrazioni degli elementi sono state precedentemente log-trasformate (logaritmo naturale). Il modello ottimizzato è servito come base per l'interpolazione Kriging, effettuata per i punti centrali di una griglia di 1 km × 1 km. Dal momento che i dati log-trasformati seguono una distribuzione normale, le concentrazioni logaritmate e le varianze sono state sottoposte a trasformazione inversa secondo Laurent (1963).

Per visualizzare e delimitare meglio le regioni con concentrazioni elevate e basse, le concentrazioni interpolate sono state suddivise, analogamente ai dati puntuali, in otto intervalli di concentrazione secondo i quantili di ordine 5%, 10%, 25%, 50%, 75%, 90% e 95%. Poiché nelle interpolazioni Kriging i valori estremi sono appiattiti, sono di volta in volta indicati gli intervalli di concentrazione della classe più bassa e di quella più alta per i valori minimi e massimi.

Inoltre il coefficiente di variazione è indicato in percentuale come misura di dispersione relativa delle concentrazioni interpolate. Per la visualizzazione, i coefficienti di variazione per ogni cella di griglia sono stati suddivisi in cinque classi secondo l'algoritmo Jenks Natural Breaks (De Smith *et al.*, 2018).

Le interpolazioni sono state validate con il metodo leave-one-out, con cui un dato puntuale viene sempre escluso dall'interpolazione e infine viene calcolato l'errore rispetto al valore interpolato (Lado *et al.*, 2008; Pebesma & Bivand, 2005). In conformità al capitolo 2.3.4, per gli elementi cadmio, cobalto, rame e piombo, i siti con i valori di concentrazione misurati e convertiti secondo l'O suolo sono stati confrontati con i valori interpolati. I risultati della validazione sono riportati in allegato.

Oltre al metodo Kriging ordinario, le concentrazioni degli elementi sono state determinate considerando i gruppi principali litologici-petrografici (cap. 2.5), i parametri di altitudine, la pendenza e l'esposizione del modello altimetrico digitale (cap. 2.5) nonché i valori del carbonio organico totale e del pH modellizzati da Descombes *et al.* (2020) per la Svizzera mediante il metodo Kriging universale.

Così come esposto in Lado *et al.* (2008), il metodo Kriging universale non ha prodotto un sostanziale miglioramento nella previsione delle concentrazioni degli elementi rispetto al metodo Kriging ordinario. I risultati dell'interpolazione secondo il metodo Kriging universale e il confronto con il metodo Kriging ordinario per gli elementi cadmio, cobalto, rame e piombo sono riportati in allegato.

4 Tenore degli elementi nel soprassuolo svizzero

Le statistiche descrittive della serie di dati consolidati sono riportate nella tabella 2. I risultati relativi a ogni singolo elemento sono sintetizzati nei capitoli 4.1–4.20 seguendo l'ordine alfabetico. Le concentrazioni degli elementi misurate nel soprassuolo svizzero seguono una distribuzione log-normale multimodale asimmetrica a destra, tipica dei dati geochimici (cap. 4.1–4.20). Questa distribuzione è la somma di una molteplicità di distribuzioni sottostanti che riproducono un'ampia varietà di processi nel suolo (Reimann *et al.*, 2011).

Ove disponibili e utili, i tenori tipici di elementi delle rocce che formano i suoli in Svizzera sono stati riportati sulla base della pubblicazione di Tuchschnid (1995). Questo confronto serve anche a classificare gli intervalli di concentrazione misurati, ma non a correlare direttamente le concentrazioni nelle rocce madri con quelle nel soprassuolo.

Le concentrazioni misurate sono state inoltre confrontate, se esistenti, con i valori di tolleranza di Eikmann & Kloke (1993), anch'essi riferiti alle digestioni in acqua regia. Per queste concentrazioni non si attendono effetti negativi né a breve né a lungo termine sulla «normale» qualità della vita (Eikmann & Kloke, 1993). Per i valori al di sopra dei valori di tolleranza si raccomanda un utilizzo del suolo limitato, ma specifico per il sito e il bene da proteggere (Herklotz *et al.*, 1996). Questi valori orientativi sono riferiti all'uso e al bene da proteggere, vale a dire che i valori di tolleranza si distinguono per i parchi giochi, i giardini domestici e gli orti, i campi sportivi e di calcio, i parchi e le strutture ricreative, le aree industriali e commerciali, le aree agricole con coltivazioni di frutta e verdura e gli ecosistemi non agricoli. L'uso non è stato differenziato nell'Atlante geochimico, pertanto le concentrazioni misurate sono state confrontate con i valori di tolleranza definiti per i terreni agricoli. I valori qui menzionati non sono vincolanti per la Svizzera ma servono solo a inquadrare le concentrazioni misurate. Il confronto con i valori limite previsti nell'O suolo non è opportuno poiché una conversione avrebbe senso unicamente per pochissimi elementi (Stanisic *et al.*, 2021). I valori orientativi secondo Eikmann & Kloke (1993) e il loro confronto con i valori limite dell'O suolo sono riportati nell'allegato 8 del manuale UFAP «Suoli inquinati – Valutazione del pericolo e misure di protezione» (Mailänder & Hämmann, 2005).

La descrizione degli elementi nei capitoli 4.1–4.20 è articolata secondo diverse tematiche: in primo luogo viene trattata la presenza geologica degli elementi nella crosta terrestre, seguita da una discussione sul loro utilizzo tecnico e le possibili fonti antropogeniche. Poiché l'accumulo di elementi nei suoli non dipende soltanto dalle fonti, ma anche da vari processi del suolo che ne consentono la mobilizzazione e l'immobilizzazione, nella sezione seguente sono descritti i principali tipi di legami dei singoli elementi e il loro comportamento nel suolo. In un'altra sezione è trattata la distribuzione spaziale degli elementi nel soprassuolo svizzero e sono confrontate le concentrazioni tra diversi usi del suolo della serie di dati MBD. Nell'ultima sezione, le concentrazioni misurate vengono contestualizzate rispetto ai valori orientativi e ai valori limite esistenti.

Tabella 2 | Mediane, quantili, massimo, minimo, deviazioni mediane assolute (MAD) e valori TIF (Tukey Inner Fence) delle concentrazioni di elementi misurate nella terra fine (<2 mm) del soprassuolo (0–20 cm). Sono elencati i risultati della serie di dati consolidata composta dai siti dei programmi MBD, NABO e GEMAS. La colonna n elenca il numero di siti che sono confluiti nella valutazione. La mediana e il numero di siti n della serie di dati UB sono elencati separatamente. Per ogni sito, nella valutazione dei dati è considerata la mediana di tutti i campioni singoli. Per i valori misurati al di sotto del limite di rilevabilità (LOD) è stato assegnato il valore di 0.5 LOD (cap. 3.2). Questi valori sono contrassegnati con *.

	Unità	MBD, NABO, GEMAS													UB	
		n	Mediana	5%	10%	25%	75%	90%	95%	Min	Max	MAD	TIF	n ≥ TIF	n	Mediana
As	mg/kg	1201	7.9	2.7	3.6	5.5	12.1	21.9	35.2	0.6	317.4	4.4	40.0	48	275	40.0
Ca	g/kg	1201	4.2	0.7	1.0	2.0	14.0	67.9	100.9	0.2	247.0	4.4	259.3	0	222	33.0
Cd	mg/kg	1201	0.24	0.07	0.10	0.16	0.36	0.62	1.04	0.02	5.28	0.14	1.23	43	1510	0.24
Co	mg/kg	1201	8.6	2.6	3.9	6.4	11.8	14.9	17.9	0.4	134.2	3.8	29.6	14	2102	9.8
Cr	mg/kg	1201	30.3	9.8	13.8	22.9	40.1	52.1	62.8	2.5	1661.4	12.5	93.2	25	275	81.0
Cu	mg/kg	1201	18.1	5.8	7.7	11.9	25.7	35.0	40.8	1.7	371.1	9.9	81.2	5	3123	21.3
Fe	g/kg	1201	21.8	11.4	13.7	17.5	27.8	33.7	38.3	1.8	142.9	7.3	55.9	10	222	29.0
Hg	mg/kg	1201	0.066	0.027	0.033	0.046	0.097	0.140	0.180	0.003	2.830	0.035	0.302	13	275	0.050
Mg	g/kg	1201	4.2	1.4	2.0	3.1	6.2	9.7	14.8	0.2	191.0	2.1	17.2	49	222	5.3
Mn	mg/kg	1201	655	145	226	403	856	1139	1390	18	3609	337	2651	8	222	895
Mo	mg/kg	1201	0.81	0.39	0.47	0.61	1.16	1.78	2.51	0.08	260.99	0.36	3.08	42	275	0.50
Na	mg/kg	1201	80	40	50	65	115	160	195	20	3215	30	271	14	222	360
Ni	mg/kg	1201	27.3	6.2	10.2	19.1	37.5	49.8	63.9	1.1	1754.8	13.4	103.2	16	275	39.0
Pb	mg/kg	1201	24.2	13.1	15.0	18.7	30.6	41.3	52.4	1.9	800.8	8.6	63.8	28	3278	26.1
S	mg/kg	1201	350	129	160	232	500	700	900	65	4800	222	1582	9	10	390
Sb	mg/kg	1201	0.38	0.18	0.21	0.29	0.50	0.74	0.95	0.05	6.76	0.16	1.16	37	275	0.50
Tl	mg/kg	1201	0.15	0.07	0.09	0.11	0.21	0.31	0.38	0.01*	1.45	0.07	0.55	14	275	0.59
U	mg/kg	1201	0.7	0.3	0.4	0.5	1.0	1.6	2.0	0.1	63.6	0.3	2.8	25	270	1.3
V	mg/kg	1201	32	12	16	23	44	61	75	2	394	16	117	11	275	92
Zn	mg/kg	1201	64	27	35	48	83	106	128	5	398	25	187	9	275	93

4.1 Antimonio (Sb)

L'antimonio è un semimetallo non essenziale presente in natura nei minerali insieme a zolfo, oro, piombo e arsenico (Arai, 2010). Dalla combinazione con lo zolfo può derivare la stibnite (Sb_2S_3), il principale minerale dell'antimonio (Christie & Brathwaite, 2011). In Svizzera sono state documentate mineralizzazioni di antimonio nella valle del Reno anteriore e posteriore (GR), nella valle della Murg (SG) e nel Ticino meridionale nel Malcantone (FGS, 2023b; Jost et al., 2014), dove sul Monte Pellegrino un tempo veniva estratto l'antimonio. I siti dell'Atlante geochimico dei suoli, che possono essere associati al gruppo litologico-petrografico dei graniti/sieniti, presentano concentrazioni di antimonio notevolmente inferiori rispetto ad altri siti, attribuibili per esempio al gruppo delle dolomie o dei calcari (figura 8).

L'antimonio è un elemento presente in alcune leghe con il piombo, che aumenta ad esempio la durezza delle munizioni. Per questo motivo si trovano elevate concentrazioni di antimonio di origine antropogenica nel suolo, in particolare nei parapalle dei poligoni di tiro (Scheinost et al., 2006). L'antimonio è inoltre utilizzato nelle batterie, nelle tubature, nelle leghe per saldatura, nei semiconduttori, nei cavi, come catalizzatore nella polimerizzazione delle plastiche, nei ritardanti di fiamma per materie plastiche e abbigliamento nonché nei medicinali (Arai, 2010). Secondo Mathys et al. (2007), le maggiori emissioni di antimonio in Svizzera sono da attendersi nei poligoni di tiro e in modo diffuso lungo le strade a causa dell'abrasione delle pastiglie dei freni.

La solubilità e la mobilità dell'antimonio nel suolo sono fortemente correlate al valore del pH e alle condizioni redox (Arai, 2010). In condizioni di ossidazione, ossia in presenza di ossigeno, l'antimonio è relativamente immobile poiché Sb(III) e Sb(V) si legano a componenti del suolo come gli ossidi-idrossidi di ferro, i minerali argillosi e la sostanza organica (Arai, 2010).

Le concentrazioni di antimonio misurate nel soprassuolo svizzero seguono una distribuzione log-normale, unimodale, asimmetrica a destra (figura 7). Questa asimmetria a destra comporta che la media aritmetica si trova ben al di sopra della mediana (A), poiché è notevolmente influenzata dai valori estremi. Anche i quantili superiori si discostano fortemente dalla distribuzione normale (C).

Tenori di antimonio elevati nel soprassuolo sono più frequenti nel Ticino meridionale e nelle Alpi centro-orientali (figura 9). Complessivamente, 37 siti sono classificati come outlier geochimici secondo il metodo TIF. Al contrario, nell'Alto Vallese sono state misurate concentrazioni di antimonio particolarmente basse.

In base alle stime i 2 cm superiori dei suoli agricoli contengono in totale 28 t di antimonio (Mathys et al., 2007). Nei siti del programma MBD non sono state riscontrate differenze significative nelle concentrazioni di antimonio tra i diversi usi del suolo (figura 8).

Il comportamento biogeochimico dell'antimonio è affine a quello dell'arsenico (Arai, 2010), pertanto si presuppone talora una tossicità simile (Mathys et al., 2007). Lo stato di ossidazione Sb(III) è ritenuto più tossico e solubile di Sb(V) (Johnson et al., 2005; Jost et al., 2014). Il valore di tolleranza e di guardia dell'antimonio nelle digestioni in acqua regia nel suolo è di 2 mg/kg per i parchi giochi e i campi sportivi (Lühr et al., 1996). Il valore d'intervento per i campi sportivi (5 mg/kg) è superato in tre siti. Per le aree agricole con coltivazioni di frutta e verdura questo valore (25 mg/kg) è nettamente superiore al massimo misurato di 6.76 mg/kg.

Elemento	Simbolo	Numero atomico	Mediana	5 %	95 %
Antimonio	Sb	51	0.38 mg/kg	0.18 mg/kg	0.95 mg/kg

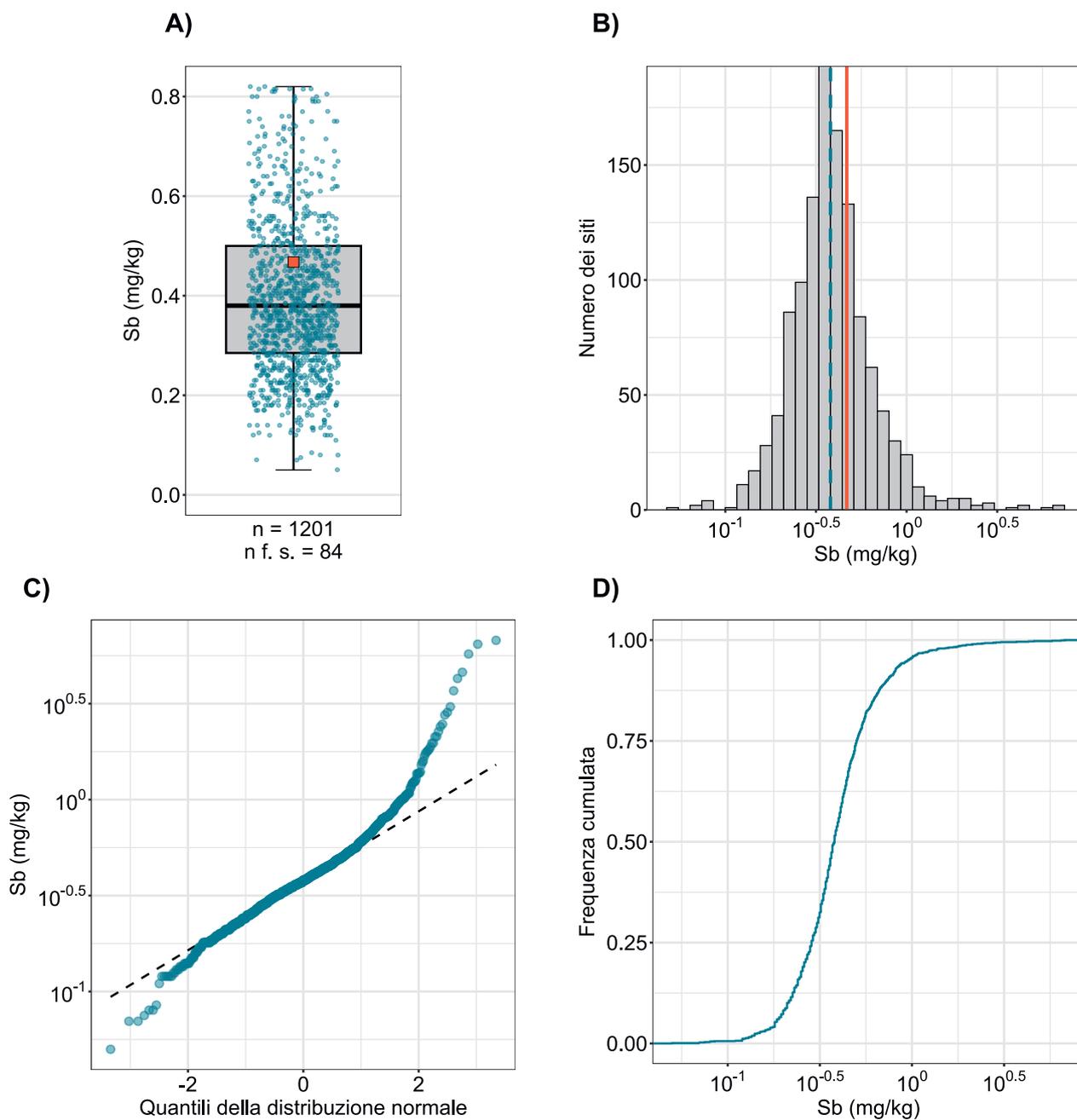


Figura 7 | Distribuzione delle concentrazioni di antimonio (mg/kg di terra fine). Per ogni sito è stata attribuita come valore la mediana dei campioni singoli. La serie di dati rappresentata comprende i siti dei programmi MBD, NABO e GEMAS. n = numero totale dei siti, $n \text{ f. s.}$ = siti che si collocano al di fuori della scala o dei baffi.

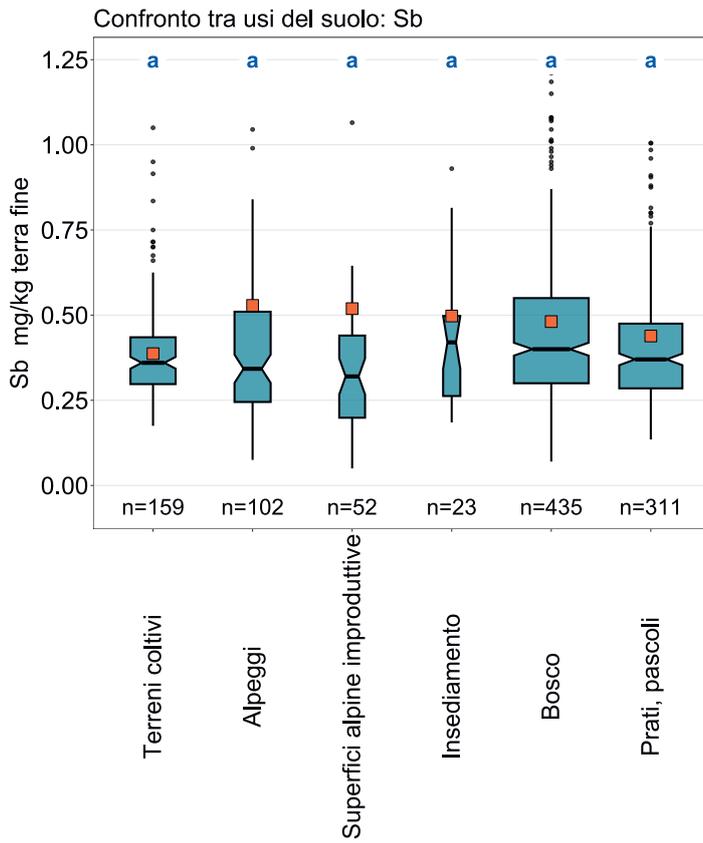
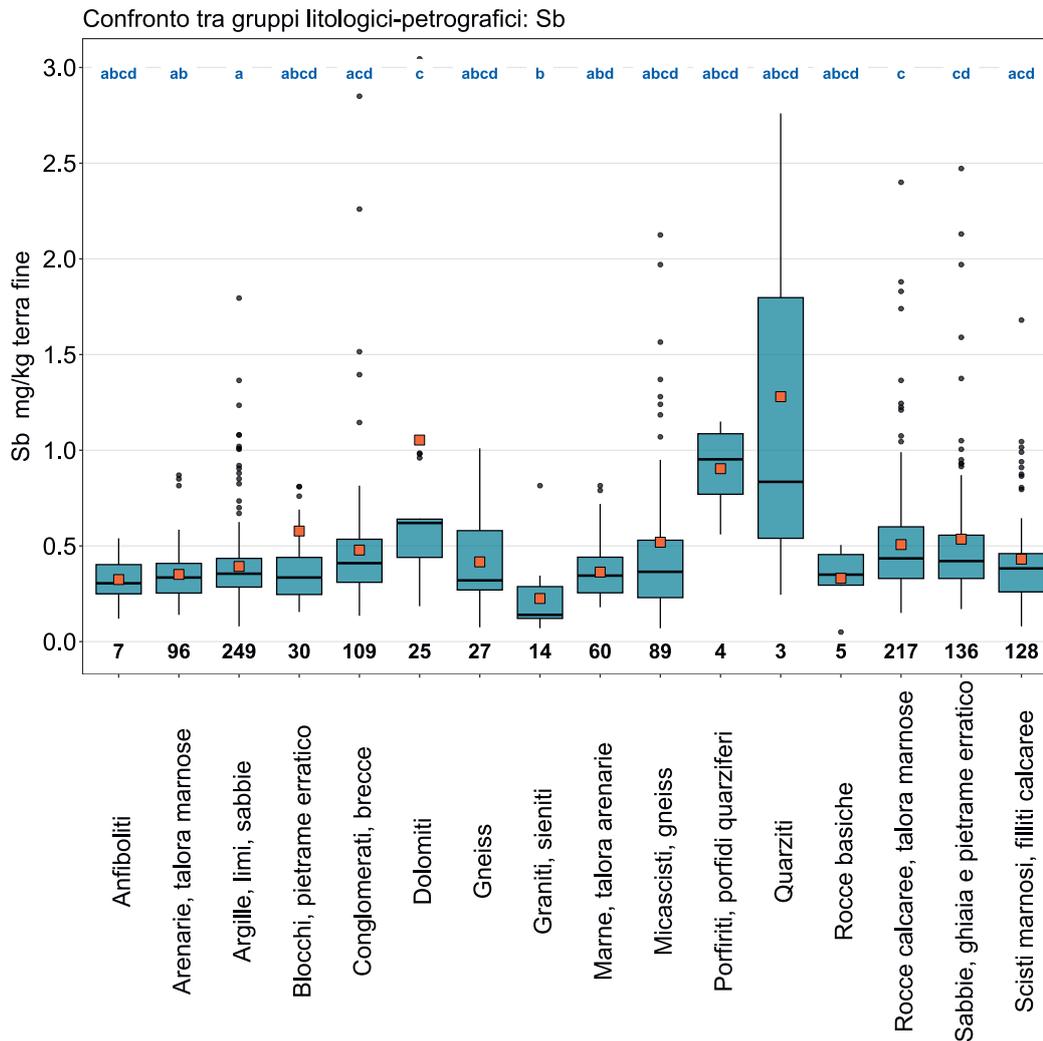


Figura 8 | Confronto delle concentrazioni di antimonio (mg/kg di terra fine) tra gli usi principali dei siti MBD rilevati nell'ambito del programma MBD-Z9 (in alto) e tra i gruppi litologici-petrografici della carta semplificata delle materie prime minerali superficiali della Svizzera (1:500000, swisstopo, in basso). Per ogni sito è stata utilizzata per l'analisi la mediana dei campioni singoli (serie di dati dei programmi MBD, NABO e GEMAS). Il numero dei siti per singolo gruppo è riportato sotto i riquadri. Lettere in blu: differenze significative tra i gruppi ($p < 0.001$) basandosi su un test Wilcoxon Rank Sum con aggiustamento del valore p secondo Benjamini e Hochberg. Non sono rappresentati tutti gli outlier. Quadrato arancione: media dei dati.



Sb (mg/kg)

- ≤ 0.02 (LOD)
- 0.02 - 0.18
- 0.18 - 0.21
- 0.21 - 0.29
- 0.29 - 0.38
- 0.38 - 0.50
- 0.50 - 0.74
- 0.74 - 0.95
- 0.95 - 6.76
- ≥ 1.16 (TIF)

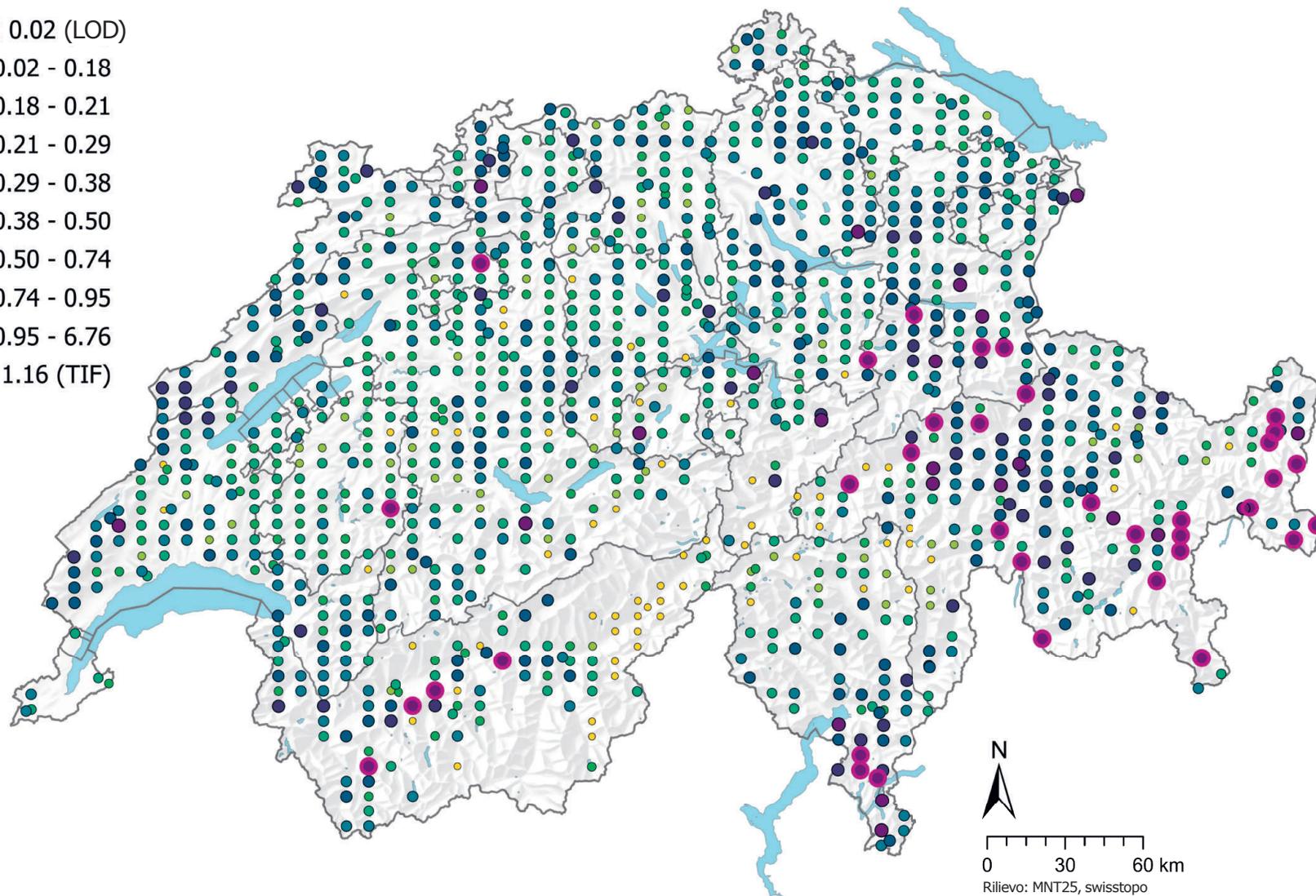
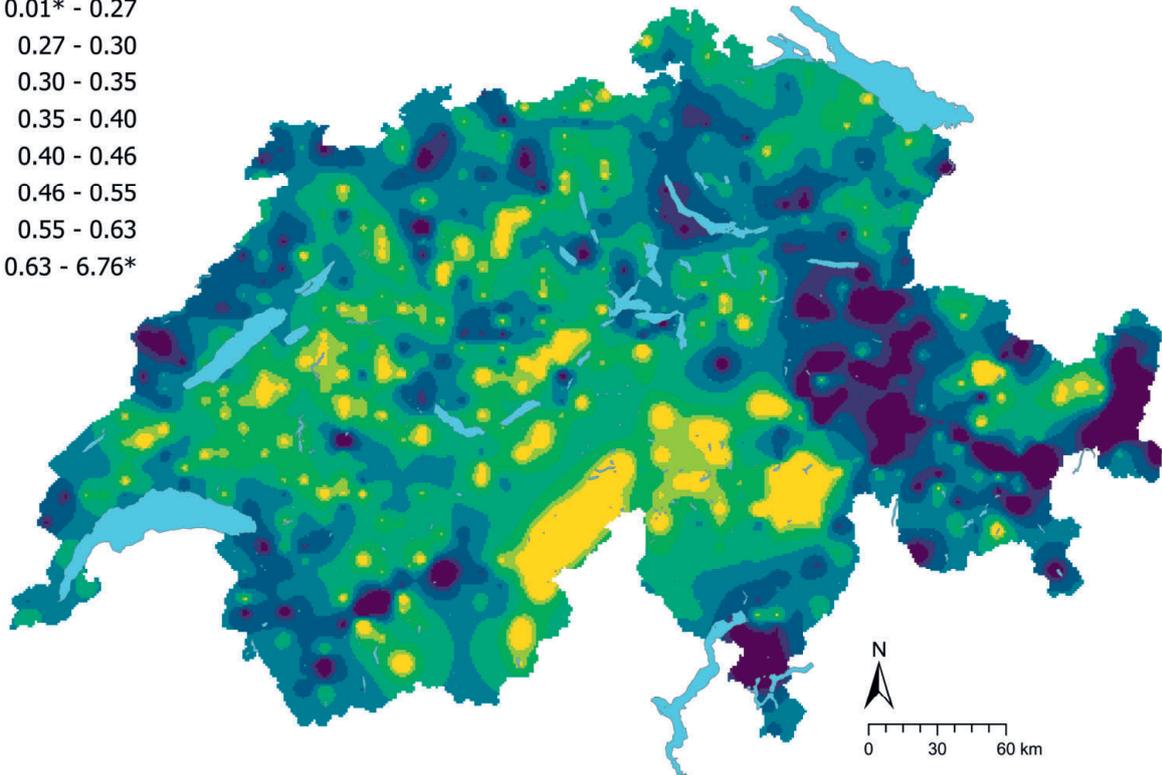
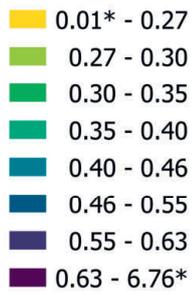


Figura 9 | Distribuzione spaziale delle concentrazioni di antimonio (mg/kg di terra fine) misurate nei siti dei programmi MBD, NABO e GEMAS. In caso di più campioni singoli per sito è stata rappresentata la mediana. Per i valori di misurazione al di sotto del limite di rilevabilità (LOD) è stato assegnato il valore di 0.5 LOD. Le classi corrispondono ai quantili di ordine 5%, 10%, 25%, 50%, 75%, 90% e 95%. TIF: Tukey Inner Fence, outlier secondo Reimann et al. (2018). LOD: limite di rilevabilità.

Sb (mg/kg)



Sb CV (%)

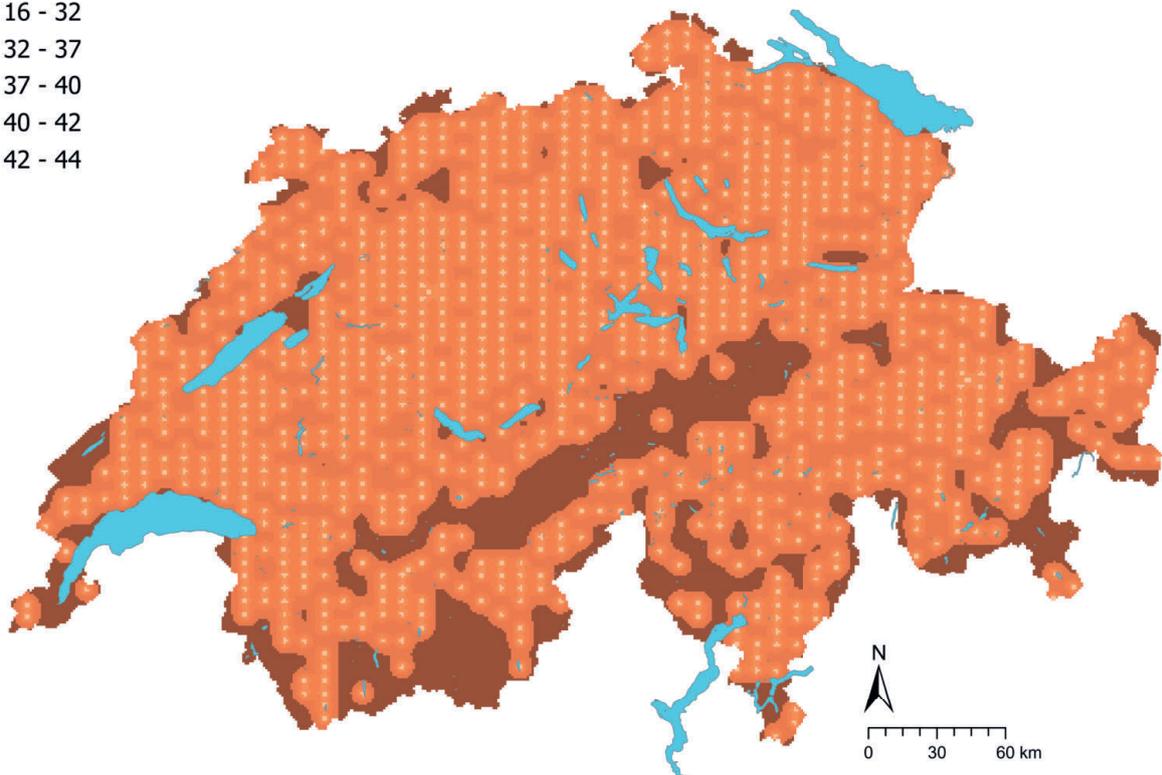
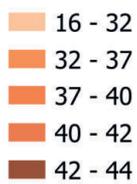


Figura 10 | Concentrazioni interpolate di antimonio (mg/kg di terra fine) misurate nei siti dei programmi MBD, NABO e GEMAS (in alto) e coefficiente di variazione (%) delle concentrazioni interpolate (in basso). Le concentrazioni sono state suddivise in otto classi secondo i quantili di ordine 5%, 10%, 25%, 50%, 75%, 90% e 95%. I coefficienti di variazione sono stati suddivisi in cinque classi secondo l'algoritmo Jenks Natural Breaks. L'interpolazione è stata effettuata con il metodo Kriging ordinario (griglia di 1 km × 1 km). Per le classi dei valori interpolati è stato indicato il valore minimo calcolato dal limite di rilevabilità e il valore massimo dei dati puntuali (*).

4.2 Arsenico (As)

L'arsenico è un semimetallo e, come l'antimonio, appartiene al gruppo 15 della tavola periodica. Il tenore medio di arsenico nella crosta terrestre è pari a 2–5 mg/kg (Tamaki & Frankenberger, 1992). Il principale minerale dell'arsenico è l'arsenopirite, la cui presenza in Svizzera è documentata soprattutto in Vallese, nei Grigioni e in Ticino (Pfeifer *et al.*, 2010). Concentrazioni elevate di arsenico sono inoltre presenti in rocce ricche di argilla, nei minerali di ferro sedimentario, nel carbone nonché nei depositi di torba e palustri (NEROS, 2019). Nell'arco giurassiano si riscontrano concentrazioni elevate di arsenico nei calcari ferruginosi e nelle argille (Pfeifer *et al.*, 2010). In alcuni punti queste elevate concentrazioni geogeniche potrebbero manifestarsi nel soprassuolo (figura 13).

Oltre all'erosione delle rocce contenenti arsenico e al dislocamento indotto da processi idrotermali (Pfeifer *et al.*, 2010), gli apporti antropici possono portare a un accumulo di arsenico nei suoli. Tra questi si annoverano i processi di fusione dei minerali contenenti arsenico, la combustione del carbonio e gli apporti agricoli dovuti all'uso di concimi, insetticidi, erbicidi, fungicidi, mangimi, conservanti per il legno e agenti per trattamenti antibatterici e sverminanti (Arai, 2010; Sheppard *et al.*, 2009).

Così come per l'antimonio, la mobilità dell'arsenico nei suoli è determinata in gran parte dalle condizioni redox prevalenti. Il grado di legame dell'arsenico nei suoli è influenzato dalla presenza di ossidi di ferro e di alluminio, di minerali argillosi e dal contenuto di calcio nel suolo (Arai, 2010). Inoltre, l'assorbimento dell'arsenico nei suoli dipende dal valore del pH; l'adsorbimento dell'ossianione arsenato sulle superfici di ossido, ad esempio l'ossido di ferro, diminuisce con l'aumentare del valore del pH (Amelung *et al.*, 2018c). Dalle analisi delle correlazioni non risulta alcun legame tra le concentrazioni di arsenico e il valore del pH, mentre è presente una debole correlazione con le concentrazioni di ferro (cap. 6.1). La menzionata affinità biogeochimica tra l'arsenico e l'antimonio si riflette anche nell'analisi fattoriale, nella quale questi due elementi sono vicini tra loro (cap. 6.2).

Le concentrazioni di arsenico misurate nel soprassuolo seguono una distribuzione log-normale, unimodale, asimmetrica a destra, tipica per gli elementi geochimici (figura 11). Per quanto riguarda la distribuzione spaziale, sono stati misurati frequenti valori elevati nella parte orientale dell'arco giurassiano e in Engadina. In queste regioni si trova anche la maggioranza dei 48 siti che presentano concentrazioni al di fuori del valore TIF e sono quindi considerati outlier. In Svizzera sono noti elevati arricchimenti di arsenico nel suolo in ex siti minerari, per esempio nella regione di Buus (BL) o nel Malcantone (TI) (AUE & Schmutz, 2016; NEROS, 2019). Queste regioni denotano concentrazioni elevate anche nella presente serie di dati. A sud delle Alpi e nell'Altopiano occidentale i tenori di arsenico nel soprassuolo sono bassi rispetto alle altre regioni (figura 13). Nelle superfici coltivate non sono state misurate concentrazioni elevate di arsenico rispetto ad altri usi del suolo. Nel soprassuolo di prati e pascoli le concentrazioni di arsenico sono notevolmente superiori a quelle del bosco (figura 12).

L'arsenico, soprattutto in forma inorganica, può essere tossico per gli esseri umani e gli animali, così come per le piante, anche in piccole quantità, tenendo presente che l'esposizione prolungata (tossicità cronica) è più rilevante della tossicità acuta (NEROS, 2019; Tamaki & Frankenberger, 1992). Secondo i valori di riferimento definiti da Eikmann *et al.* (1993) per le sostanze potenzialmente nocive, il valore di guardia dell'arsenico per i giardini e le superfici agricole utili si colloca a 40 mg/kg, analogamente al valore soglia TIF. Il valore d'intervento di 80 mg/kg, che è stato definito da Mailänder & Hämmann (2005) come equivalente del valore di risanamento secondo l'O suolo, è stato superato in 17 siti.

Elemento	Simbolo	Numero atomico	Mediana	5 %	95 %
Arsenico	As	33	7.9 mg/kg	2.7 mg/kg	35.2 mg/kg

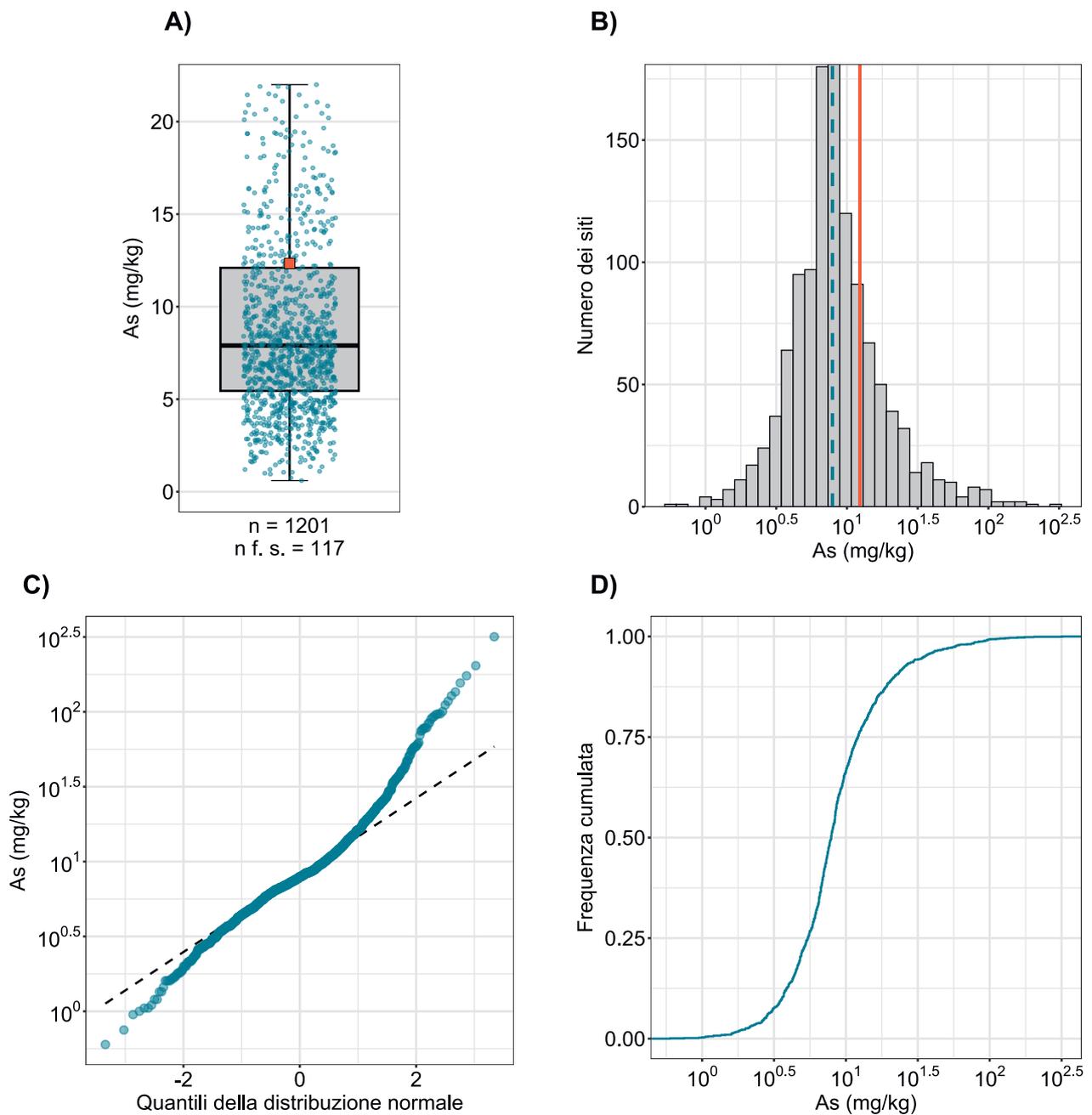


Figura 11 | Distribuzione delle concentrazioni di arsenico (mg/kg di terra fine). Per ogni sito è stata attribuita come valore la mediana dei campioni singoli. I valori misurati al di sotto del limite di rilevabilità non sono stati considerati. La serie di dati rappresentata comprende i siti dei programmi MBD, NABO e GEMAS. n = numero totale dei siti, n f. s. = siti che si collocano al di fuori della scala o dei baffi.

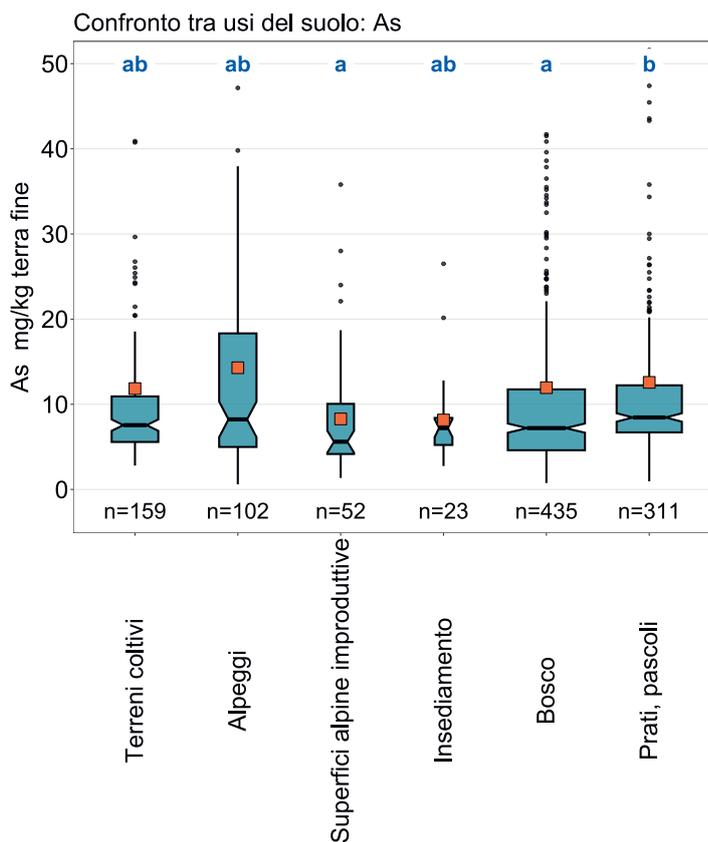
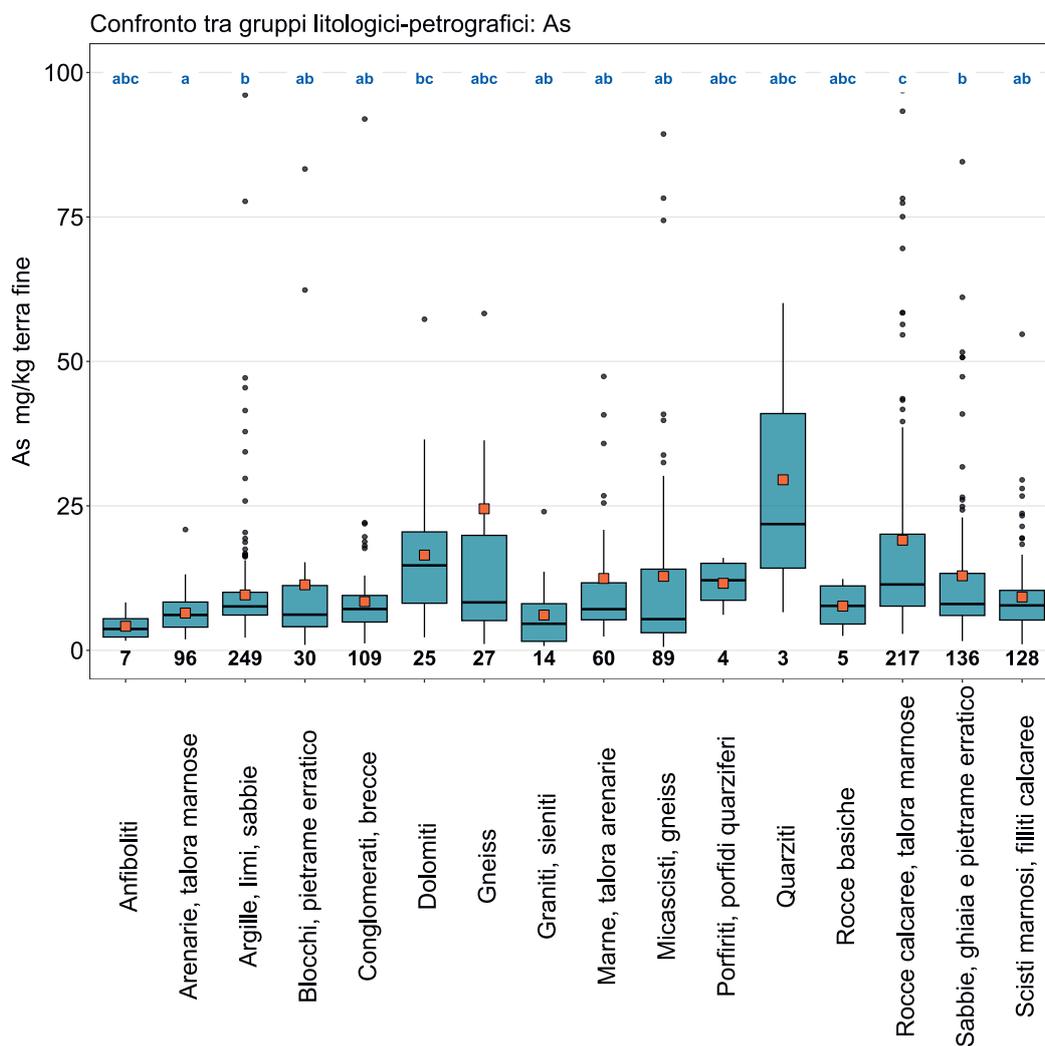


Figura 12 | Confronto delle concentrazioni di arsenico (mg/kg di terra fine) tra gli usi principali dei siti MBD rilevati nell'ambito del programma MBD-Z9 (in alto) e tra i gruppi litologici-petrografici della carta semplificata delle materie prime minerali superficiali della Svizzera (1:500000, swisstopo, in basso). Per ogni sito è stata utilizzata per l'analisi la mediana dei campioni singoli (serie di dati dei programmi MBD, NABO e GEMAS). Il numero dei siti per singolo gruppo è riportato sotto i riquadri. Lettere in blu: differenze significative tra i gruppi ($p < 0.001$) basandosi su un test Wilcoxon Rank Sum con aggiustamento del valore p secondo Benjamini e Hochberg. Non sono rappresentati tutti gli outlier. Quadrato arancione: media dei dati.



As (mg/kg)

- ≤ 0.1 (LOD)
- 0.1 - 2.7
- 2.7 - 3.6
- 3.6 - 5.5
- 5.5 - 7.9
- 7.9 - 12.1
- 12.1 - 21.9
- 21.9 - 35.2
- 35.2 - 317.4
- ≥ 40.0 (TIF)

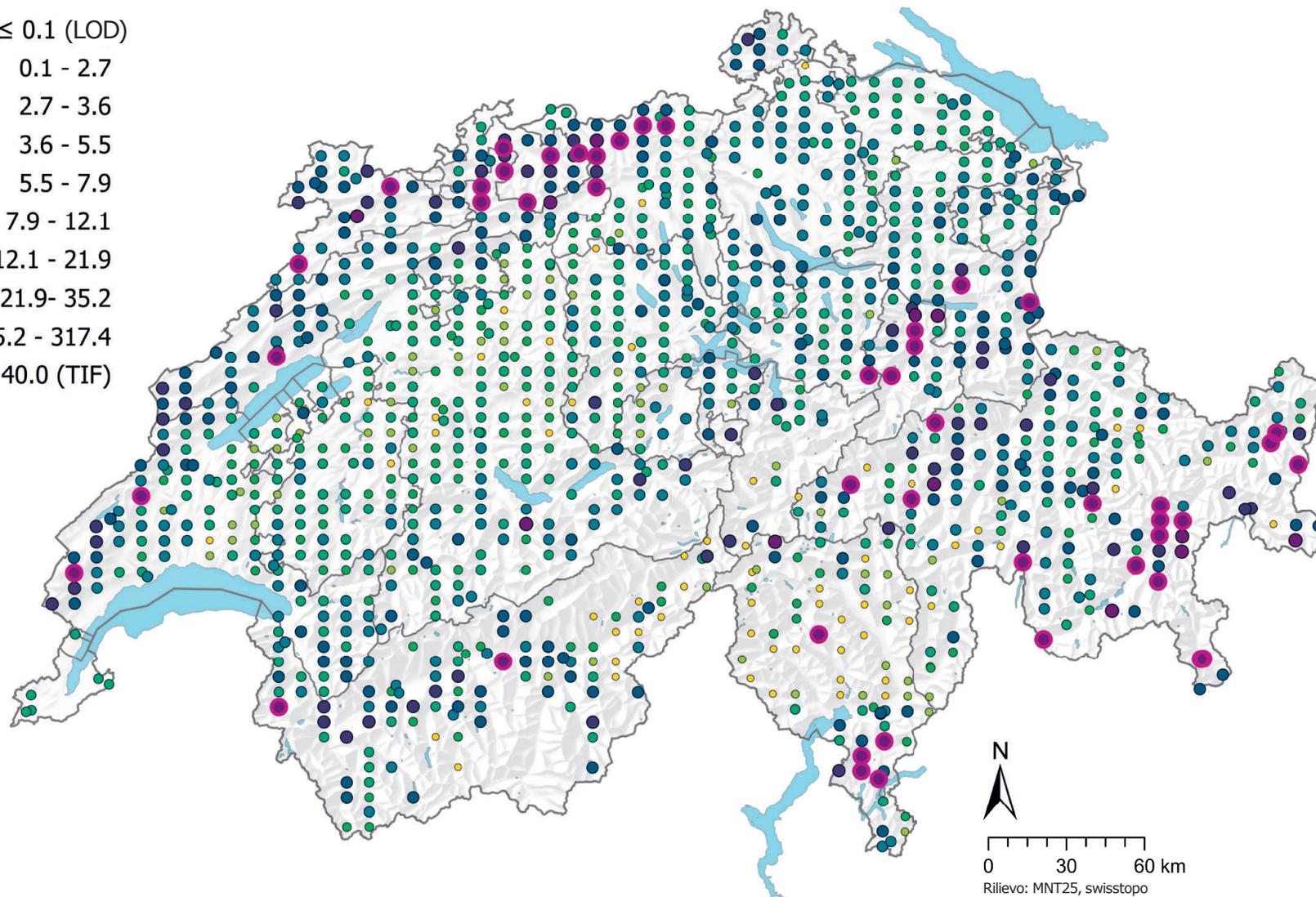
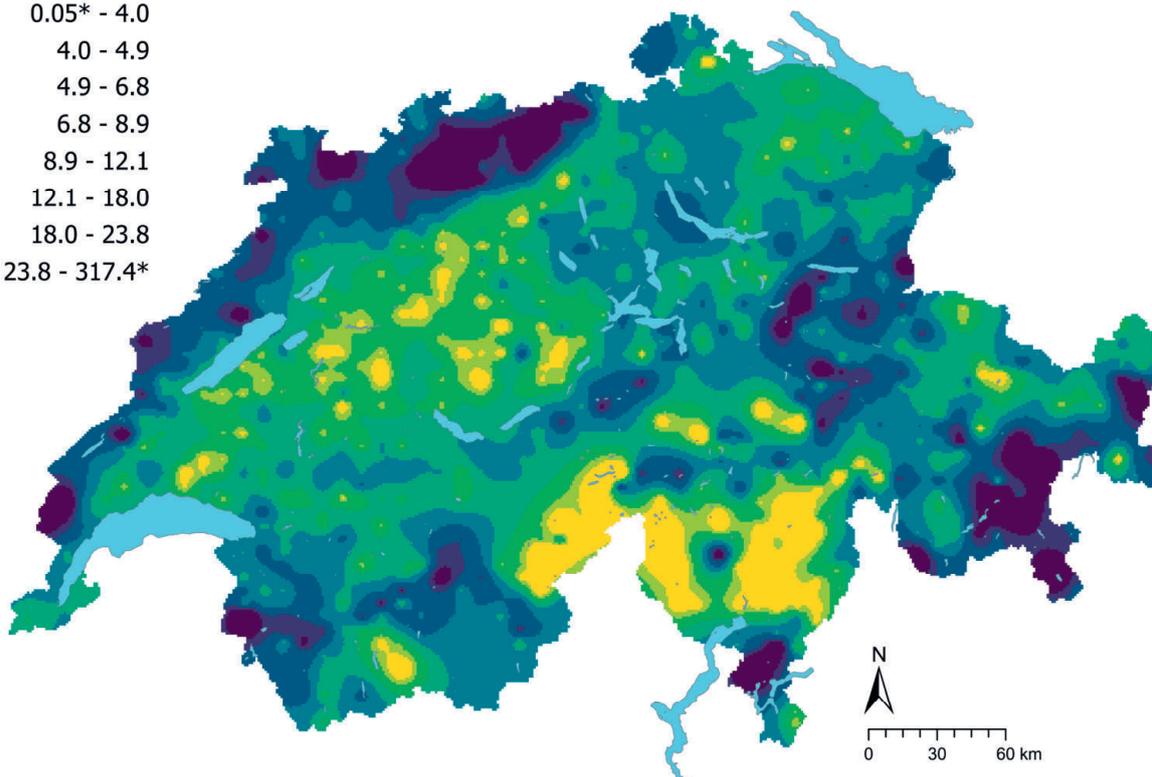
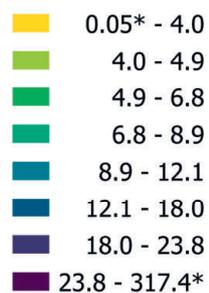


Figura 13 | Distribuzione spaziale delle concentrazioni di arsenico (mg/kg di terra fine) misurate nei siti dei programmi MBD, NABO e GEMAS. In caso di più campioni singoli per sito è stata rappresentata la mediana. Per i valori di misurazione al di sotto del limite di rilevabilità (LOD) è stato assegnato il valore di 0.5 LOD. Le classi corrispondono ai quantili di ordine 5%, 10%, 25%, 50%, 75%, 90% e 95%. TIF: Tukey Inner Fence, outlier secondo Reimann et al. (2018). LOD: limite di rilevabilità.

As (mg/kg)



As CV (%)

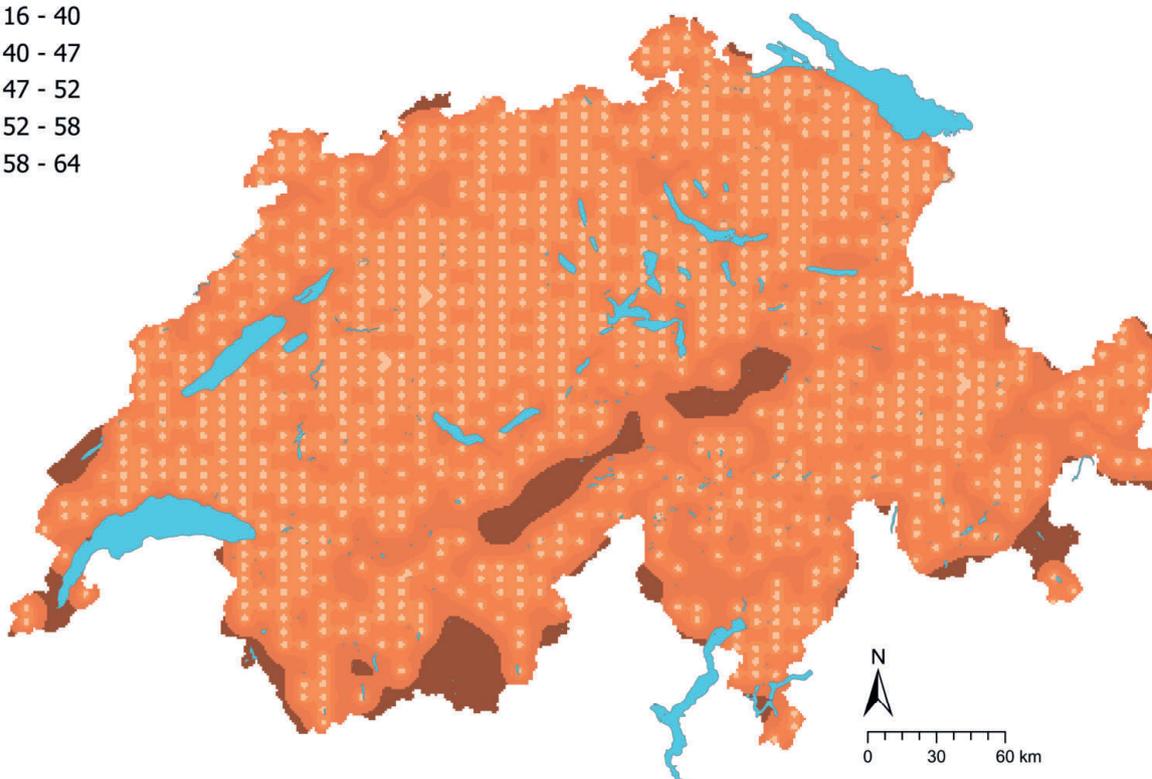
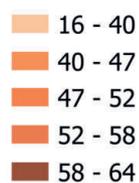


Figura 14 | Concentrazioni interpolate di arsenico (mg/kg di terra fine) misurate nei siti dei programmi MBD, NABO e GEMAS (in alto) e coefficiente di variazione (%) delle concentrazioni interpolate (in basso). Le concentrazioni sono state suddivise in otto classi secondo i quantili di ordine 5 %, 10 %, 25 %, 50 %, 75 %, 90 % e 95 %. I coefficienti di variazione sono stati suddivisi in cinque classi secondo l'algoritmo Jenks Natural Breaks. L'interpolazione è stata effettuata con il metodo Kriging ordinario (griglia di 1 km × 1 km). Per le classi dei valori interpolati è stato indicato il valore minimo calcolato dal limite di rilevabilità e il valore massimo dei dati puntuali (*).

4.3 Piombo (Pb)

Il piombo fa parte del gruppo 14 della tavola periodica ed è considerato un metallo pesante a causa della sua densità elevata. Il suo solfuro (PbS), noto anche come galena, è il principale minerale di piombo (Hough, 2010), tuttavia tracce dell'elemento si rinvencono anche in minerali come feldspati, miche e magnetiti (Reimann *et al.*, 2014). Si prevedono tenori elevati di piombo nelle rocce granitiche e nelle rocce sedimentarie con elevato contenuto di minerali argillosi, solfuri, e carbonio organico nonché arenarie ricche di feldspati e miche (Tuchschmid, 1995). Sebbene secondo Tuchschmid (1995) le rocce carbonatiche presentino basse concentrazioni di piombo, nei campioni prelevati dal soprassuolo, che vengono attribuiti al gruppo dei calcari, sono state misurate concentrazioni molto più elevate rispetto ad altri gruppi litologici-petrografici (figura 16). La mediana delle concentrazioni di piombo si colloca a 24 mg/kg (tabella 2), quindi al di sopra dei tenori tipici (50 % dei dati di misurazione, 6.8–22.9 mg/kg) misurati da Tuchschmid (1995) nelle varie facies geochimiche e litofacies delle rocce che formano i suoli in Svizzera.

Grazie al suo relativamente basso punto di fusione di 327.5 °C che ne agevola l'estrazione e la lavorazione, il piombo era già utilizzato oltre 5500 anni fa, inizialmente nelle tubature, come pigmento, e nella produzione del vetro, e oggi come componente delle batterie (Reimann *et al.*, 2014). Fino al divieto nel 2000, il piombo era impiegato come additivo della benzina, motivo per cui è considerato l'inquinante principale nei suoli lungo le strade (AGIR, 2020). I siti nell'immediata prossimità delle strade sono stati esclusi, negli altri siti non sono state rilevate correlazioni tra le concentrazioni di piombo e i parametri di approssimazione della deposizione atmosferica (cap. 6.1). Le concentrazioni di piombo sono debolmente correlate con quelle del cadmio e del mercurio (risp. $R^2 = 0.57$ e $R^2 = 0.59$), il che potrebbe indicare fonti simili. I siti nei quali sono state misurate concentrazioni di piombo al di sopra del valore TIF ricorrono spesso a sud delle Alpi e nella parte occidentale dell'arco giurassiano nonché in singoli siti sulle Alpi (figura 17). Il soprassuolo nell'Altopiano occidentale e in Vallese contiene concentrazioni relativamente basse di piombo.

I boschi, i prati e i pascoli presentano tenori di piombo molto più elevati che le aree coltivate (figura 16). Anche nell'Atlante geochimico dei suoli europei sono state misurate concentrazioni di piombo più elevate nelle superfici prative rispetto a quelle coltivate (mediana: risp. 18 mg/kg e 16 mg/kg), con la possibile giustificazione che i campioni prelevati nelle superfici prative hanno tenori superiori di carbonio organico totale TOC (Reimann *et al.*, 2014). I dati dell'Atlante geochimico dei suoli svizzeri presentano tuttavia solo una debole correlazione con il TOC ($R^2 = 0.47$, cap. 3.4.2). Nei siti della rete NABO è stata osservata, dal 1985 al 2009, una generale diminuzione delle concentrazioni di piombo in tutti gli usi del suolo analizzati (Gubler *et al.*, 2015). Gli autori la interpretano da un lato con un apporto ridotto attraverso l'aria grazie al divieto di usare il piombo nella benzina, dall'altro con un mescolamento degli strati del suolo e, quindi, una diluizione delle concentrazioni di piombo.

Il piombo rimane altamente tossico per gli esseri umani e gli organismi acquatici (Reimann *et al.*, 2014). Il valore di tolleranza definito da Eikmann *et al.* (1993) è di 500 mg/kg per le aree agricole. In un sito è stato rilevato un valore superiore. Solo una piccola parte della concentrazione totale di piombo è solitamente biodisponibile nel suolo, mentre gran parte non è in soluzione, ma in forma adsorbita o precipitata (Hough, 2010).

Elemento	Simbolo	Numero atomico	Mediana	5 %	95 %
Piombo	Pb	82	24.2 mg/kg	13.1 mg/kg	52.4 mg/kg

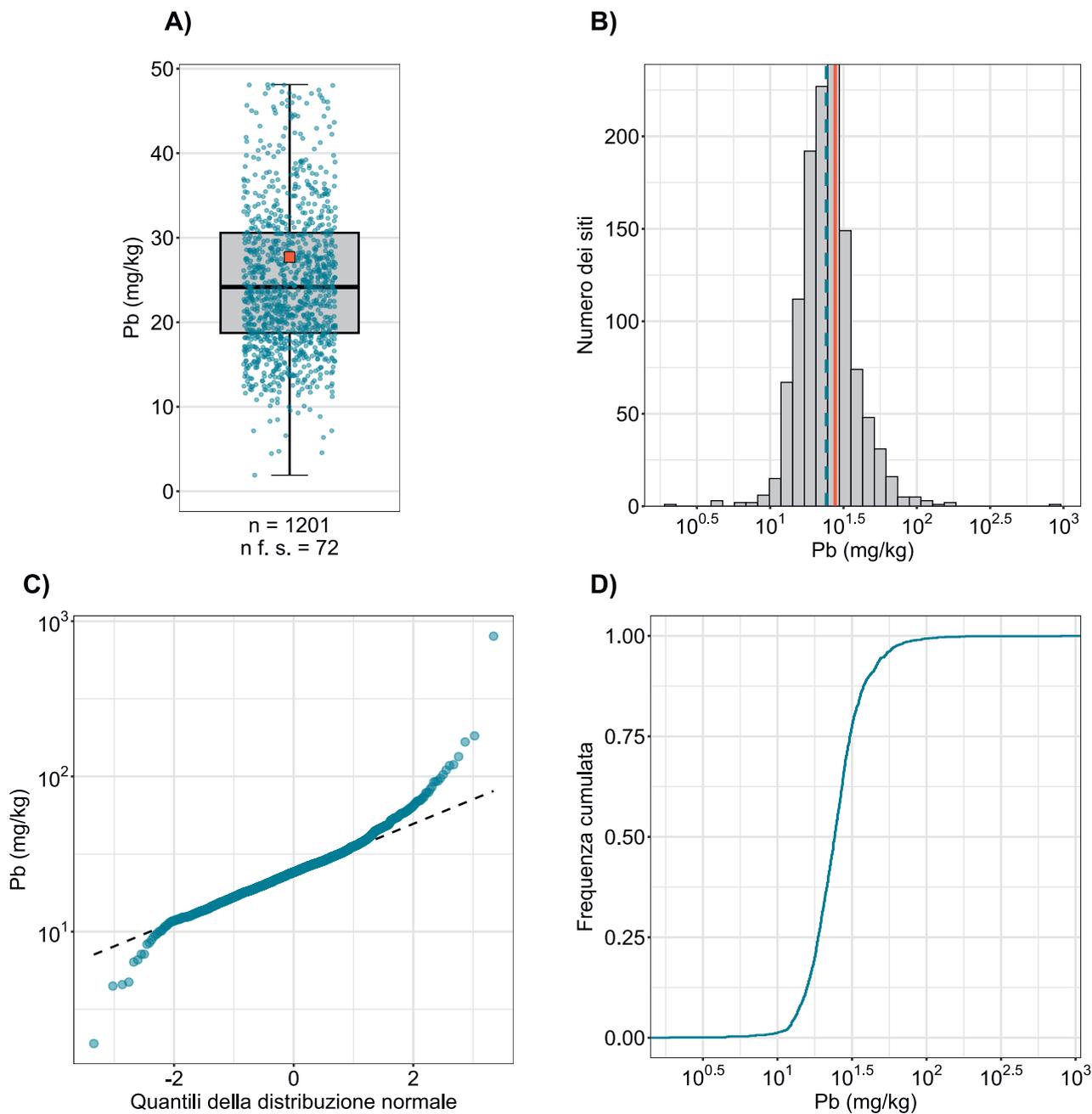


Figura 15 | Distribuzione delle concentrazioni di piombo (mg/kg di terra fine). Per ogni sito è stata attribuita come valore la mediana dei campioni singoli. La serie di dati rappresentata comprende i siti dei programmi MBD, NABO e GEMAS. n = numero totale dei siti, $n \text{ f. s.}$ = siti che si collocano al di fuori della scala o dei baffi.

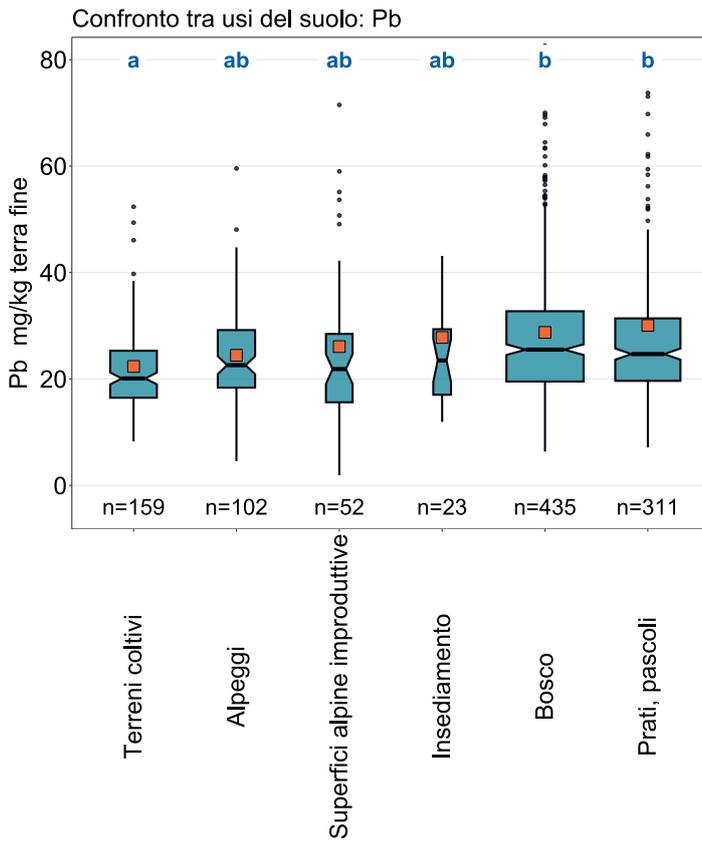
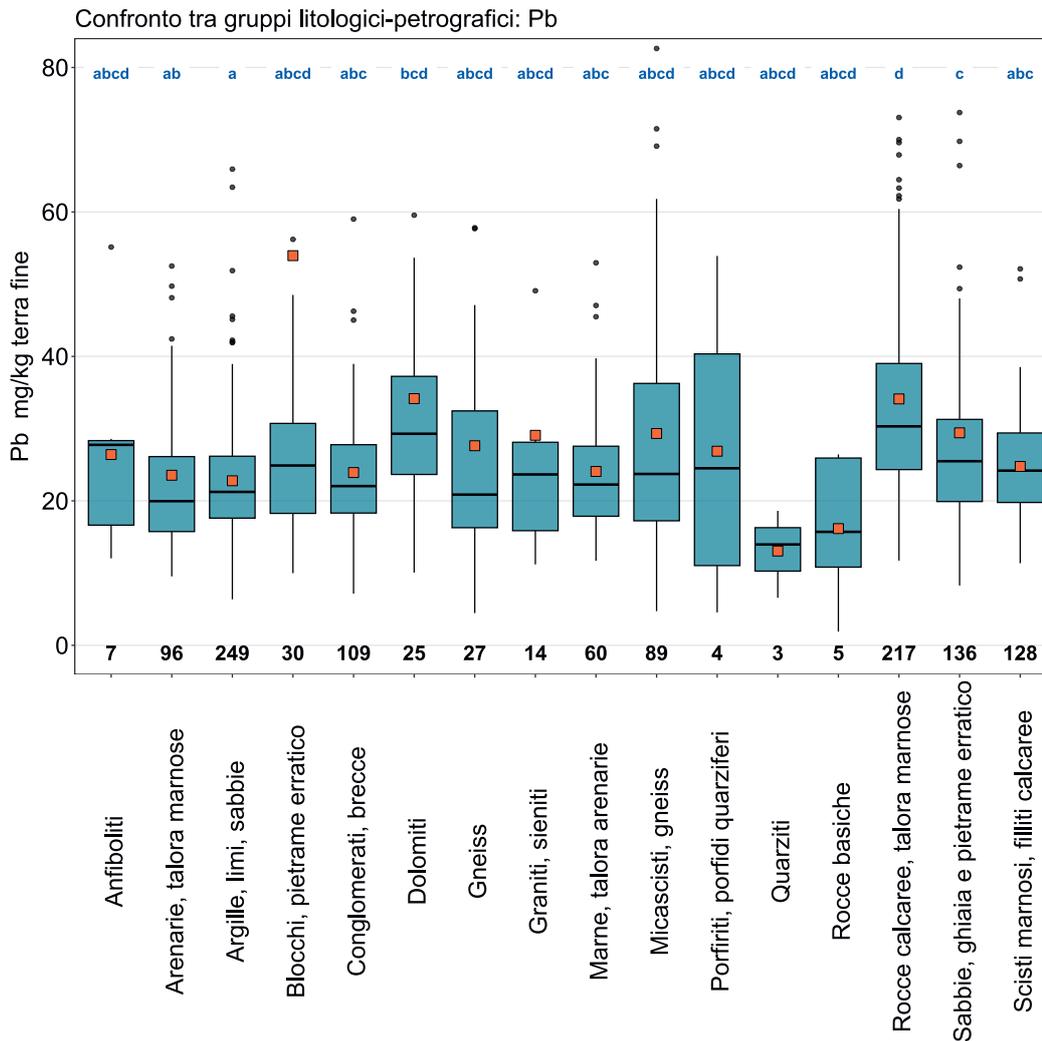


Figura 16 | Confronto delle concentrazioni di piombo (mg/kg di terra fine) tra gli usi principali dei siti MBD rilevati nell'ambito del programma MBD-Z9 (in alto) e tra i gruppi litologici-petrografici della carta semplificata delle materie prime minerali superficiali della Svizzera (1:500000, swisstopo, in basso). Per ogni sito è stata utilizzata per l'analisi la mediana dei campioni singoli (serie di dati dei programmi MBD, NABO e GEMAS). Il numero dei siti per singolo gruppo è riportato sotto i riquadri. Lettere in blu: differenze significative tra i gruppi ($p < 0.001$) basandosi su un test Wilcoxon Rank Sum con aggiustamento del valore p secondo Benjamini e Hochberg. Non sono rappresentati tutti gli outlier. Quadrato arancione: media dei dati.



Pb (mg/kg)

- ≤ 0.01 (LOD)
- 0.01 - 13.1
- 13.1 - 15.0
- 15.0 - 18.7
- 18.7 - 24.2
- 24.2 - 30.6
- 30.6 - 41.3
- 41.3 - 52.4
- 52.4 - 800.8
- ≥ 63.8 (TIF)

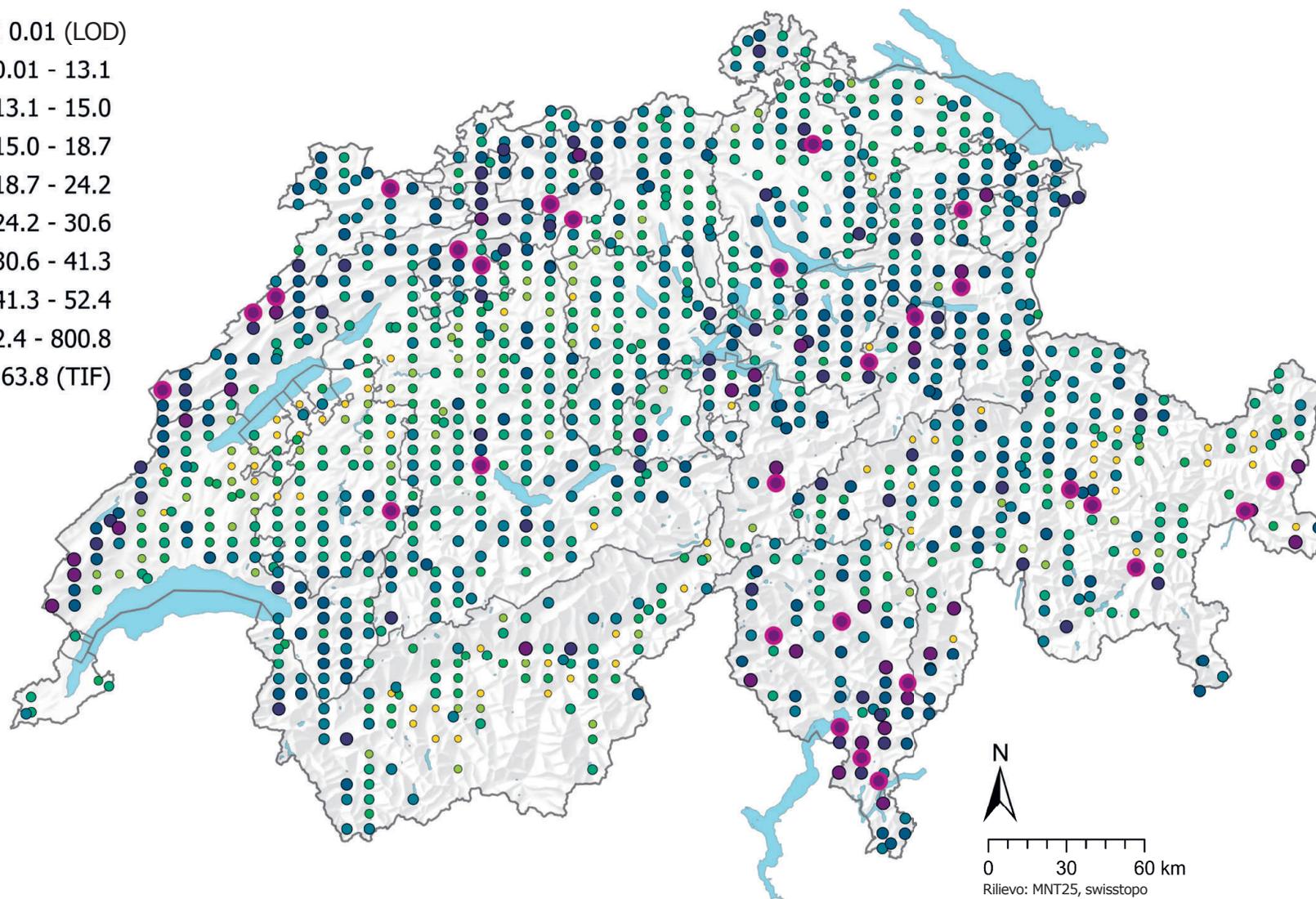
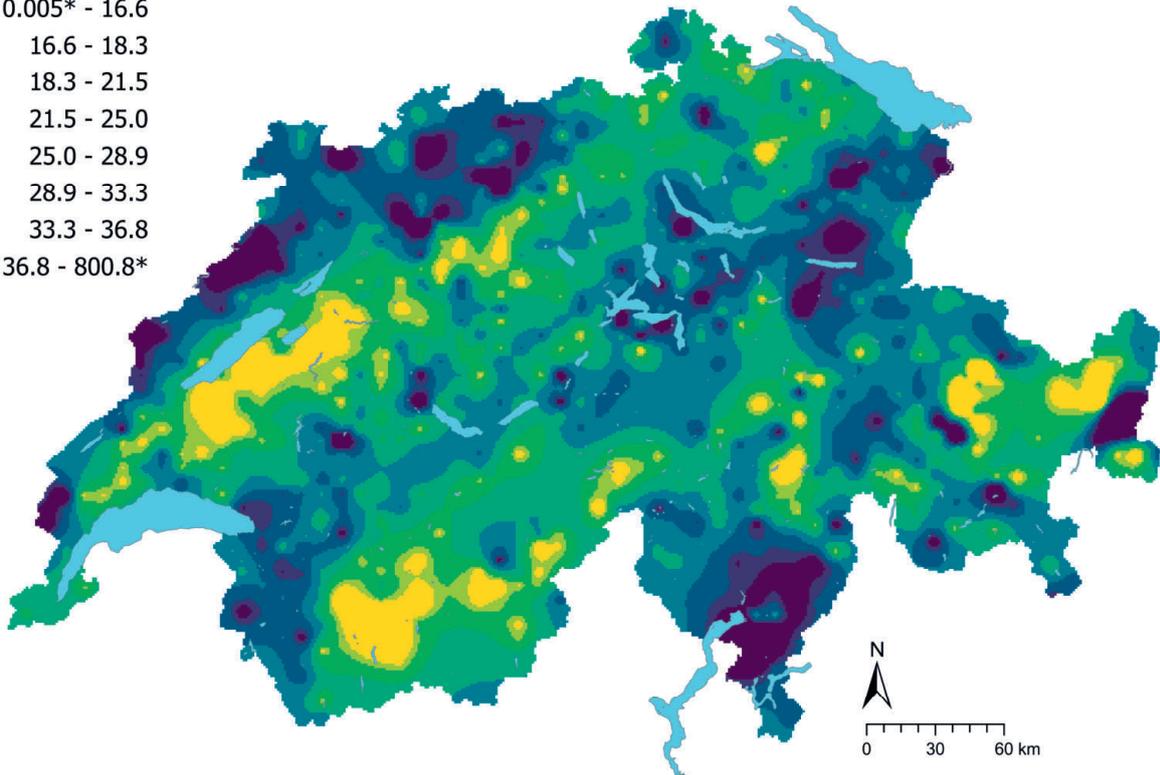
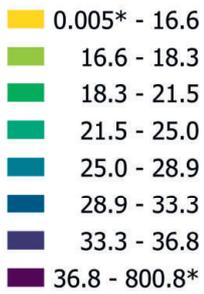


Figura 17 | Distribuzione spaziale delle concentrazioni di piombo (mg/kg di terra fine) misurate nei siti dei programmi MBD, NABO e GEMAS. In caso di più campioni singoli per sito è stata rappresentata la mediana. Le classi corrispondono ai quantili di ordine 5 %, 10 %, 25 %, 50 %, 75 %, 90 % e 95 %. TIF: Tukey Inner Fence, outlier secondo Reimann et al. (2018). LOD: limite di rilevanza.

Pb (mg/kg)



Pb CV (%)

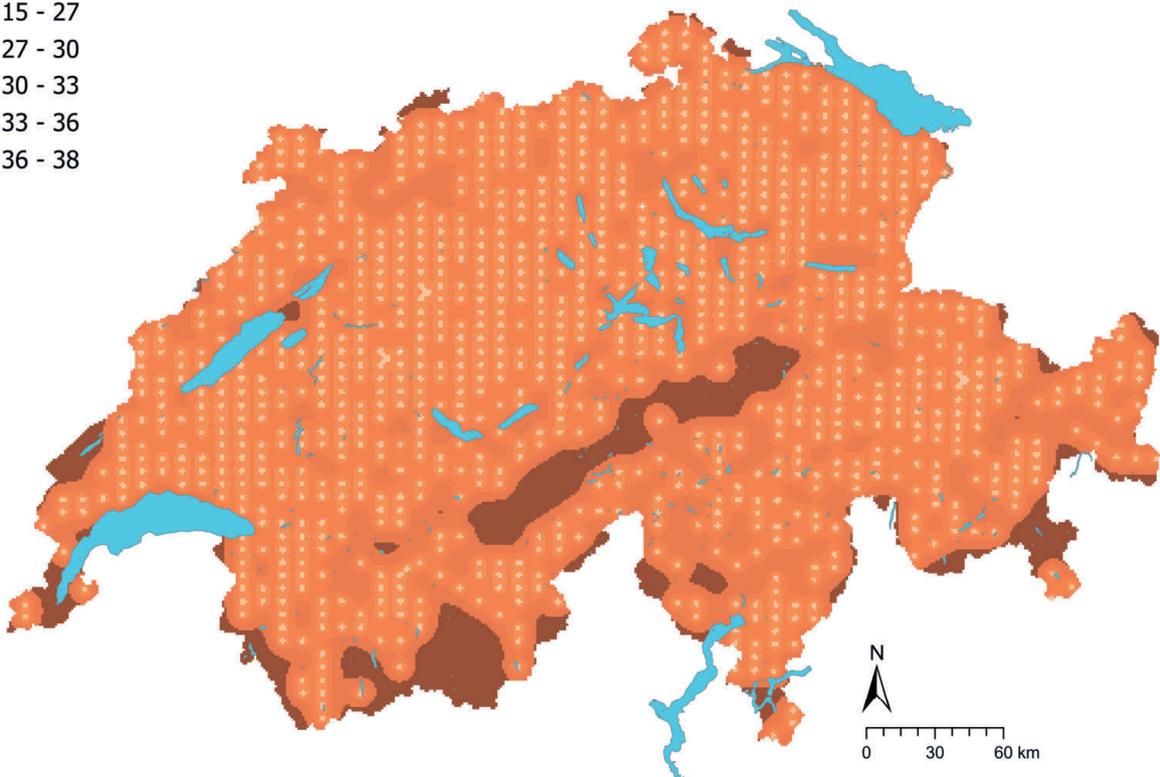
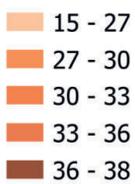


Figura 18 | Concentrazioni interpolate di piombo (mg/kg di terra fine) misurate nei siti dei programmi MBD, NABO e GEMAS (in alto) e coefficiente di variazione (%) delle concentrazioni interpolate (in basso). Le concentrazioni sono state suddivise in otto classi secondo i quantili di ordine 5%, 10%, 25%, 50%, 75%, 90% e 95%. I coefficienti di variazione sono stati suddivisi in cinque classi secondo l'algoritmo Jenks Natural Breaks. L'interpolazione è stata effettuata con il metodo Kriging ordinario (griglia di 1 km × 1 km). Per le classi dei valori interpolati è stato indicato il valore minimo calcolato dal limite di rilevabilità e il valore massimo dei dati puntuali (*).

4.4 Cadmio (Cd)

Il cadmio è un metallo del gruppo 12. I principali minerali del cadmio (p. es. la greenockite) sono rari, tuttavia tracce dell'elemento sono riscontrabili nei silicati di magnesio e ferro (p. es. anfiboli e biotiti), negli ossidi di ferro (magnetite) e nei minerali dello zinco (sfalerite) (Tuchschmid, 1995). Le proprietà geochimiche e la presenza mineralogica del cadmio sono strettamente legate allo zinco (Tuchschmid, 1995). I due elementi presentano proprietà simili nei suoli e nell'assorbimento da parte delle piante (Chaney, 2010; Khan *et al.*, 2014). Questo collegamento potrebbe riflettersi nella correlazione (seppure debole) tra le concentrazioni misurate del cadmio e dello zinco ($R^2 = 0.65$, cap. 6.1).

Nel suolo il cadmio può essere mobile, in particolare in condizioni di ossidazione e un valore del pH inferiore a 8; tuttavia lo ione Cd^{2+} tende all'adsorbimento sui minerali argillosi e sulla materia organica del suolo o alla complessazione con idrossidi di ferro e manganese (Reimann *et al.*, 2014). Rispetto agli altri gruppi, le concentrazioni di cadmio sono notevolmente superiori nei campioni del soprassuolo che vengono attribuiti al gruppo dei calcari (figura 20). Ciò potrebbe essere dovuto da un lato alla presenza geogenica del cadmio nei calcari (calcari mineralizzati; Tuchschmid, 1995), dall'altro alla maggiore rapidità dei processi di erosione dei calcari rispetto ai silicati, che può portare a un accumulo di cadmio nei suoli (Quezada-Hinojosa *et al.*, 2015). Inoltre il cadmio può precipitare con i carbonati a valori di pH superiori a 8 (Reimann *et al.*, 2014). L'erosione del calcare può anche portare a un accumulo di minerali argillosi, che a loro volta immobilizzano gli ioni Cd rilasciati attraverso processi di assorbimento. Un'indicazione dell'assorbimento del cadmio sui minerali argillosi potrebbe essere la debole correlazione negativa con il tenore di sabbia contestualmente a una debole correlazione positiva delle concentrazioni di cadmio con il tenore di argilla ($R^2 = 0.55$, cap. 6.1). Oltre all'accumulo attraverso i processi di erosione, l'arricchimento di cadmio nei suoli può essere dovuto alla concimazione e alle immissioni atmosferiche (p. es. combustione del carbonio) (Imseng *et al.*, 2018; Keller & Schulin, 2003; Wiggenhauser *et al.*, 2019). Sono state misurate concentrazioni di cadmio molto più elevate nei prati e nei pascoli rispetto ad altri usi del suolo (figura 20), tuttavia lo studio di Bigalke *et al.* (2017) non ha evidenziato differenze significative tra le aree coltivate e le superfici prative. Gli autori hanno attribuito questo fenomeno al fatto che l'accumulo di cadmio nelle aree coltivate dovuto ai concimi minerali a base di fosforo è mascherato da altri apporti (concimi aziendali, fanghi di depurazione e deposizione atmosferica) e dalla perdita con la raccolta e la gestione del territorio.

Con una media di 0.24 mg/kg (tabella 2), i tenori di cadmio nel soprassuolo sono leggermente superiori a quelli tipici delle rocce che formano il suolo (0.06–0.23 mg/kg) e a tipici tenori ipotetici dei suoli decarbonati su calcari (0.3–0.7 mg/kg; Tuchschmid, 1995). Nel confronto europeo la mediana delle concentrazioni di cadmio nel soprassuolo svizzero è leggermente superiore alle mediane documentate da Reimann *et al.* (2014) nei terreni coltivabili (0.18 mg/kg) e nei siti di prateria (0.20 /kg). La distribuzione spaziale dei tenori di cadmio nel soprassuolo dell'arco giurassiano è più elevata rispetto al 95% degli altri siti, superando concentrazioni di 1 mg/kg (figura 21). I risultati inducono a ritenere che nell'arco giurassiano il cadmio si accumula presumibilmente a causa dei processi di erosione dei calcari nel soprassuolo. Nell'Altopiano le concentrazioni di cadmio sono relativamente basse.

Il valore di tolleranza definito da Eikmann *et al.* (1993) per le aree agricole è 2 mg/kg. Questo valore è superato in 12 siti.

Elemento	Simbolo	Numero atomico	Mediana	5 %	95 %
Cadmio	Cd	48	0.24 mg/kg	0.07 mg/kg	1.04 mg/kg

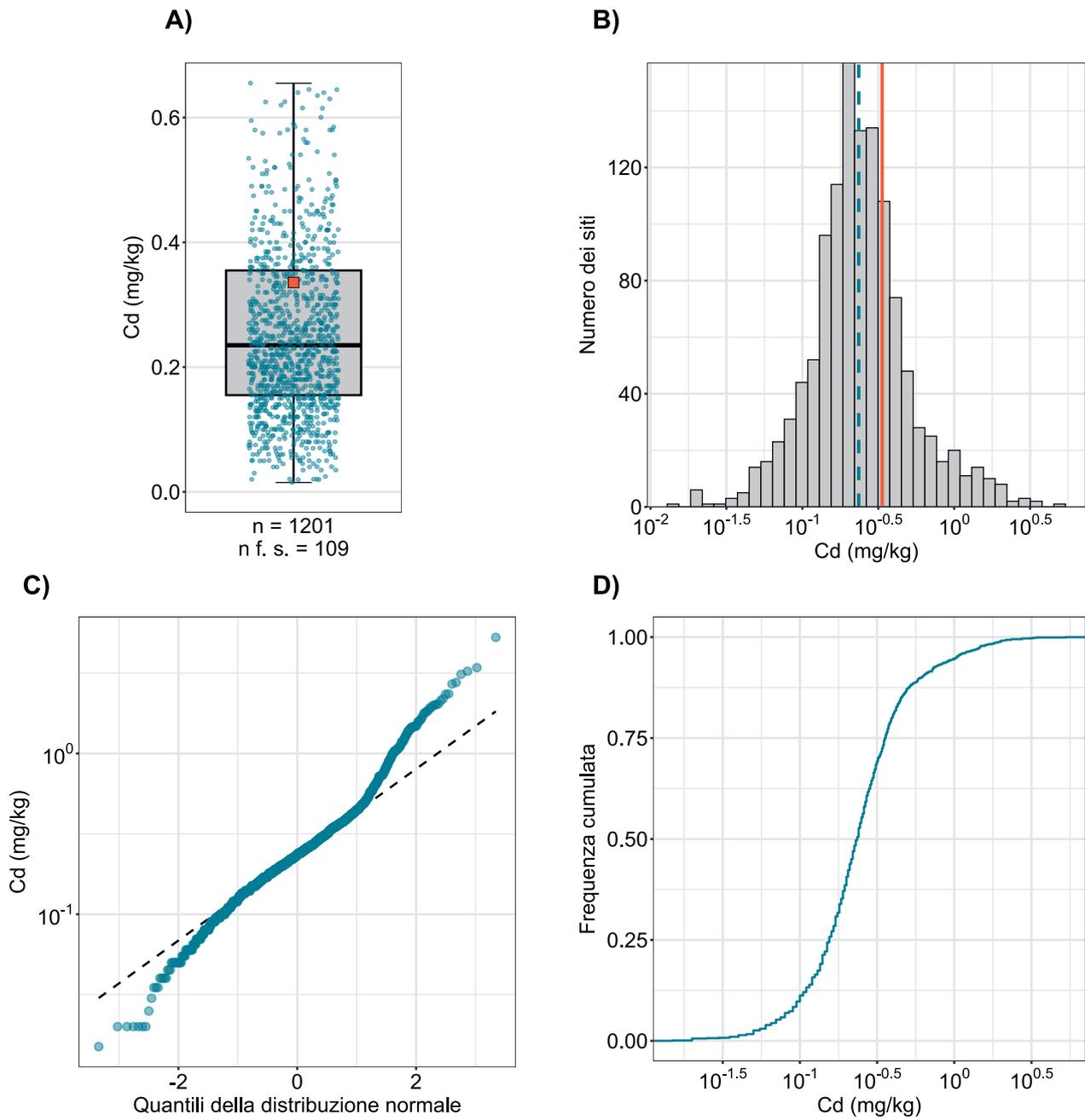


Figura 19 | Distribuzione delle concentrazioni di cadmio (Cd) (mg/kg di terra fine). Per ogni sito è stata attribuita come valore la mediana dei campioni singoli. I valori misurati al di sotto del limite di rilevabilità non sono stati considerati. La serie di dati rappresentata comprende i siti dei programmi MBD, NABO e GEMAS. n = numero totale dei siti, n f. s. = siti che si collocano al di fuori della scala o dei baffi.

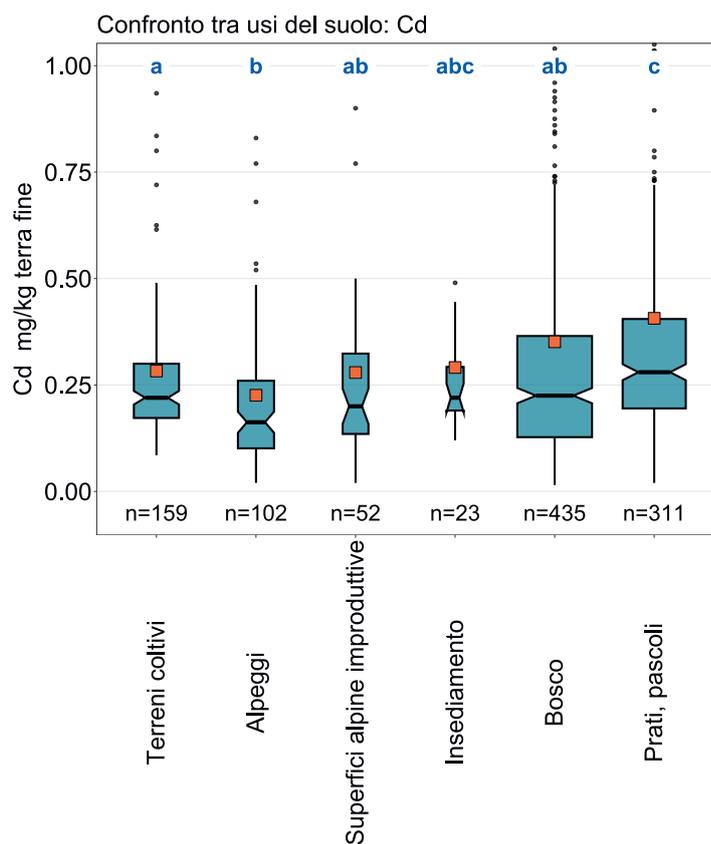
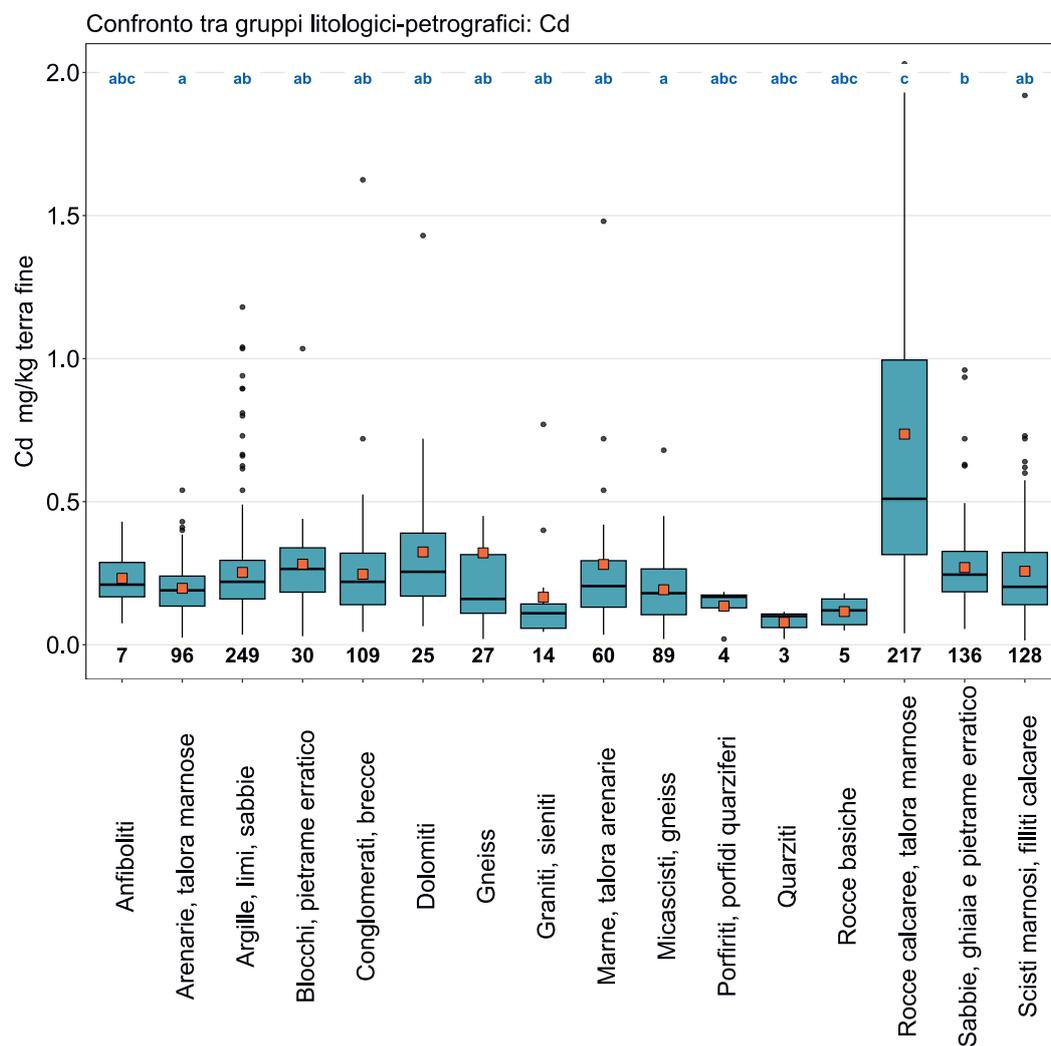


Figura 20 | Confronto delle concentrazioni di cadmio (Cd) (mg/kg di terra fine) tra gli usi principali dei siti MBD rilevati nell'ambito del programma MBD-Z9 (in alto) e tra i gruppi litologici-petrografici della carta semplificata delle materie prime minerali superficiali della Svizzera (1:500 000, swisstopo, in basso). Per ogni sito è stata utilizzata per l'analisi la mediana dei campioni singoli (serie di dati dei programmi MBD, NABO e GEMAS). Il numero dei siti per singolo gruppo è riportato sotto i riquadri. Lettere in blu: differenze significative tra i gruppi ($p < 0.001$) basandosi su un test Wilcoxon Rank Sum con aggiustamento del valore p secondo Benjamini e Hochberg. Non sono rappresentati tutti gli outlier. Quadrato arancione: media dei dati.



Cd (mg/kg)

- ≤ 0.01 (LOD)
- 0.01 - 0.07
- 0.07 - 0.10
- 0.10 - 0.16
- 0.16 - 0.24
- 0.24 - 0.36
- 0.36 - 0.62
- 0.62 - 1.04
- 1.04 - 5.28
- ≥ 1.23 (TIF)

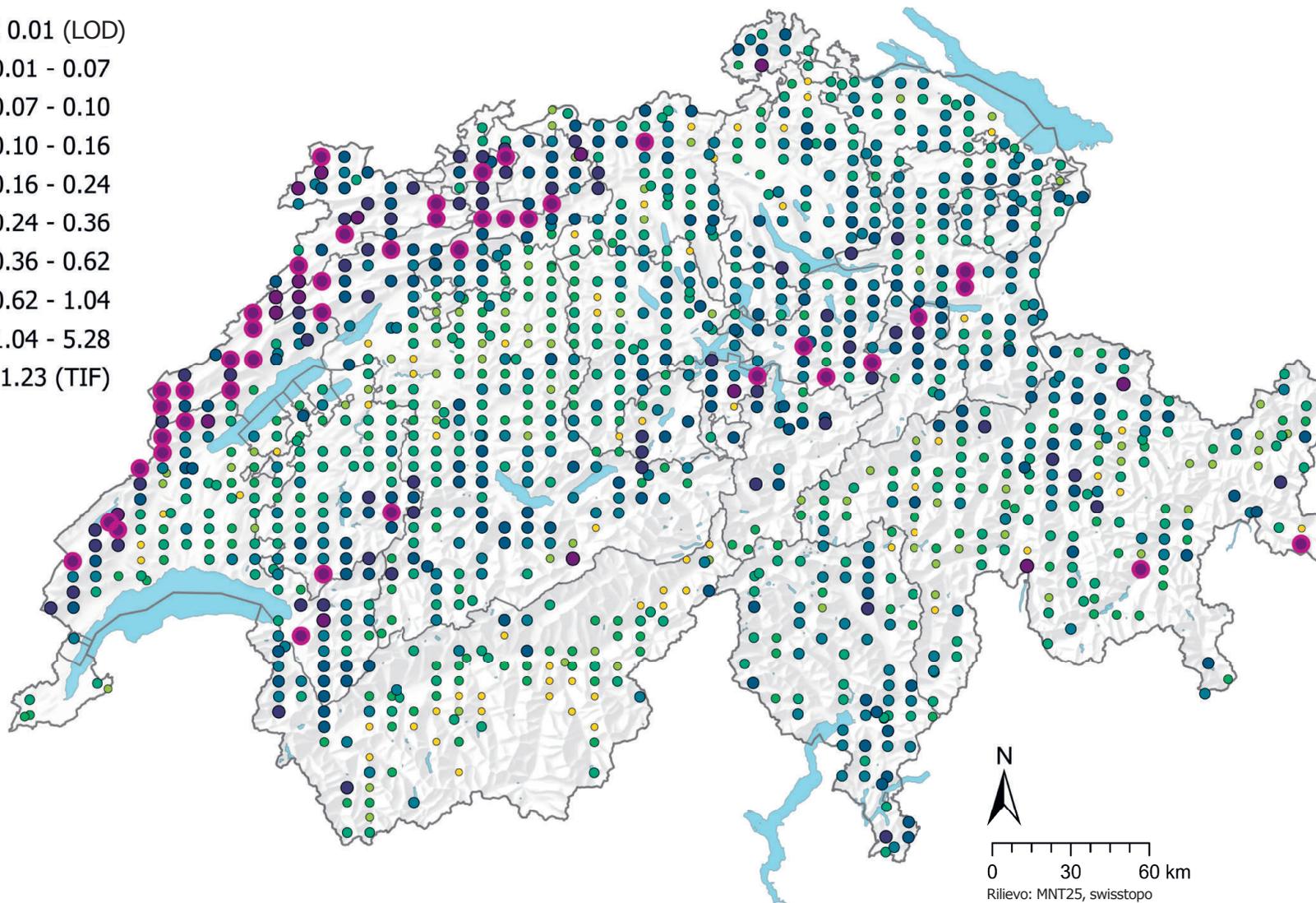
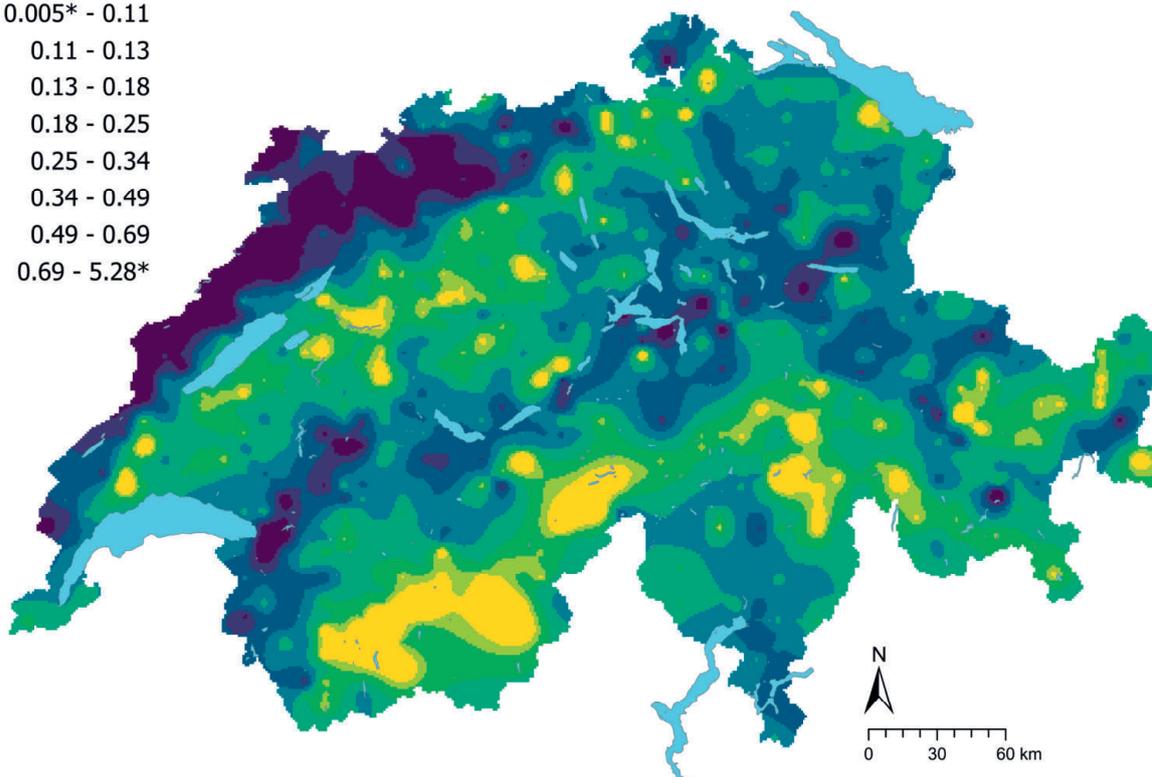
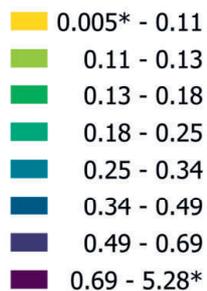


Figura 21 | Distribuzione spaziale delle concentrazioni di cadmio (mg/kg di terra fine) misurate nei siti dei programmi MBD, NABO e GEMAS. In caso di più campioni singoli per sito è stata rappresentata la mediana. Per i valori di misurazione al di sotto del limite di rilevabilità (LOD) è stato assegnato il valore di 0.5 LOD. Le classi corrispondono ai quantili di ordine 5%, 10%, 25%, 50%, 75%, 90% e 95%. TIF: Tukey Inner Fence, outlier secondo Reimann et al. (2018). LOD: limite di rilevabilità.

Cd (mg/kg)



Cd CV (%)

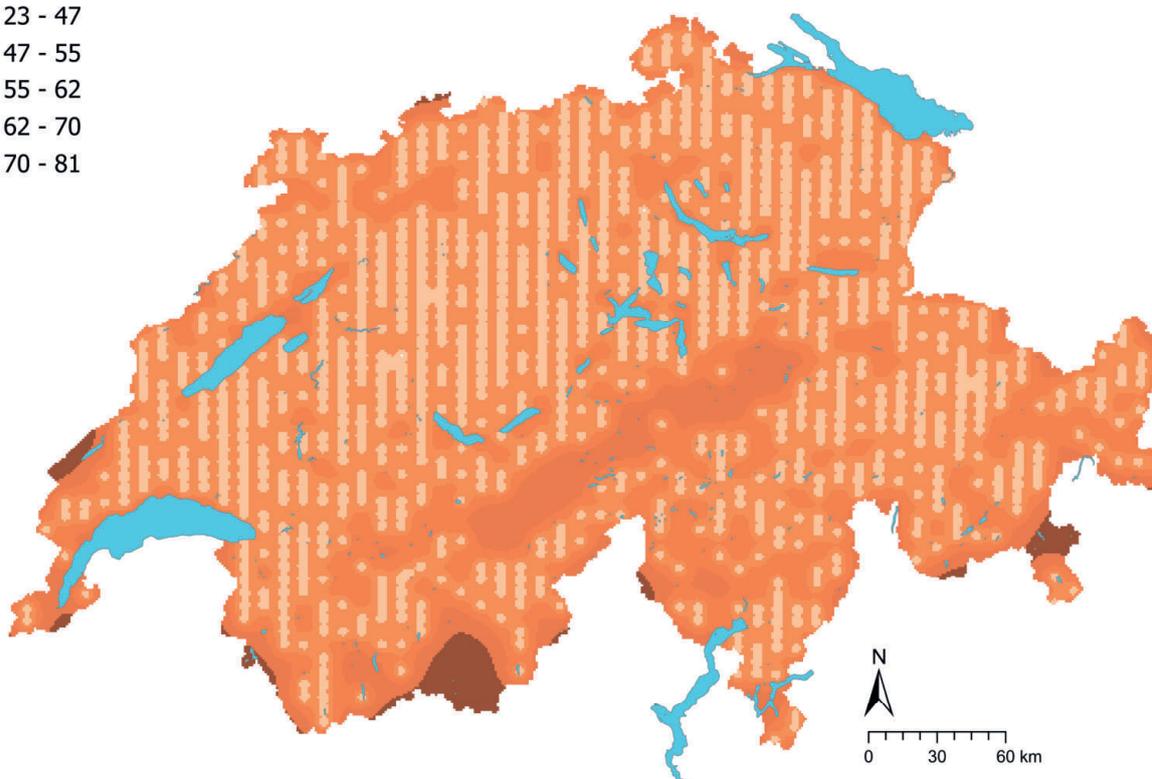
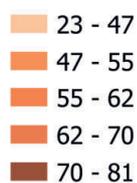


Figura 22 | Concentrazioni interpolate di cadmio (Cd) (mg/kg di terra fine) misurate nei siti dei programmi MBD, NABO e GEMAS (in alto) e coefficiente di variazione (%) delle concentrazioni interpolate (in basso). Le concentrazioni sono state suddivise in otto classi secondo i quantili di ordine 5%, 10%, 25%, 50%, 75%, 90% e 95%. I coefficienti di variazione sono stati suddivisi in cinque classi secondo l'algoritmo Jenks Natural Breaks. L'interpolazione è stata effettuata con il metodo Kriging ordinario (griglia di 1 km × 1 km). Per le classi dei valori interpolati è stato indicato il valore minimo calcolato dal limite di rilevabilità e il valore massimo dei dati puntuali (*).

4.5 Calcio (Ca)

Il calcio è un metallo alcalino terroso appartenente al secondo gruppo e rappresenta il 3.4 % della geosfera (crosta terrestre + atmosfera + idrosfera) (Fluck & Heumann, 2017). Nella crosta terrestre il calcio è il quinto elemento più frequente e il principale componente dei minerali, per esempio della calcite (CaCO_3), del gesso (CaSO_4) e della dolomite ($\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$), che rispetto ad altri minerali sono soggetti a una rapida erosione (Reimann *et al.*, 2014). La frequente presenza di calcio nelle rocce carbonatiche si riflette anche nelle elevate concentrazioni di calcio nel soprassuolo su rocce calcaree e dolomie (figura 24). Anche nel gruppo eterogeneo delle sabbie, della ghiaia e ciottoli, che rappresenta una miscela di tutte le rocce e dei minerali possibili, si rinviene un tenore elevato di calcio.

L'erosione dei carbonati di calcio e di altri minerali contenenti calcio, dipendente dal pH, libera principalmente ioni Ca^{2+} , che sono legati al suolo in forma scambiabile (Amelung *et al.*, 2018b). Le concentrazioni di calcio presentano quindi una forte correlazione con i tenori misurati di carbonati di calcio e con il valore del pH ($R^2 > 0.9$, cap. 3.4.2), come emerge anche nel raggruppamento di questi tre parametri nell'analisi fattoriale (cap. 3.4.3). Due importanti funzioni del Ca^{2+} nel suolo sono il contributo alla stabilizzazione degli aggregati del suolo in forma legata ai minerali argillosi e l'influenza delle concentrazioni di oligoelementi nella soluzione circolante (Amelung *et al.*, 2018b; Reimann *et al.*, 2014). Le concentrazioni di calcio presentano una debole correlazione con quelle di cadmio ($R^2 = 0.54$, cap. 6.1), il che potrebbe essere riconducibile ai processi di erosione delle rocce calcaree e al risultante coaccumulo di cadmio e calcio nei suoli, ma anche allo scambio tra i cationi Ca^{2+} e Cd^{2+} nelle superfici di assorbimento o nella precipitazione con carbonati. Inoltre il calcio, in quanto componente del carbonato di calcio, è un elemento importante del meccanismo tampone nel suolo. In agricoltura viene pertanto utilizzata la calce per impedire un'acidificazione del terreno. Il calcio è essenziale per la crescita delle piante e influenza la tolleranza al freddo e allo stress, la distribuzione dell'apparato radicale e la forma delle foglie (Amelung *et al.*, 2018b). Negli esseri umani, il calcio è un componente della struttura ossea ed è importante per il funzionamento del sistema nervoso (Reimann *et al.*, 2014). Per una valutazione di una carenza di calcio nei suoli è tuttavia determinante, oltre al valore del pH, non il tenore totale, ma il tenore di calcio nella soluzione circolante (Amelung *et al.*, 2018).

Le concentrazioni misurate di calcio presentano una distribuzione bimodale, che potrebbe indicare due diversi processi principali per l'impovertimento e l'arricchimento nel soprassuolo (figura 23). Una distribuzione potrebbe descrivere la ripartizione naturale delle concentrazioni di elementi in base al materiale parentale calcareo e ai processi di formazione del suolo, mentre una seconda distribuzione potrebbe rappresentare le influenze antropogeniche, per esempio con la calcitazione e la concimazione dei suoli agricoli (Amelung *et al.*, 2018b). Le superfici d'insediamento presentano inoltre concentrazioni di calcio molto elevate rispetto ad altri usi dei suoli, il che indica un influsso antropogenico (figura 24). Al contrario, nei siti boschivi e sugli alpeggi le concentrazioni di calcio sono piuttosto basse, portando a ipotizzare un'acidificazione del suolo in alcuni punti.

Sono stati misurati tenori relativamente elevati di calcio nell'Altopiano orientale, nell'arco giurassiano e nel Randen (SH), presumibilmente dovuti alla roccia madre contenente carbonati (figura 25), mentre sono state rinvenute basse concentrazioni a sud delle Alpi. I valori misurati per l'Atlante geochemico si collocano nell'intervallo tipico per i suoli (1–12 g/kg; Amelung *et al.*, 2018).

Elemento	Simbolo	Numero atomico	Mediana	5 %	95 %
Calcio	Ca	20	4.2 g/kg	0.7 g/kg	100.9 g/kg

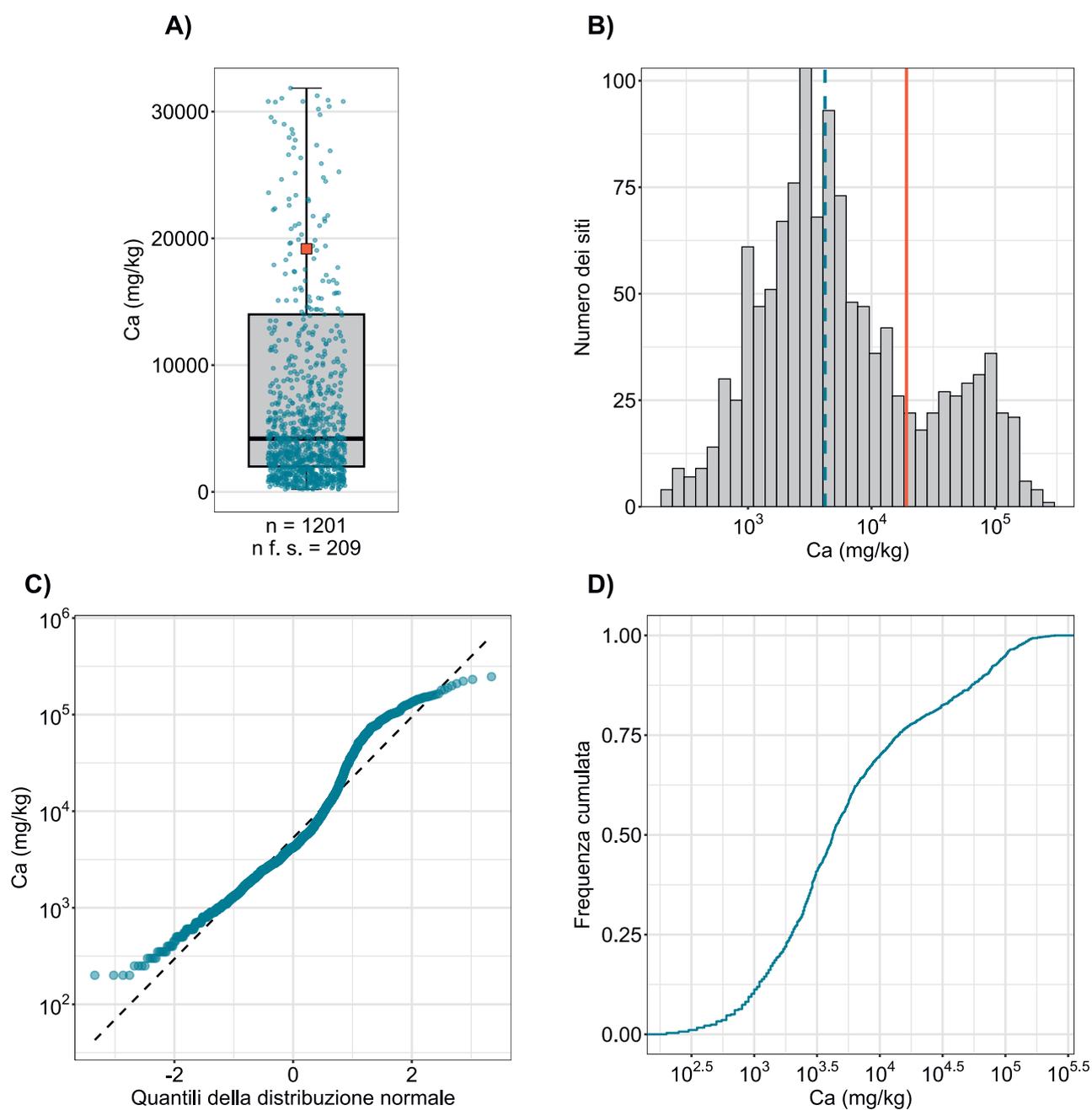


Figura 23 | Distribuzione delle concentrazioni di calcio (mg/kg di terra fine). Per ogni sito è stata attribuita come valore la mediana dei campioni singoli. I valori misurati al di sotto del limite di rilevabilità non sono stati considerati. La serie di dati rappresentata comprende i siti dei programmi MBD, NABO e GEMAS. n = numero totale dei siti, $n \text{ f. s.}$ = siti che si collocano al di fuori della scala o dei baffi.

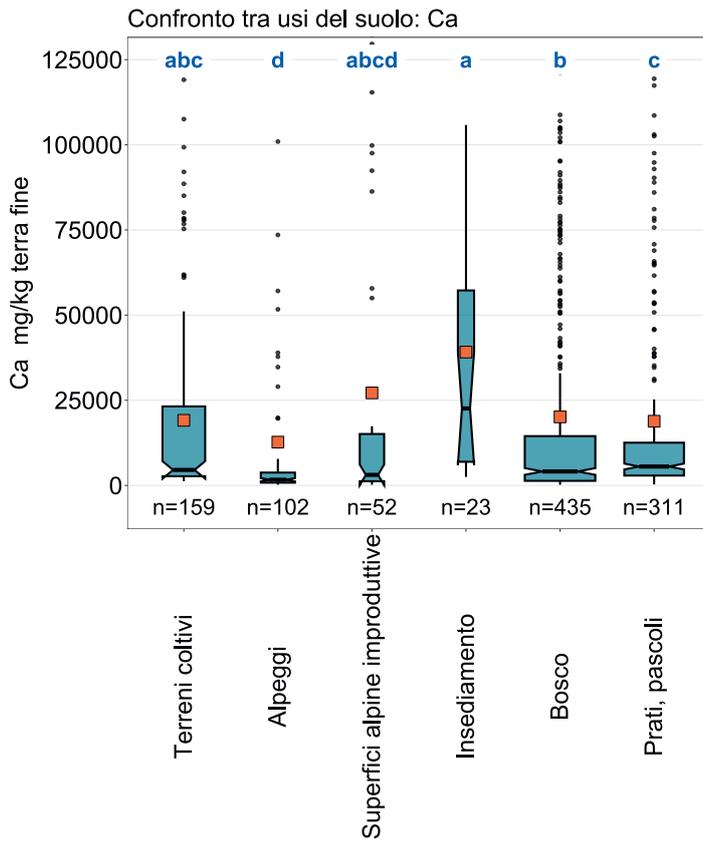
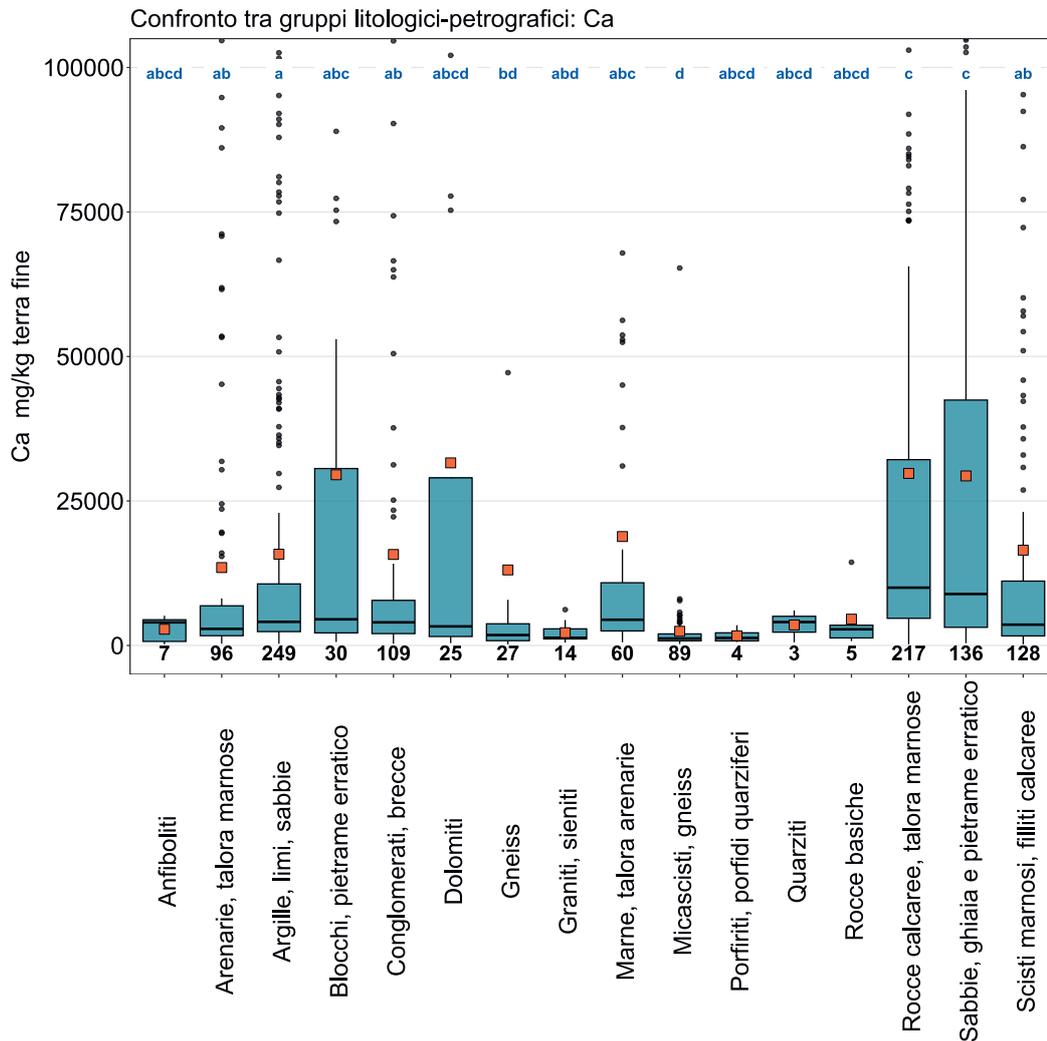


Figura 24 | Confronto delle concentrazioni di calcio (mg/kg di terra fine) tra gli usi principali dei siti MBD rilevati nell'ambito del programma MBD-Z9 (in alto) e tra i gruppi litologici-petrografici della carta semplificata delle materie prime minerali superficiali della Svizzera (1:500 000, swisstopo, in basso). Per ogni sito è stata utilizzata per l'analisi la mediana dei campioni singoli (serie di dati dei programmi MBD, NABO e GEMAS). Il numero dei siti per singolo gruppo è riportato sotto i riquadri. Lettere in blu: differenze significative tra i gruppi ($p < 0.001$) basandosi su un test Wilcoxon Rank Sum con aggiustamento del valore p secondo Benjamini e Hochberg. Non sono rappresentati tutti gli outlier. Quadrato arancione: media dei dati.



Ca (g/kg)

- ≤ 0.1 (LOD)
- 0.1 - 0.7
- 0.7 - 1.0
- 1.0 - 2.0
- 2.0 - 4.2
- 4.2 - 14.0
- 14.0 - 67.9
- 67.9 - 100.9
- 100.9 - 247.0

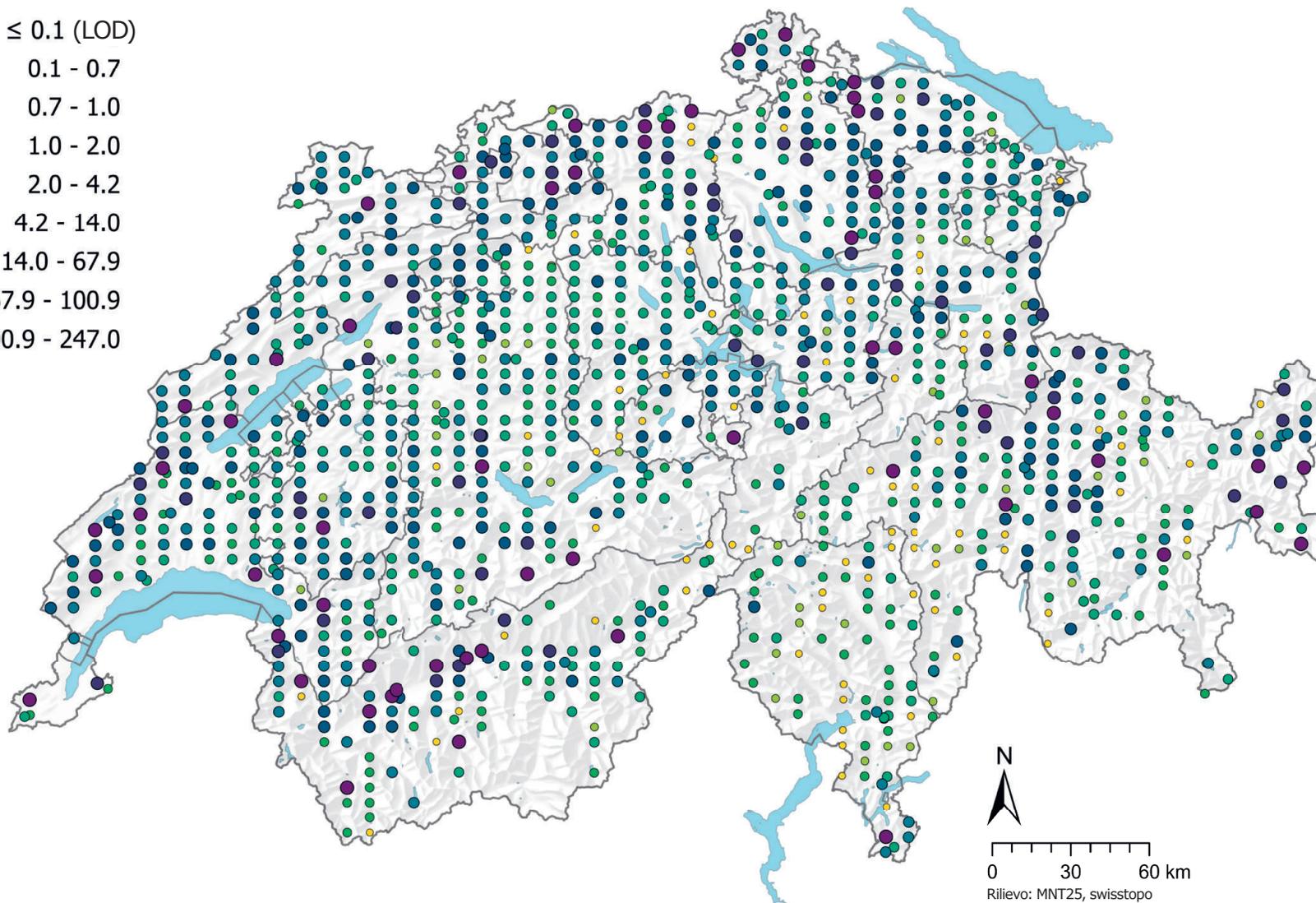
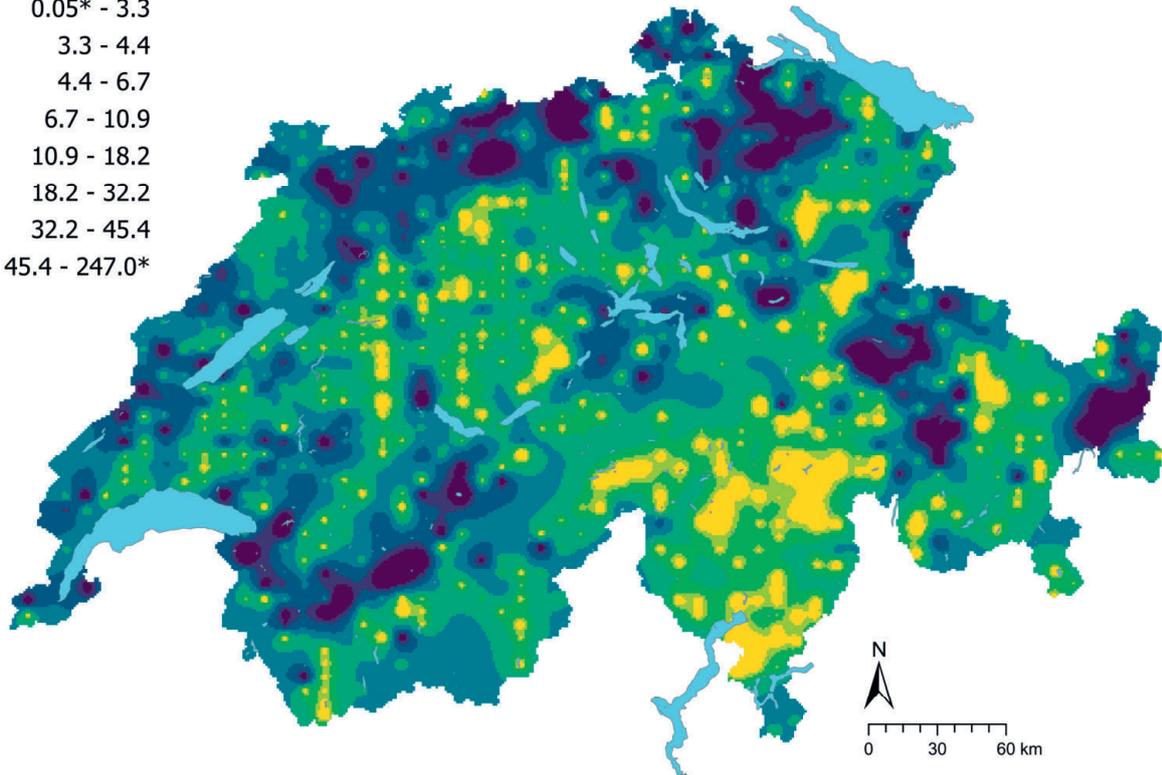
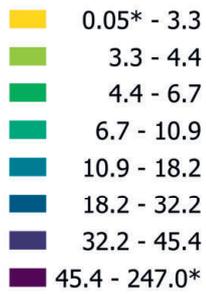


Figura 25 | Distribuzione spaziale delle concentrazioni di calcio (mg/kg di terra fine) misurate nei siti dei programmi MBD, NABO e GEMAS. In caso di più campioni singoli per sito è stata rappresentata la mediana. Per i valori di misurazione al di sotto del limite di rilevabilità (LOD) è stato assegnato il valore di 0.5 LOD. Le classi corrispondono ai quantili di ordine 5%, 10%, 25%, 50%, 75%, 90% e 95%. TIF: Tukey Inner Fence, outlier secondo Reimann et al. (2018). LOD: limite di rilevabilità.

Ca (g/kg)



Ca CV (%)

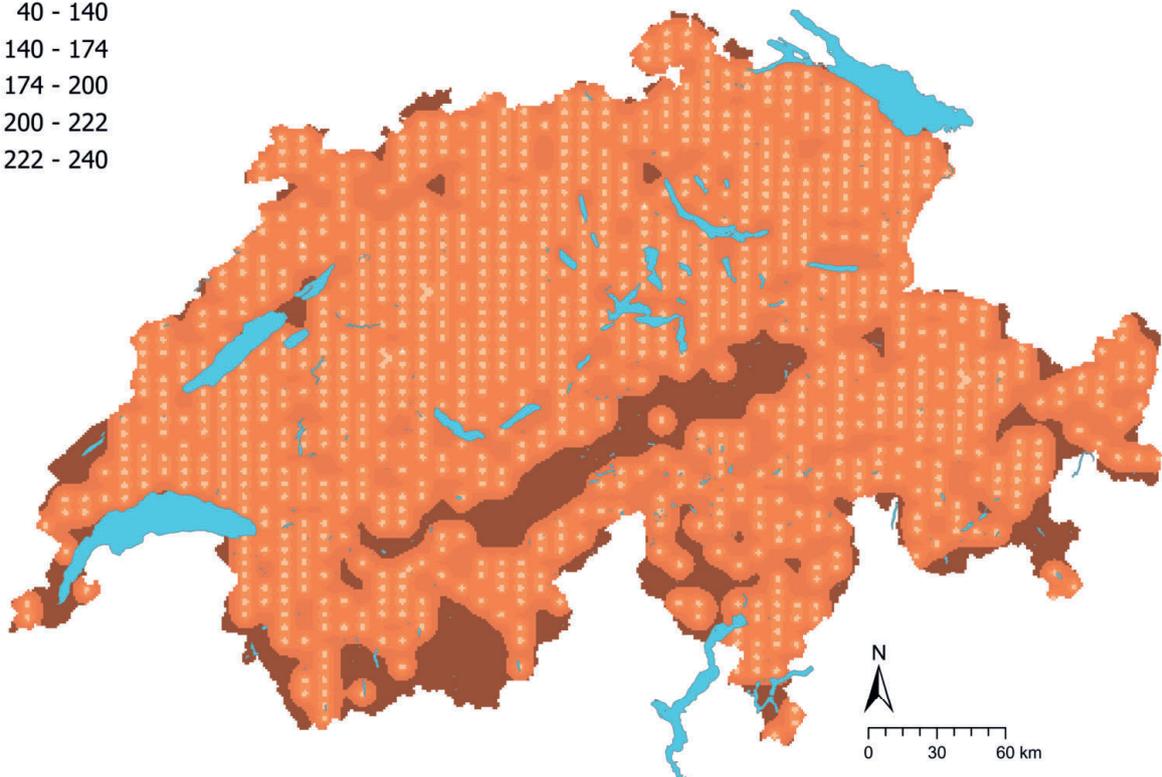
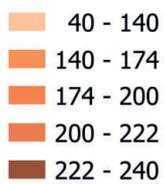


Figura 26 | Concentrazioni interpolate di calcio (mg/kg di terra fine) misurate nei siti dei programmi MBD, NABO e GEMAS (in alto) e coefficiente di variazione (%) delle concentrazioni interpolate (in basso). Le concentrazioni sono state suddivise in otto classi secondo i quantili di ordine 5%, 10%, 25%, 50%, 75%, 90% e 95%. I coefficienti di variazione sono stati suddivisi in cinque classi secondo l'algoritmo Jenks Natural Breaks. L'interpolazione è stata effettuata con il metodo Kriging ordinario (griglia di 1 km × 1 km). Per le classi dei valori interpolati è stato indicato il valore minimo calcolato dal limite di rilevabilità e il valore massimo dei dati puntuali (*).

4.6 Cromo (Cr)

Il cromo, un metallo del gruppo sei della tavola periodica, è essenziale per alcuni organismi viventi, e pure per gli essere umani, nel livello di ossidazione Cr(III). Tuttavia può essere tossico già a partire da piccole quantità, in particolare è molto cancerogena la forma Cr(VI) (Ma & Hooda, 2010; Zayed & Terry, 2003). Secondo Tuchschnid (1995) il cromo è presente esclusivamente in silicati contenenti ferro e alluminio (p. es. pirosseni, anfiboli, biotiti) e ossidi (p. es. magnetiti), pertanto le rocce basiche e ultrabasiche hanno i tenori più elevati di cromo. I siti posti in aree dove si trovano rocce basiche presentano le più alte concentrazioni di cromo, tuttavia tali differenze non sono significative a causa del numero limitato di siti in questo gruppo (figura 28). Tuchschnid (1995) ha documentato che in oltre il 25 % dei campioni di rocce analizzati sono stati rinvenuti tenori di cromo di oltre 75 mg/kg, soprattutto nelle magmatiti e metamorfiti da ultrabasiche a basiche nonché in rocce sedimentarie e sedimenti pelitici. Secondo Tuchschnid (1995), rocce con elevati tenori di cromo sono presenti ovunque in Svizzera. La presenza geogenica del cromo è inoltre fortemente correlata alle concentrazioni di cobalto e nichel, poiché i tre elementi sono strettamente legati ai tenori di ferro e magnesio nelle rocce. Infatti, le concentrazioni di cromo misurate sono correlate con questi elementi (nicel: $R^2 = 0.72$), ma anche con le concentrazioni di vanadio ($R^2 = 0.77$, cap. 6.1). Ciò potrebbe essere imputabile al fatto che entrambi gli elementi sono coinvolti nella precipitazione di ossidi di ferro nel suolo (Amelung *et al.*, 2018a), ma anche alla loro presenza soprattutto nei minerali mafici (cap. 6.1.).

Il cromo è utilizzato in particolare nella produzione di acciaio, nei processi galvanici e nel trattamento del legno (Reimann *et al.*, 2014). Oltre alle fonti puntuali (p. es. la contaminazione nelle aziende di galvanizzazione), il cromo è immesso nell'ambiente e nel suolo in modo diffuso attraverso la deposizione atmosferica, i fanghi di depurazione, i concimi minerali, i concimi aziendali (p. es. la pollina) e la calce (Ma & Hooda, 2010; Nicholson *et al.*, 2003).

Nei suoli con un valore del pH superiore a 5, il Cr(III) precipita principalmente come idrossido di cromo scarsamente solubile o viene adsorbito sulle superfici, il che ne limita la biodisponibilità (Ma & Hooda, 2010). Il Cr(VI) è invece fortemente idrosolubile e mobile, tuttavia nei suoli può essere rapidamente ridotto a Cr(III) a seconda del valore del pH e delle condizioni redox (Reimann *et al.*, 2014).

Nella presente serie di dati sono state misurate concentrazioni elevate di cromo nell'arco giurassiano e nell'Altopiano occidentale (figura 29). Una distribuzione particolarmente eterogenea del cromo è rinvenuta nel soprassuolo dei Grigioni, con alcuni hotspot classificati come outlier secondo il metodo TIF.

Concentrazioni molto più elevate di cromo rispetto ad altri usi del suolo sono state trovate nei suoli delle aree coltivate nonché nei prati e nei pascoli (figura 28). Dal 1985 al 2009 non sono state pressoché mai constatate variazioni nelle concentrazioni di cromo nel soprassuolo della rete di misurazione NABO (Gubler *et al.*, 2015). Gli autori hanno concluso che le concentrazioni di cromo nei suoli, insieme a quelle di nichel e cobalto, non sono determinate da immissioni atmosferiche e agricole, bensì da condizioni geologiche, sebbene non possano essere escluse immissioni storiche antropogeniche.

Il valore di tolleranza di 200 mg Cr/kg (Eikmann *et al.*, 1993) per le aree agricole è superato in nove siti, tuttavia nelle digestioni sono analizzati soltanto i tenori totali, quindi non è dato sapere se il cromo è presente nel suolo come Cr(III) essenziale o Cr(IV) tossico.

Elemento	Simbolo	Numero atomico	Mediana	5 %	95 %
Cromo	Cr	24	30.3 mg/kg	9.8 mg/kg	62.8 mg/kg

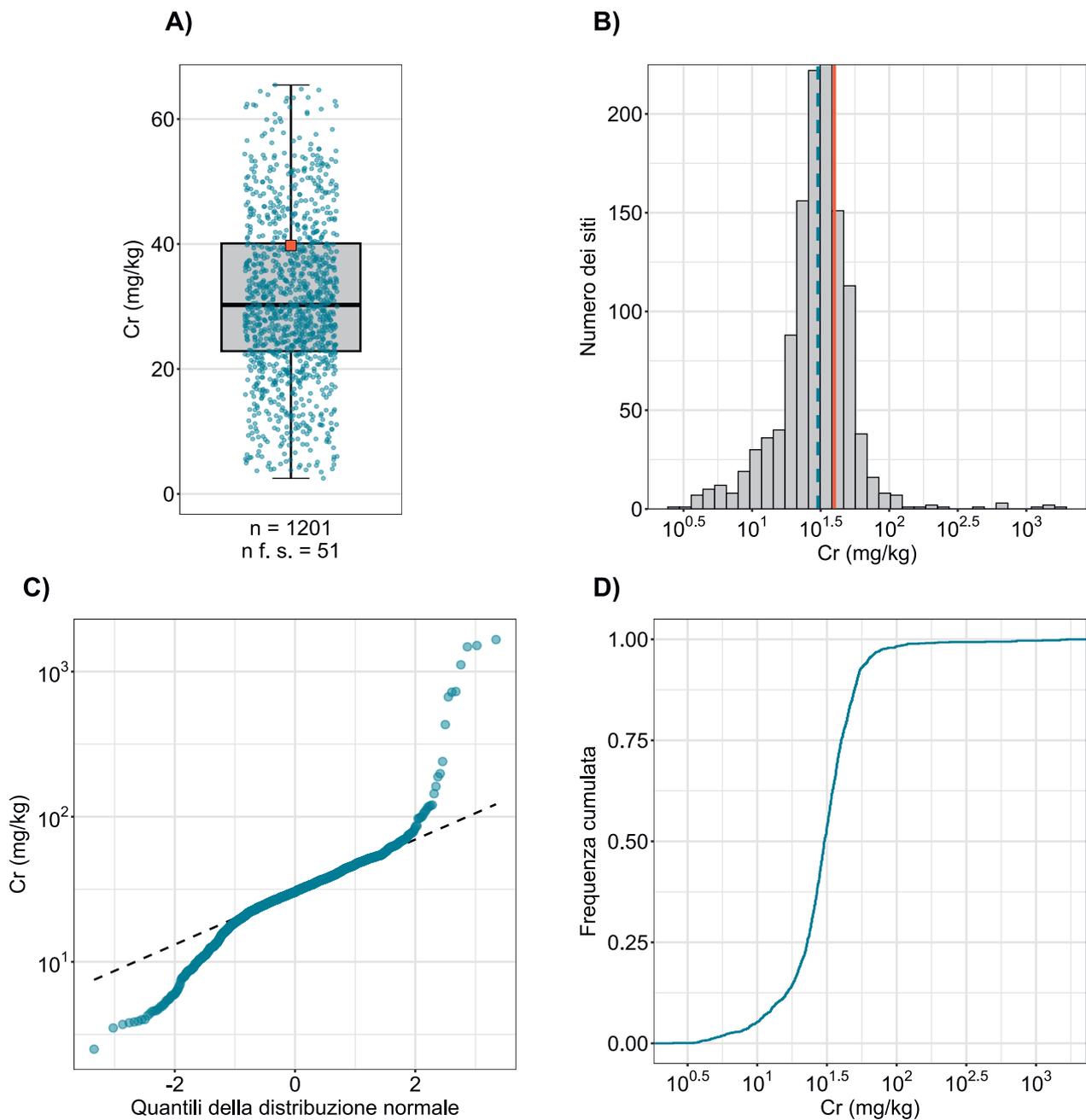


Figura 27 | Distribuzione delle concentrazioni di cromo (mg/kg di terra fine). Per ogni sito è stata attribuita come valore la mediana dei campioni singoli. La serie di dati rappresentata comprende i siti dei programmi MBD, NABO e GEMAS. n = numero totale dei siti, $n \text{ f. s.}$ = siti che si collocano al di fuori della scala o dei baffi.

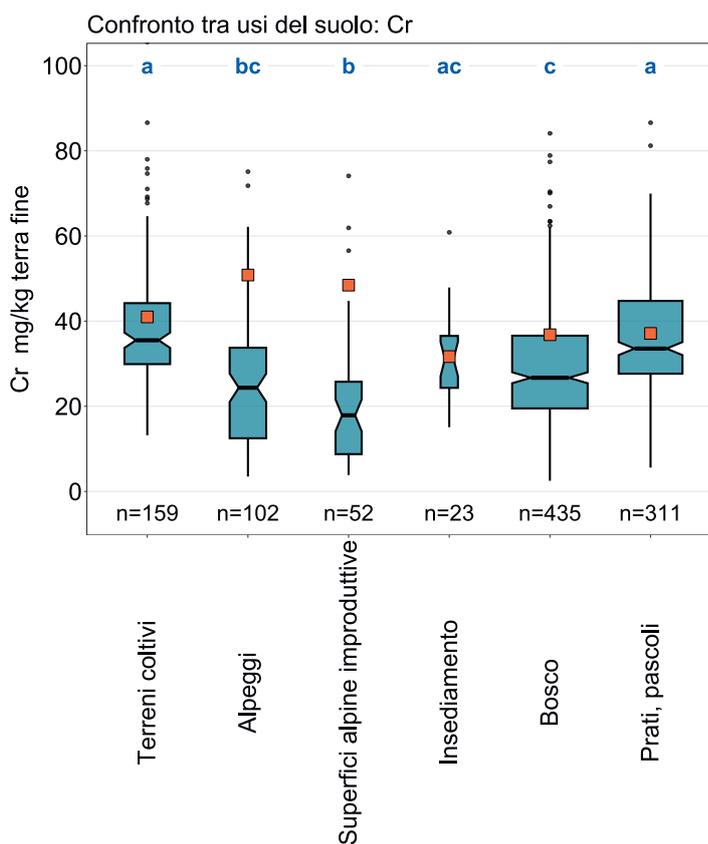
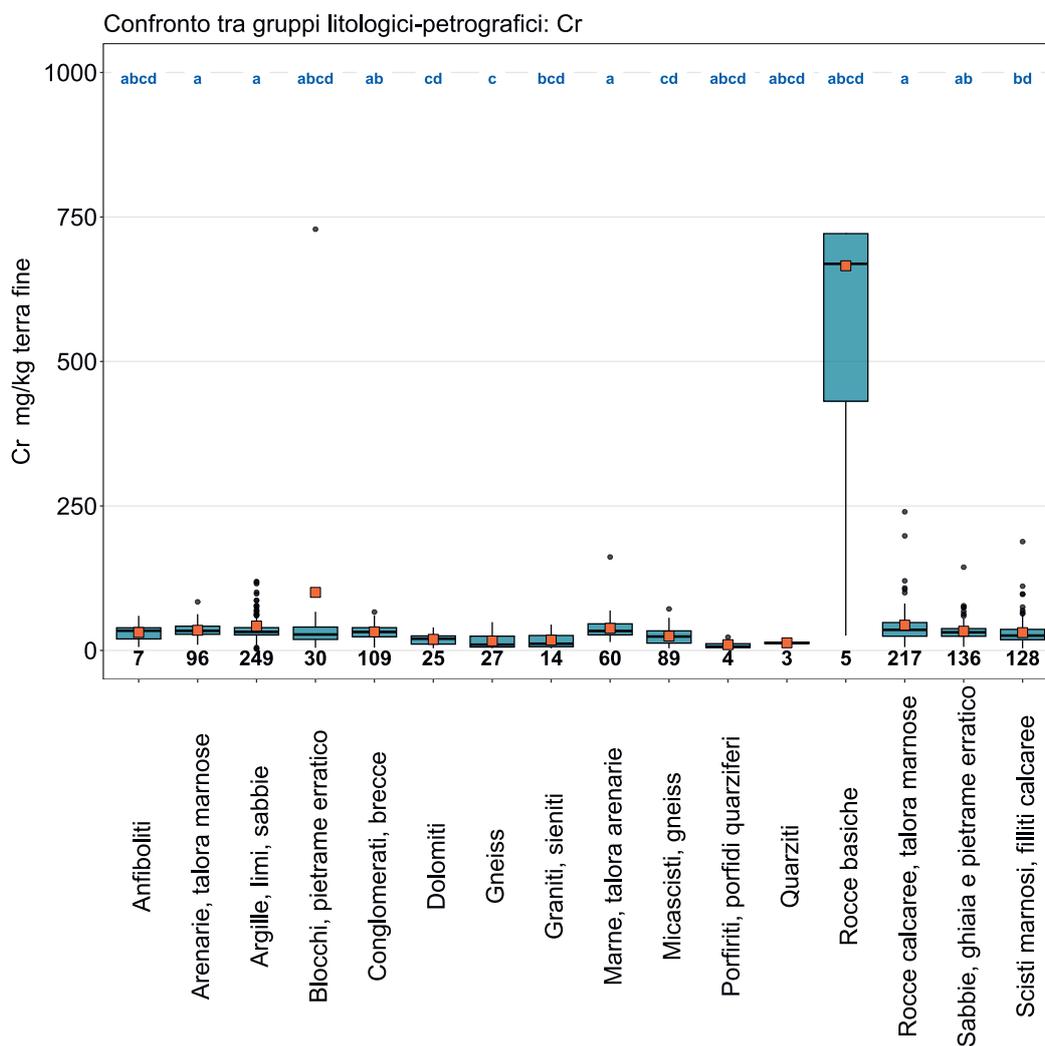


Figura 28 | Confronto delle concentrazioni di cromo (mg/kg di terra fine) tra gli usi principali dei siti MBD rilevati nell'ambito del programma MBD-Z9 (in alto) e tra i gruppi litologici-petrografici della carta semplificata delle materie prime minerali superficiali della Svizzera (1:500 000, swisstopo, in basso). Per ogni sito è stata utilizzata per l'analisi la mediana dei campioni singoli (serie di dati dei programmi MBD, NABO e GEMAS). Il numero dei siti per singolo gruppo è riportato sotto i riquadri. Lettere in blu: differenze significative tra i gruppi ($p < 0.001$) basandosi su un test Wilcoxon Rank Sum con aggiustamento del valore p secondo Benjamini e Hochberg. Non sono rappresentati tutti gli outlier. Quadrato arancione: media dei dati.



Cr (mg/kg)

- ≤ 0.5 (LOD)
- 0.5 - 9.8
- 9.8 - 13.8
- 13.8 - 22.9
- 22.9 - 30.3
- 30.3 - 40.1
- 40.1 - 52.1
- 52.1 - 62.8
- 62.8 - 1'661.4
- ≥ 93.2 (TIF)

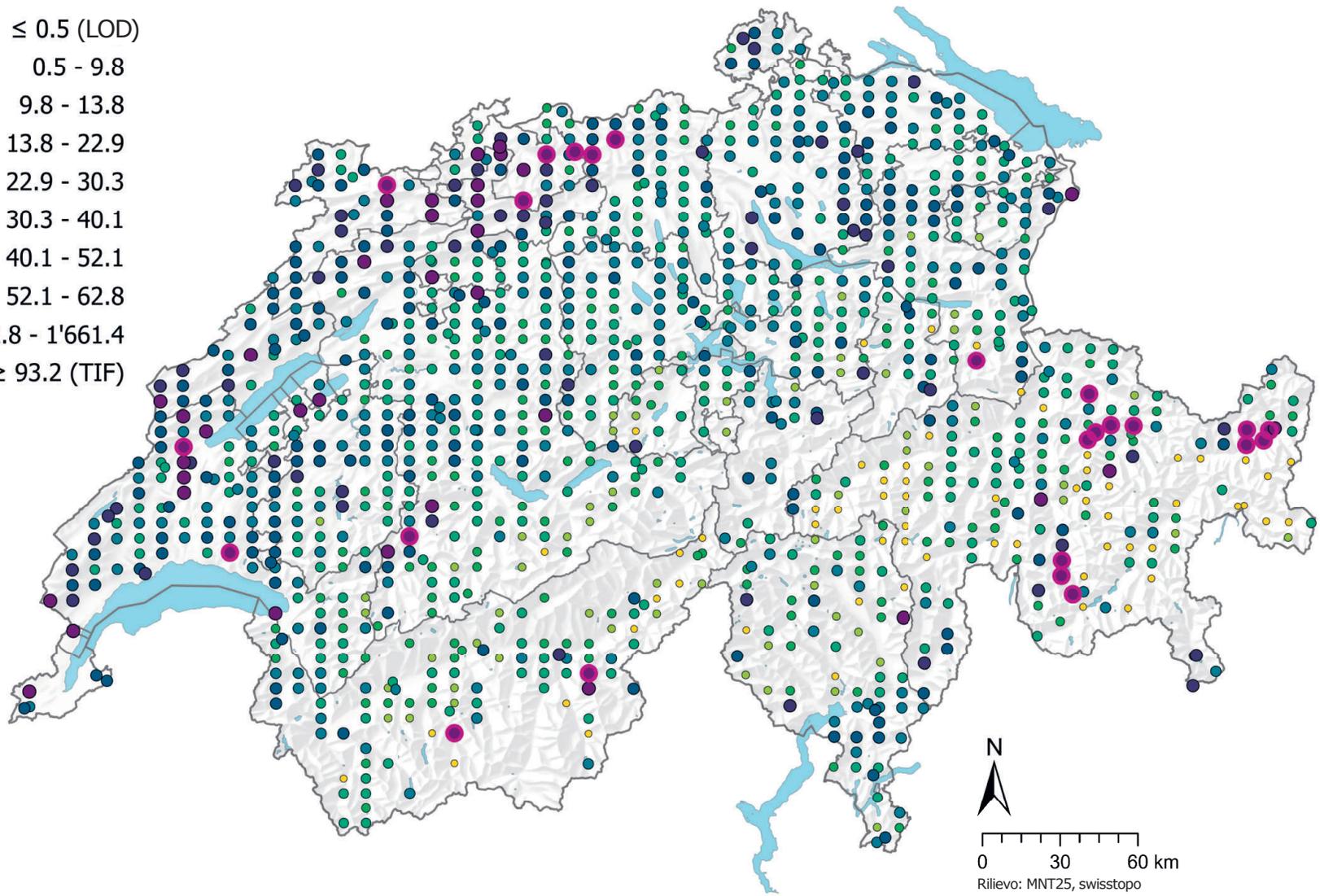


Figura 29 | Distribuzione spaziale delle concentrazioni di cromo (mg/kg di terra fine) misurate nei siti dei programmi MBD, NABO e GEMAS. In caso di più campioni singoli per sito è stata rappresentata la mediana. Le classi corrispondono ai quantili di ordine 5%, 10%, 25%, 50%, 75%, 90% e 95%. TIF: Tukey Inner Fence, outlier secondo Reimann et al. (2018). LOD: limite di rilevabilità.

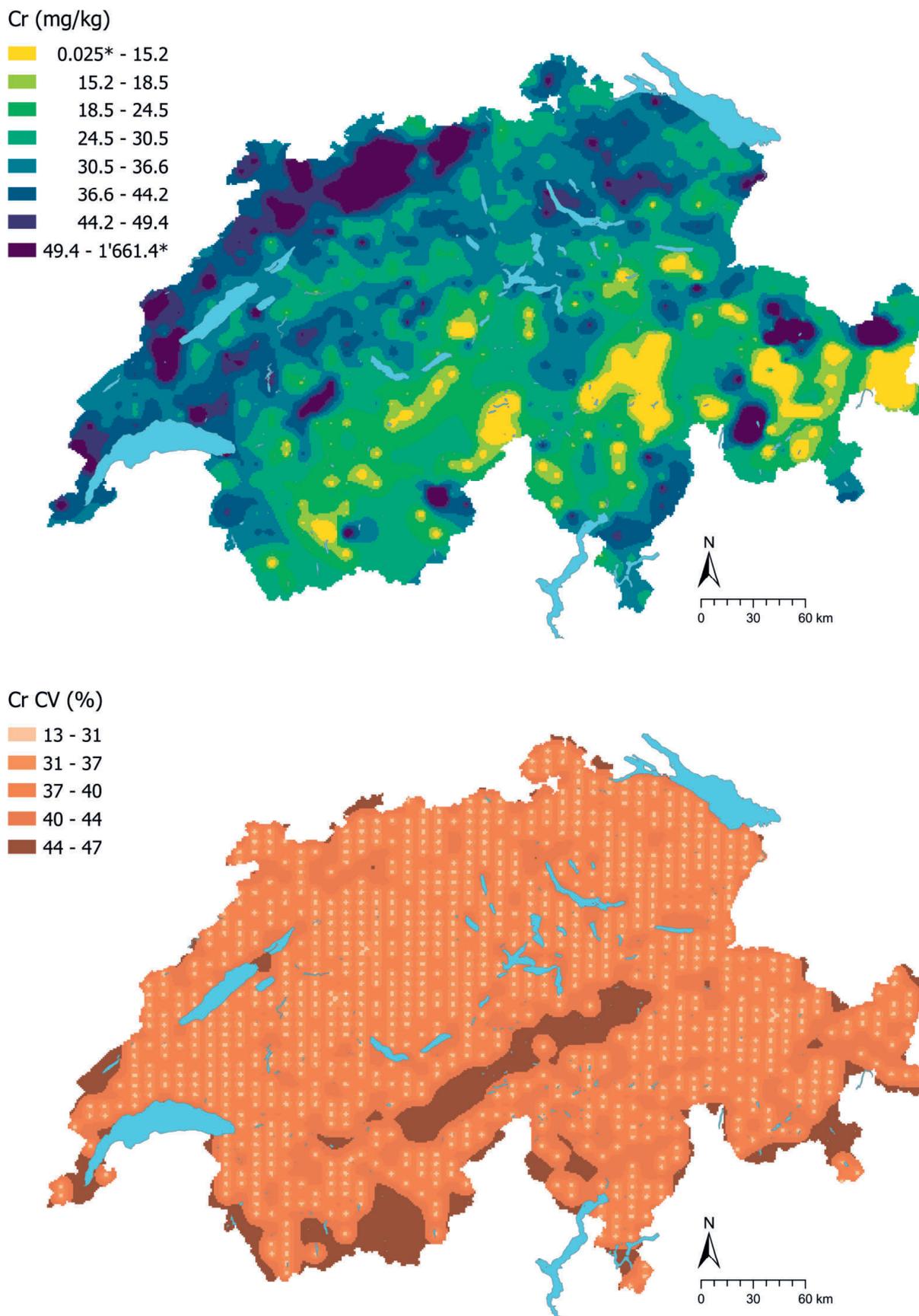


Figura 30 | Concentrazioni interpolate di cromo (mg/kg di terra fine) misurate nei siti dei programmi MBD, NABO e GEMAS (in alto) e coefficiente di variazione (%) delle concentrazioni interpolate (in basso). Le concentrazioni sono state suddivise in otto classi secondo i quantili di ordine 5%, 10%, 25%, 50%, 75%, 90% e 95%. I coefficienti di variazione sono stati suddivisi in cinque classi secondo l'algoritmo Jenks Natural Breaks. L'interpolazione è stata effettuata con il metodo Kriging ordinario (griglia di 1 km x 1 km). Per le classi dei valori interpolati è stato indicato il valore minimo calcolato dal limite di rilevabilità e il valore massimo dei dati puntuali (*).

4.7 Cobalto (Co)

Il cobalto è un metallo del nono gruppo della tavola periodica, i cui minerali smaltite ($[\text{Co}, \text{Fe}, \text{Ni}]\text{As}_2$) e cobaltite (CoAsS) sono molto rari (Reimann *et al.*, 2014). A causa delle sue proprietà siderofile, l'elemento forma spesso minerali con l'arsenico, lo zolfo e/o il selenio (Kabata-Pendias, 2011). Il cobalto è prevalentemente presente nelle rocce ricche di ferro e magnesio, soprattutto in silicati ricchi di ferro, p. es. nelle olivine, nei pirosseni e nelle biotiti nonché in ossidi, p. es. in magnetiti (Tuchschmid, 1995). Per questo motivo, le rocce basiche e ultrabasiche delle Alpi e le loro rocce metamorfiche, ad esempio la serpentinite, nonché i boli di argilla nel massiccio del Giura, hanno tenori molto elevati (Tuchschmid, 1995). Così come il cromo, anche il cobalto è geochemicamente molto legato al nichel, il che può manifestarsi anche nella loro correlazione positiva nei campioni del soprassuolo e nel raggruppamento nell'analisi fattoriale (cap. 3.4.2 e 3.4.3), nonché nelle concentrazioni nettamente, ma non significativamente elevate nei siti assegnati al gruppo delle rocce basiche (figura 32).

Il cobalto è utilizzato prevalentemente nelle batterie: insieme al litio e alla grafite è uno dei componenti principali delle batterie dei veicoli elettrici (Gulley, 2022). Questo è uno dei motivi per cui l'estrazione di cobalto a livello mondiale è quasi decuplicata dal 1995 (22 100 milioni di tonnellate) e il 70 % circa è estratto nella Repubblica democratica del Congo (Gulley, 2022; Ma & Hooda, 2010). Il cobalto è inoltre utilizzato nelle leghe, nella sintesi di composti chimici, nei concimi e nei prodotti farmaceutici (Kabata-Pendias, 2011). Le emissioni di cobalto derivano anche dalla lavorazione del rame e del nichel in particolare, dalla combustione del carbonio e dalla lavorazione dell'acciaio (Reimann *et al.*, 2014).

Nel suolo il cobalto sotto forma di Co(II) diventa sempre più immobile con l'aumentare del valore del pH a causa di un maggiore assorbimento da parte dei componenti del suolo (Amelung *et al.*, 2018b; Ma & Hooda, 2010). Secondo Ma & Hooda (2010) fino al 79 % del cobalto presente nei suoli è associato ad ossi-idrossidi di ferro e manganese poiché in superficie il Co(II) viene ossidato per formare il meno solubile Co(III) e successivamente è incorporato o precipita (Ma & Hooda, 2010). Nei campioni del soprassuolo le concentrazioni di cobalto misurate sono fortemente correlate anche alle concentrazioni di ferro ($R^2 = 0.84$, cap. 6.1), il che da un lato è riconducibile all'origine geogenica del cobalto in rocce contenenti ferro, dall'altro all'associazione nei suoli con ossi-idrossidi di ferro.

Nei suoli si rinvencono spesso concentrazioni di cobalto di 5–15 mg/kg (Amelung *et al.*, 2018b; Ma & Hooda, 2010). In questo intervallo si collocano anche le concentrazioni misurate nel soprassuolo (figura 31). I siti che presentano concentrazioni relativamente elevate di cobalto si trovano occasionalmente nei Grigioni e nell'arco giurassiano (figura 33). In queste regioni si trovano anche i siti con concentrazioni di cromo e nichel definiti come outlier secondo il metodo TIF (figura 29 e figura 61), il che potrebbe indicare un'origine prevalentemente geogenica. I prati e i pascoli denotano concentrazioni di cobalto significativamente più elevate rispetto ai siti boschivi (figura 32). È possibile che il valore del pH più elevato dei prati e dei pascoli rispetto ai boschi innalzi l'assorbimento del cobalto sugli ossidi.

Il cobalto è un elemento essenziale per gli esseri umani e gli animali, poiché, tra le altre cose, è un componente importante della vitamina B_{12} (Amelung *et al.*, 2018b), ma in concentrazioni elevate può essere tossico per le piante e per l'uomo (Ma & Hooda, 2010). Il valore di tolleranza del cobalto per le aree agricole è di 200 mg/kg (Lühr *et al.*, 1996). Questo valore non è stato superato in alcun sito.

Elemento	Simbolo	Numero atomico	Mediana	5 %	95 %
Cobalto	Co	27	8.6 mg/kg	2.6 mg/kg	17.9 mg/kg

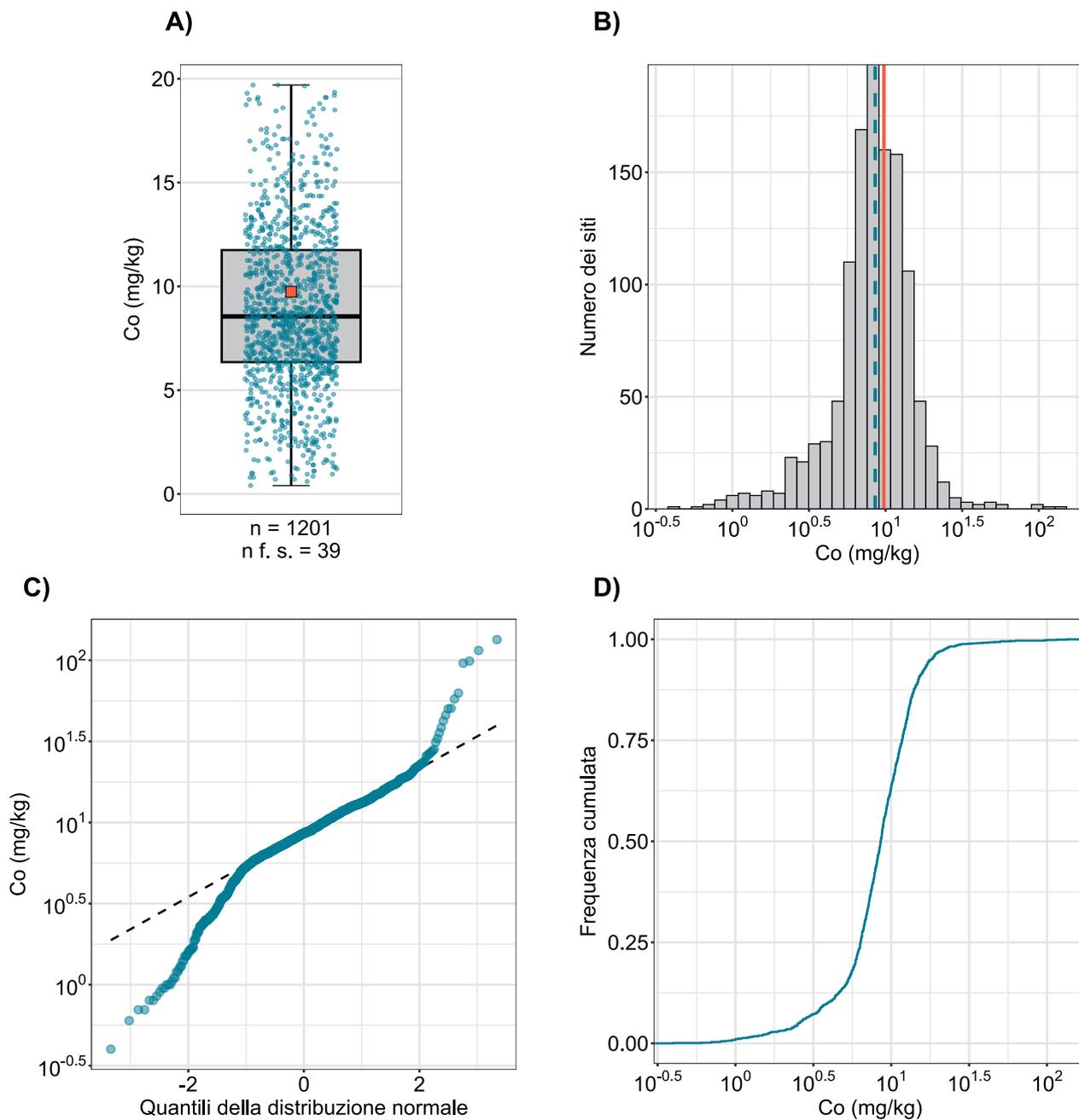


Figura 31 | Distribuzione delle concentrazioni di cobalto (mg/kg di terra fine). I valori misurati al di sotto del limite di rilevabilità non sono stati considerati. La serie di dati rappresentata comprende i siti dei programmi MBD, NABO e GEMAS. n = numero totale dei siti, $n \text{ f. s.}$ = siti che si collocano al di fuori della scala o dei baffi.

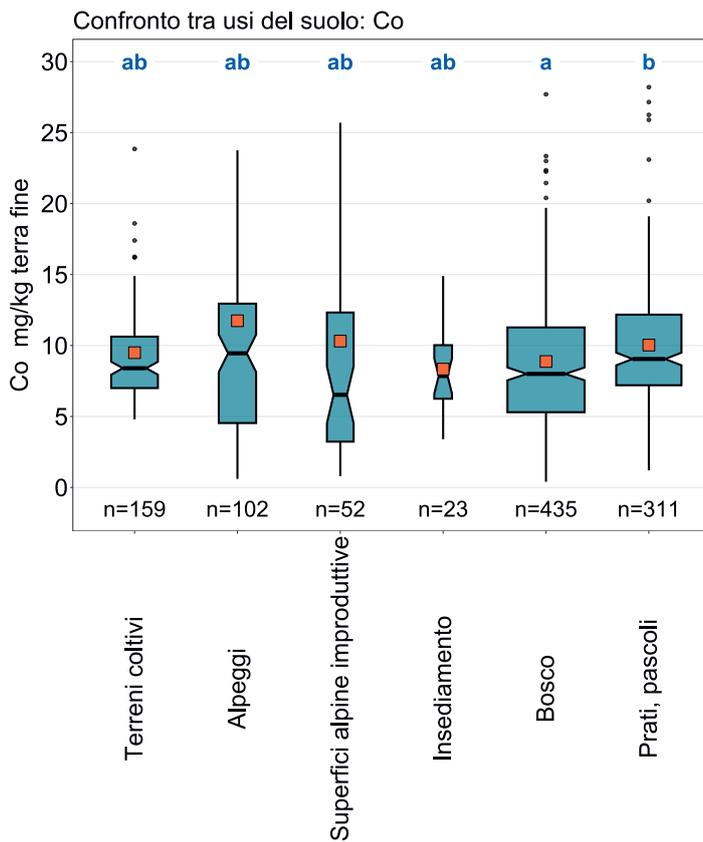
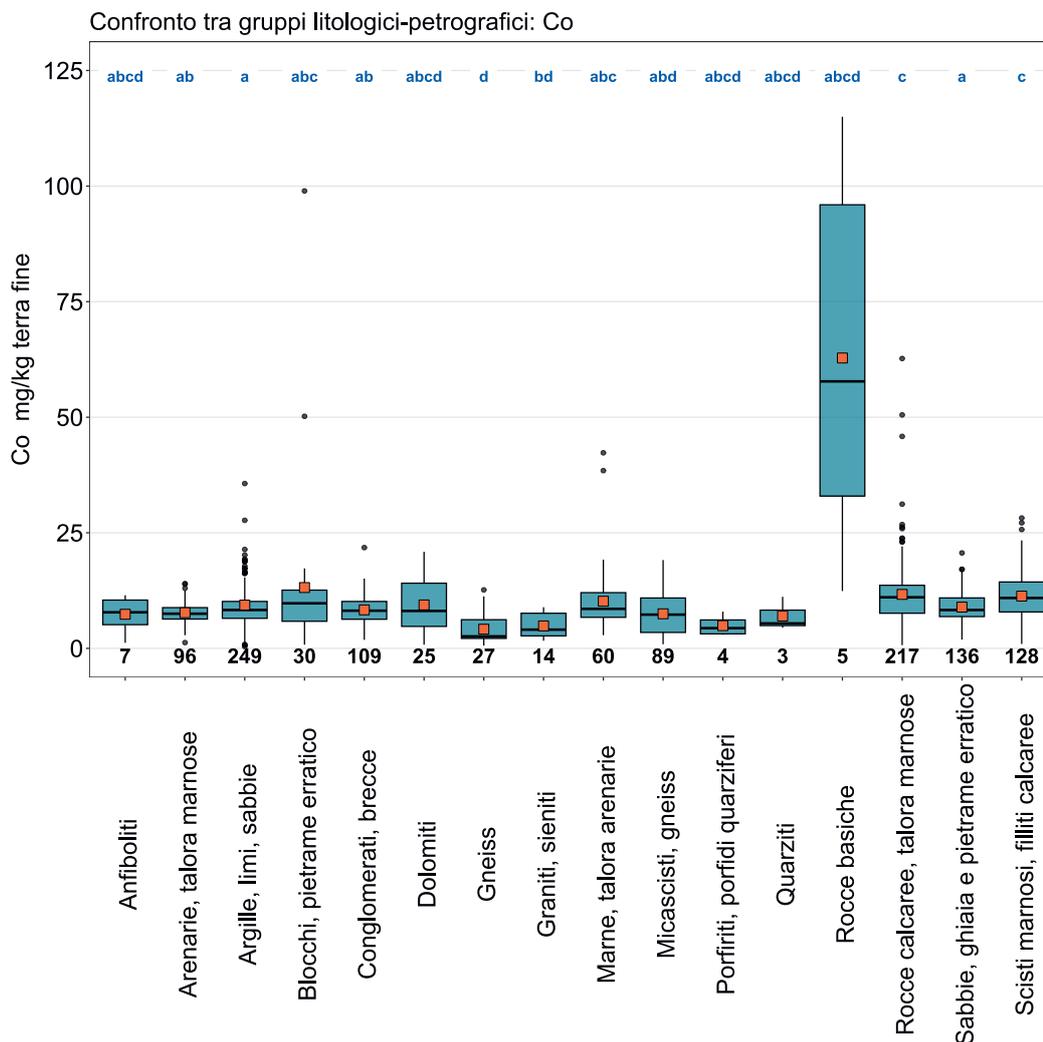


Figura 32 | Confronto delle concentrazioni di cobalto (mg/kg di terra fine) tra gli usi principali dei siti MBD rilevati nell'ambito del programma MBD-Z9 (in alto) e tra i gruppi litologici-petrografici della carta semplificata delle materie prime minerali superficiali della Svizzera (1:500000, swisstopo, in basso). Per ogni sito è stata utilizzata per l'analisi la mediana dei campioni singoli (serie di dati dei programmi MBD, NABO e GEMAS). Il numero dei siti per singolo gruppo è riportato sotto i riquadri. Lettere in blu: differenze significative tra i gruppi ($p < 0.001$) basandosi su un test Wilcoxon Rank Sum con aggiustamento del valore p secondo Benjamini e Hochberg. Non sono rappresentati tutti gli outlier. Quadrato arancione: media dei dati.



Co (mg/kg)

- ≤ 0.1 (LOD)
- 0.1 - 2.6
- 2.6 - 3.9
- 3.9 - 6.4
- 6.4 - 8.6
- 8.6 - 11.8
- 11.8 - 14.9
- 14.9 - 17.9
- 17.9 - 134.2
- ≥ 29.6 (TIF)

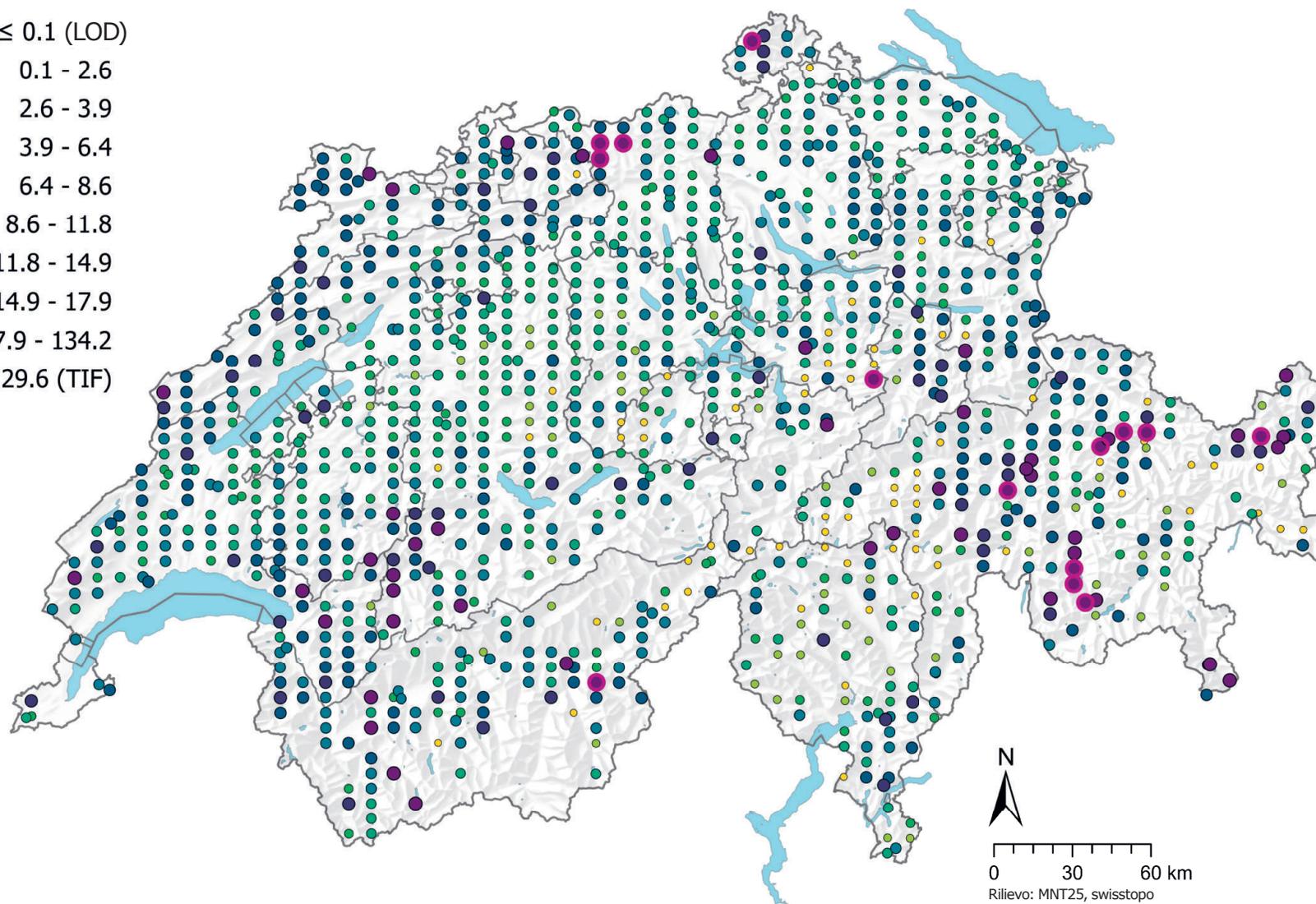
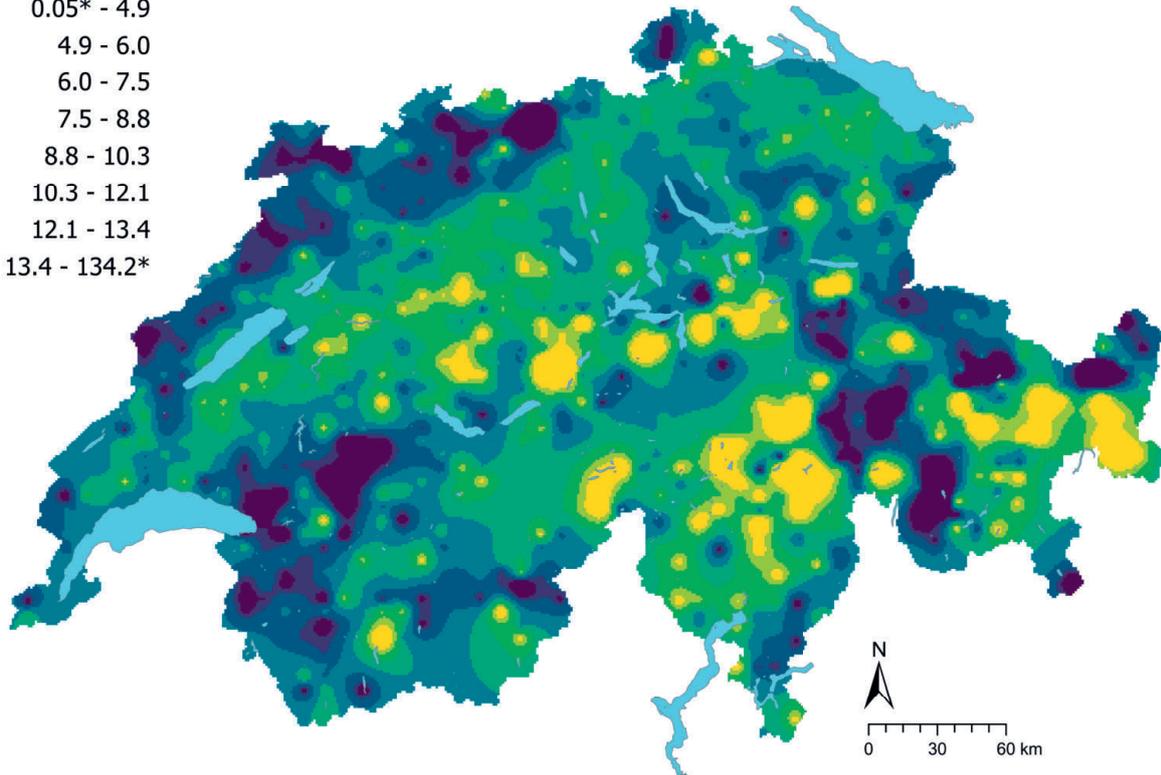
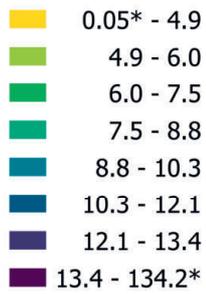


Figura 33 | Distribuzione spaziale delle concentrazioni di cobalto (mg/kg di terra fine) misurate nei siti dei programmi MBD, NABO e GEMAS. In caso di più campioni singoli per sito è stata rappresentata la mediana. Le classi corrispondono ai quantili di ordine 5 %, 10 %, 25 %, 50 %, 75 %, 90 % e 95 %. TIF: Tukey Inner Fence, outlier secondo Reimann et al. (2018). LOD: limite di rilevanza.

Co (mg/kg)



Co CV (%)

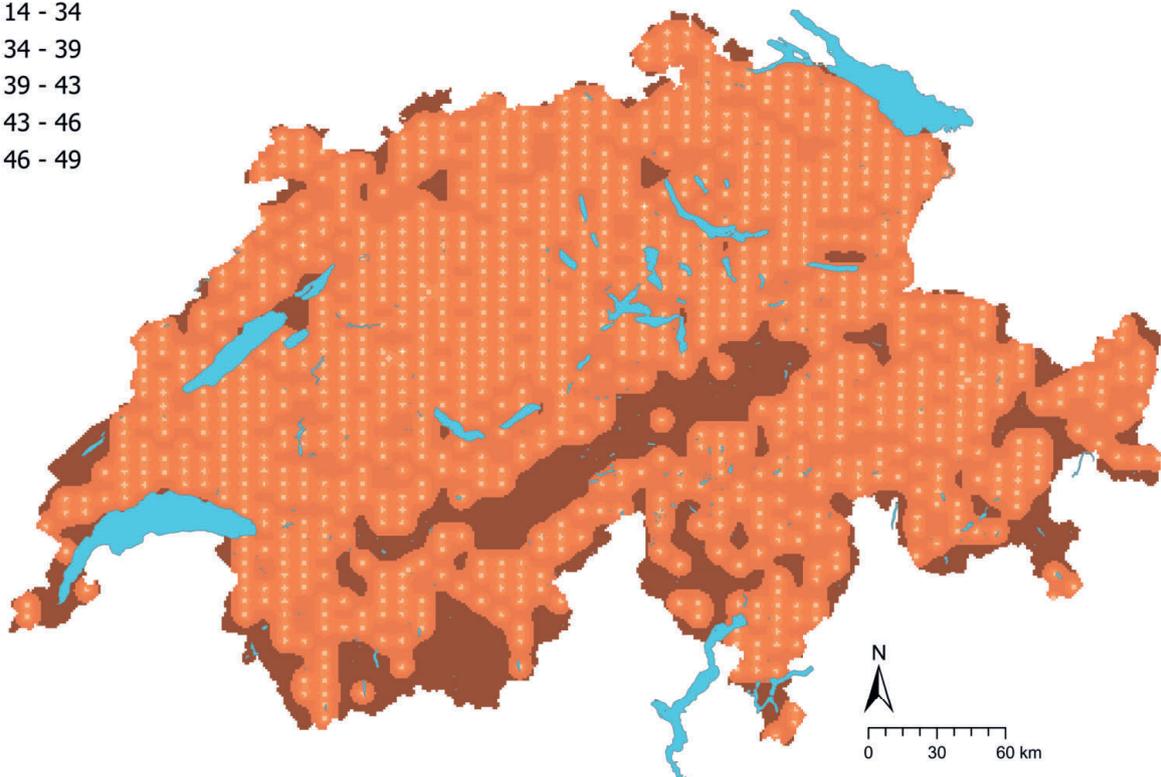
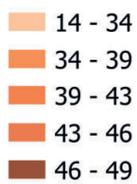


Figura 34 | Concentrazioni interpolate di cobalto (mg/kg di terra fine) misurate nei siti dei programmi MBD, NABO e GEMAS (in alto) e coefficiente di variazione (%) delle concentrazioni interpolate (in basso). Le concentrazioni sono state suddivise in otto classi secondo i quantili di ordine 5%, 10%, 25%, 50%, 75%, 90% e 95%. I coefficienti di variazione sono stati suddivisi in cinque classi secondo l'algoritmo Jenks Natural Breaks. L'interpolazione è stata effettuata con il metodo Kriging ordinario (griglia di 1 km × 1 km). Per le classi dei valori interpolati è stato indicato il valore minimo calcolato dal limite di rilevabilità e il valore massimo dei dati puntuali (*).

4.8 Ferro (Fe)

Il ferro è un metallo essenziale che appartiene al gruppo 8 della tavola periodica. I due cationi Fe^{2+} e Fe^{3+} formano insieme il 5.1 % della crosta terrestre. Il ferro è dunque il quarto elemento più diffuso, dopo l'alluminio (Amelung *et al.*, 2018a). I principali minerali di ferro sono gli ossidi di ferro come magnetite (Fe_3O_4), ematite (Fe_2O_3), goethite ($\text{FeO}[\text{OH}]$) e pirite (FeS_2). Il ferro è inoltre contenuto in minerali tra cui olivine, pirosseni, anfiboli e miche (Reimann *et al.*, 2014). Le più elevate concentrazioni di ferro si riscontrano nelle rocce mafiche e ultramafiche con 70–90 g/kg (Reimann *et al.*, 2014). I boli di argilla, per lo più argille caoliniche prive di calcare formatesi con l'erosione degli strati di roccia del Giurassico, contengono dal 4 % al 18 % di ossido di ferro (FGS, 2023b). Queste concrezioni di minerale di ferro depositate (limoniti pisolitiche) sono state estratte per la produzione del ferro. In Svizzera, l'estrazione del minerale di ferro è documentata in diversi luoghi, in particolare nella Svizzera settentrionale e nei Grigioni, nonché in Ticino. In queste regioni sono misurate concentrazioni di ferro relativamente elevate anche nel soprassuolo (figura 37). Nell'Altopiano i tenori di ferro negli strati superficiali dei suoli sono piuttosto bassi rispetto agli altri siti.

Il metallo era utilizzato già nell'Età del Ferro, da cui ne prende il nome, iniziata con la sua estrazione e lavorazione in Medio Oriente intorno al 1200 a.C. Nell'ottavo secolo a.C. la lavorazione del ferro si diffuse anche in Svizzera (Drack, 1968). Nel 2022 sono stati estratti dalle miniere 1.6 miliardi di tonnellate di ferro su scala globale, la maggior parte dei quali è utilizzata nell'industria siderurgica e dell'acciaio (USGS, 2023).

La concentrazione di ferro e la sua forma nei suoli dipende fortemente dal valore del pH e dalle condizioni redox prevalenti. Con l'erosione di minerali ferrosi, i cationi Fe^{2+} sono ossidati a Fe^{3+} , quindi idrolizzati in ossidi di ferro rosso-bruni (p. es. goethite, ematite e ferridrite) (Amelung *et al.*, 2018a). Gli ossianioni, per esempio fosfato o selenite, così come i cationi dei metalli pesanti e degli oligoelementi (p. es. Cr^{3+} , Hg^{2+} , Pb^{2+}), possono complessarsi sulle superfici degli ossidi di ferro, riducendone quindi la mobilità nei suoli (Amelung *et al.*, 2018c). Gli ossidi di ferro sono scarsamente solubili, ma se le condizioni del suolo diventano anaerobiche, per esempio a causa di ristagni di acqua, vengono ridotti a Fe^{2+} e disciolti dall'ossidazione microbica della materia organica del suolo. Ciò comporta non solo il rilascio di Fe^{2+} , ma anche di elementi e composti chimici complessi. In pedologia questa riduzione degli ossidi di ferro a Fe^{2+} sotto l'influenza del ristagno di acqua o dell'umidità del terreno, con il conseguente cambiamento di colore del suolo da rosso-bruno a grigio, è nota come gleyficazione. Non appena il Fe^{2+} disciolto raggiunge le aree aerobiche, precipita nuovamente sotto forma di ossido di ferro, dando origine alle tipiche macchie di ruggine.

Il ferro è un micronutriente importante sia per le piante, sia per l'uomo e gli animali. Le concentrazioni misurate, con una mediana di 21.8 g/kg (tabella 2), si muovono all'interno dell'intervallo dei tenori documentati nei suoli (2–50 g/kg; Amelung *et al.*, 2018). Occorre tuttavia considerare che nelle piante si può verificare una carenza di ferro anche su suoli contenenti carbonato di calcio con tenori elevati di ossidi di ferro a causa dell'immobilizzazione (Amelung *et al.*, 2018a). Nei prati e nei pascoli sono state misurate concentrazioni notevolmente più elevate di ferro rispetto ai siti boschivi (figura 36). Ciò potrebbe essere imputabile a un'elevata solubilità e, quindi, a un arricchimento di ferro nei boschi rispetto ai prati e ai pascoli. Tuttavia le concentrazioni di ferro non sono correlate al valore del pH (cap. 5.1 e 6.1).

Elemento	Simbolo	Numero atomico	Mediana	5 %	95 %
Ferro	Fe	26	21.8 g/kg	11.4 g/kg	38.3 g/kg

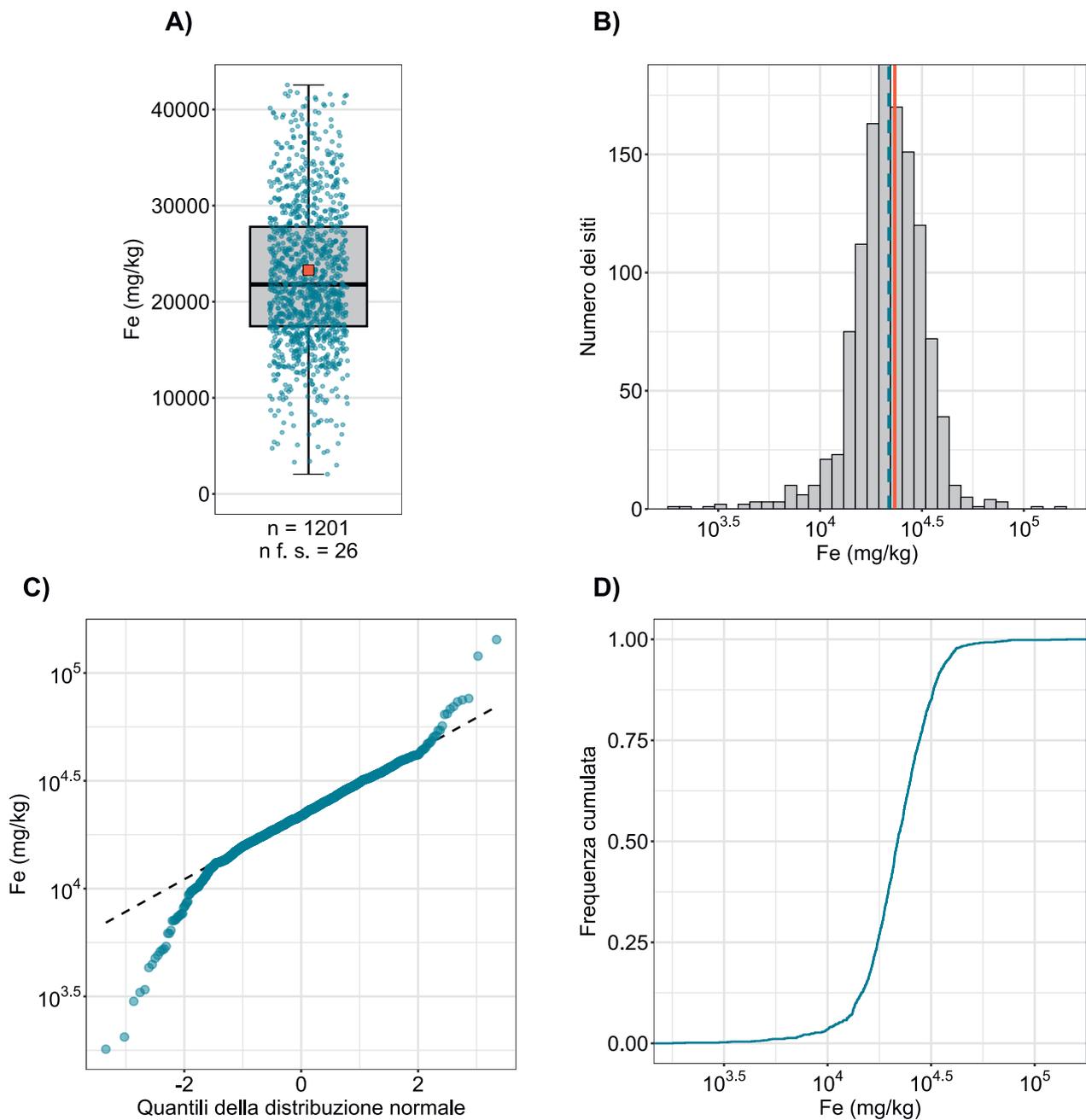


Figura 35 | Distribuzione delle concentrazioni di ferro (mg/kg di terra fine). Per ogni sito è stata attribuita come valore la mediana dei campioni singoli. I valori misurati al di sotto del limite di rilevabilità non sono stati considerati. La serie di dati rappresentata comprende i siti dei programmi MBD, NABO e GEMAS. n = numero totale dei siti, n f. s. = siti che si collocano al di fuori della scala o dei baffi.

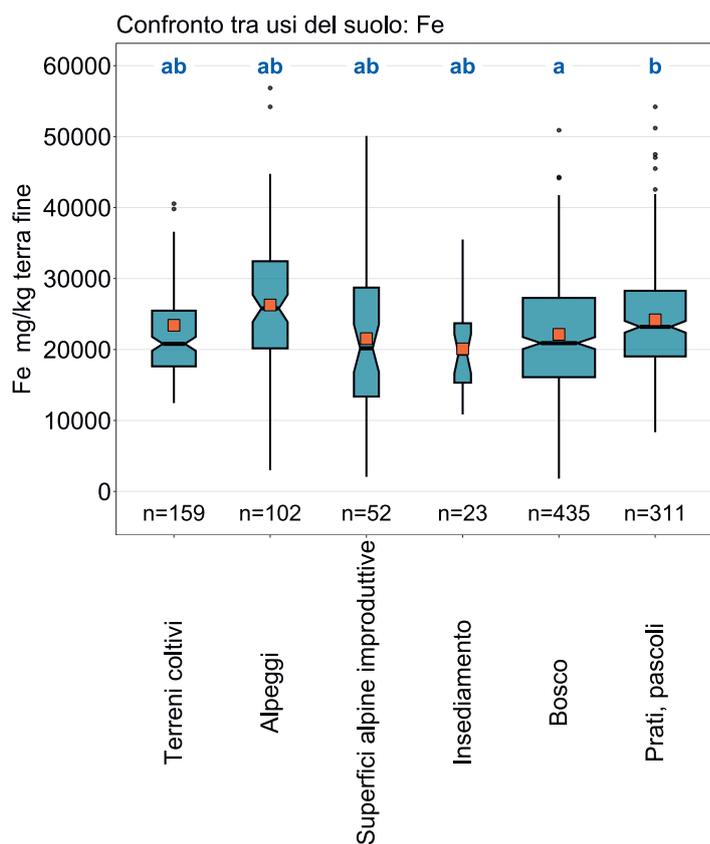
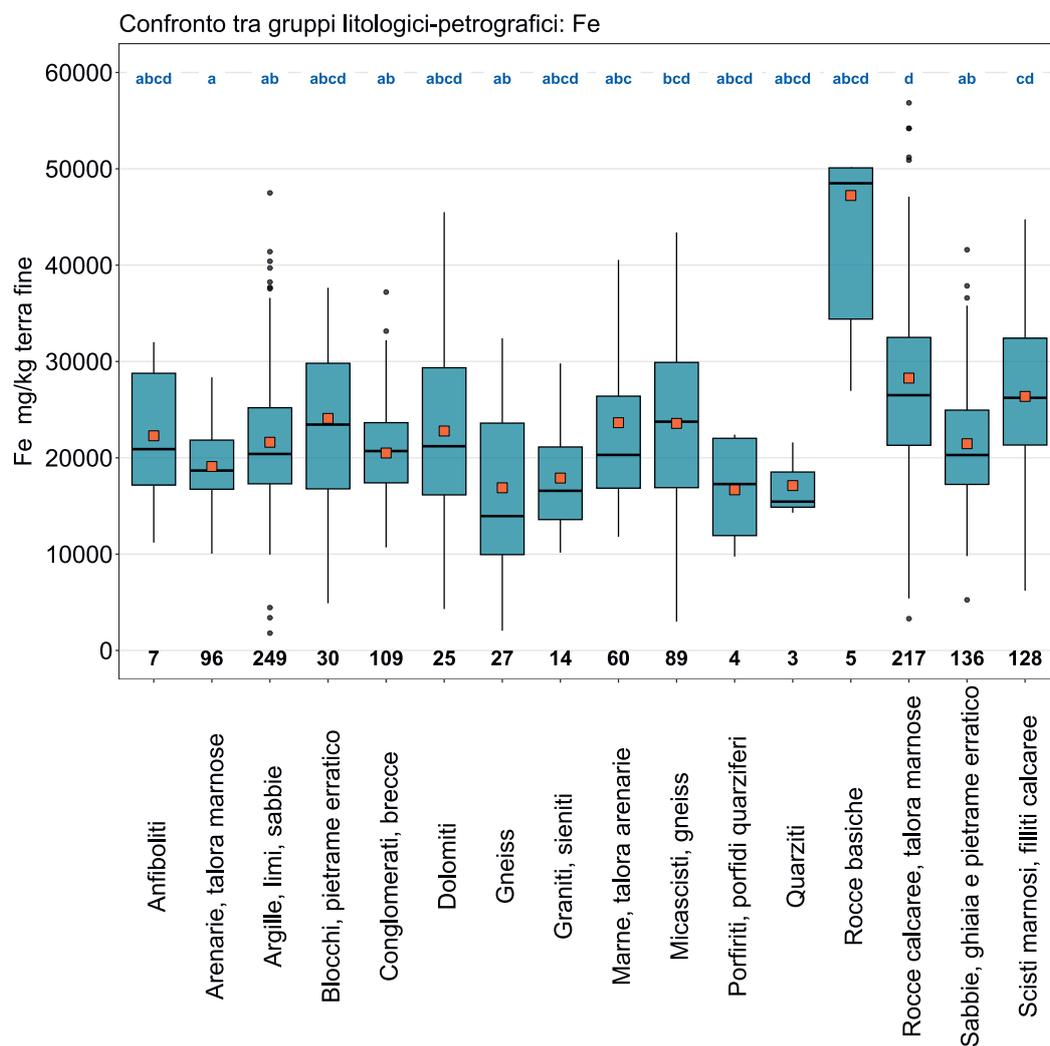


Figura 36 | Confronto delle concentrazioni di ferro (mg/kg di terra fine) tra gli usi principali dei siti MBD rilevati nell'ambito del programma MBD-Z9 (in alto) e tra i gruppi litologici-petrografici della carta semplificata delle materie prime minerali superficiali della Svizzera (1: 500 000, swisstopo, in basso). Per ogni sito è stata utilizzata per l'analisi la mediana dei campioni singoli (serie di dati dei programmi MBD, NABO e GEMAS). Il numero dei siti per singolo gruppo è riportato sotto i riquadri. Lettere in blu: differenze significative tra i gruppi ($p < 0.001$) basandosi su un test Wilcoxon Rank Sum con aggiustamento del valore p secondo Benjamini e Hochberg. Non sono rappresentati tutti gli outlier. Quadrato arancione: media dei dati.



Fe (g/kg)

- ≤ 0.1 (LOD)
- 0.1 - 11.4
- 11.4 - 13.7
- 13.7 - 17.5
- 17.5 - 21.8
- 21.8 - 27.8
- 27.8 - 33.7
- 33.7 - 38.3
- 38.3 - 142.9
- ≥ 55.9 (TIF)

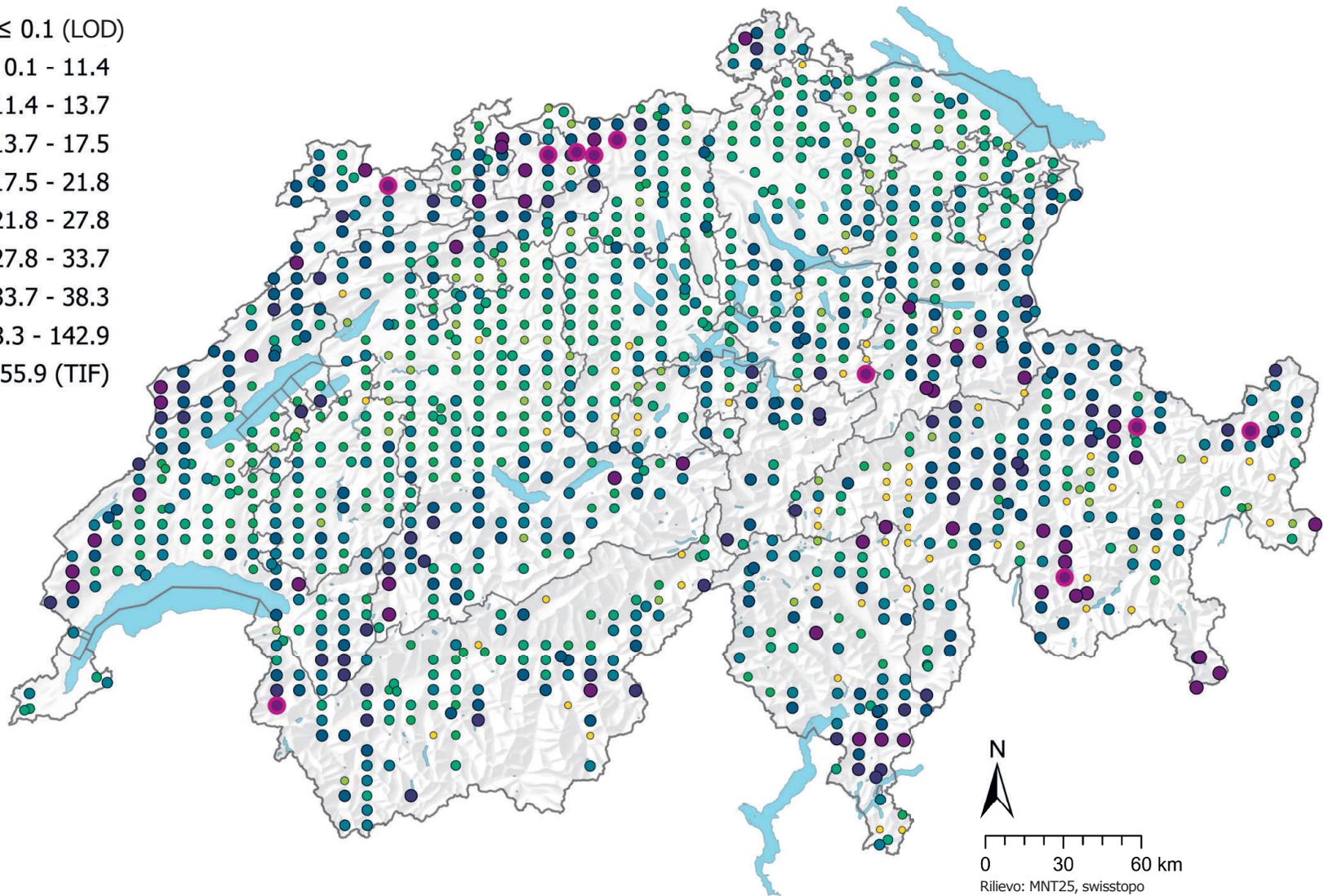
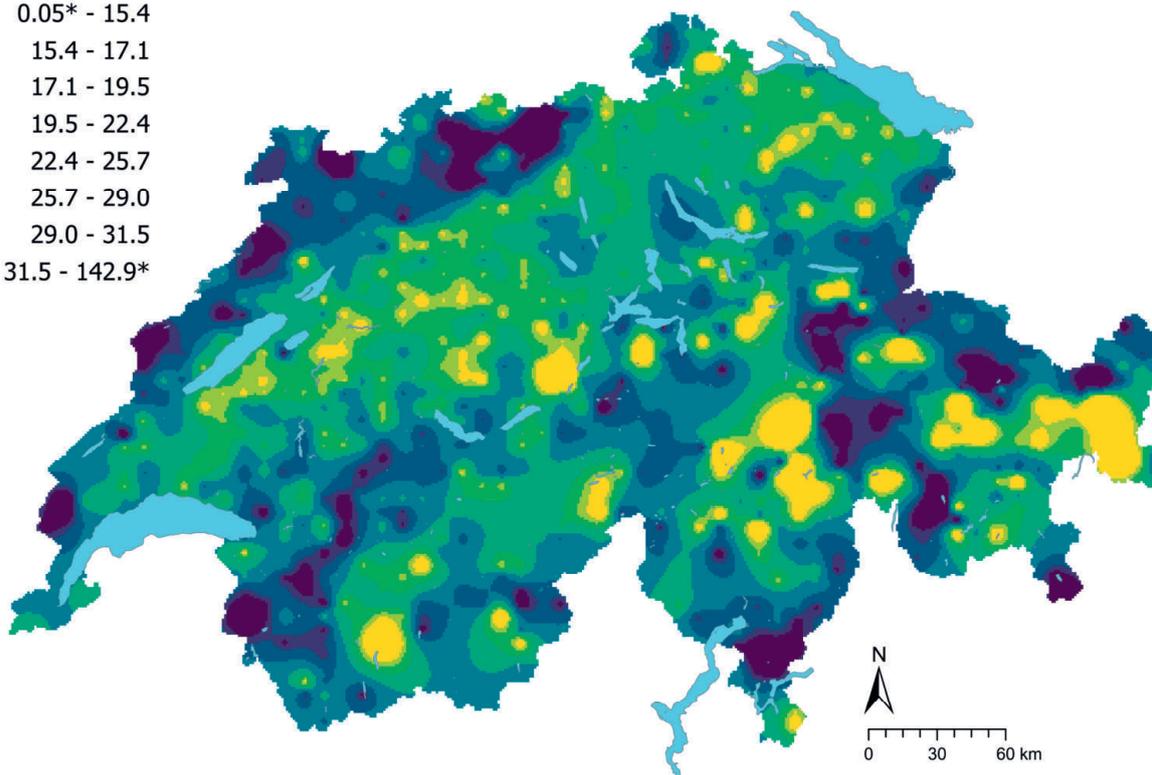
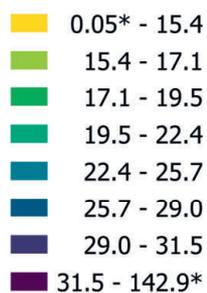


Figura 37 | Distribuzione spaziale delle concentrazioni di ferro (mg/kg di terra fine) misurate nei siti dei programmi MBD, NABO e GEMAS. In caso di più campioni singoli per sito è stata rappresentata la mediana. Per i valori di misurazione al di sotto del limite di rilevabilità (LOD) è stato assegnato il valore di 0.5 LOD. Le classi corrispondono ai quantili di ordine 5%, 10%, 25%, 50%, 75%, 90% e 95%. TIF: Tukey Inner Fence, outlier secondo Reimann et al. (2018). LOD: limite di rilevabilità.

Fe (g/kg)



Fe CV (%)

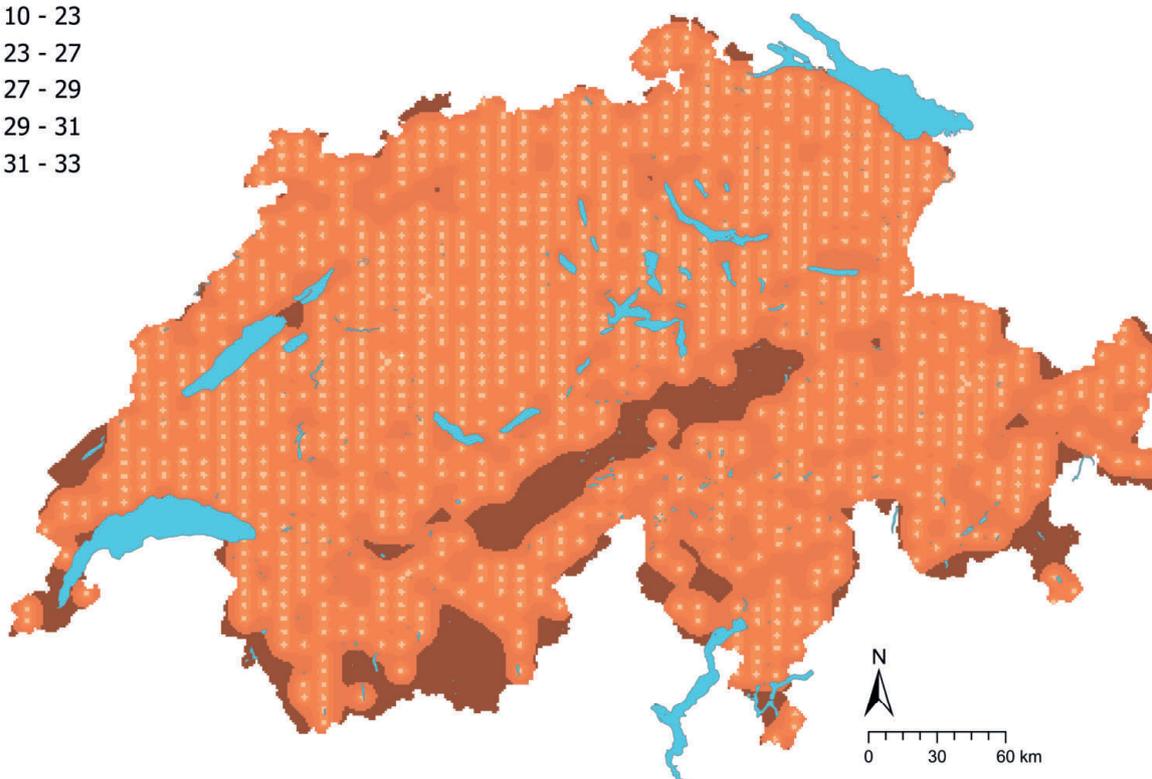
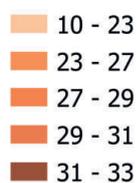


Figura 38 | Concentrazioni interpolate di ferro (mg/kg di terra fine) misurate nei siti dei programmi MBD, NABO e GEMAS (in alto) e coefficiente di variazione (%) delle concentrazioni interpolate (in basso). Le concentrazioni sono state suddivise in otto classi secondo i quantili di ordine 5%, 10%, 25%, 50%, 75%, 90% e 95%. I coefficienti di variazione sono stati suddivisi in cinque classi secondo l'algoritmo Jenks Natural Breaks. L'interpolazione è stata effettuata con il metodo Kriging ordinario (griglia di 1 km x 1 km). Per le classi dei valori interpolati è stato indicato il valore minimo calcolato dal limite di rilevabilità e il valore massimo dei dati puntuali (*).

4.9 Rame (Cu)

Il rame è un metallo appartenente all'undicesimo gruppo della tavola periodica e costituisce lo 0.01 % della geosfera (crosta terrestre + atmosfera + idrosfera) analogamente al nichel e allo zinco (Fluck & Heumann, 2017). Tra i principali minerali del rame si annoverano, per esempio, la malachite (carbonato di rame), la calcopirite (CuFeS_2) e la bornite (Cu_5FeS_4) (Reimann *et al.*, 2014). In altri minerali il rame compare prevalentemente in solfuri e solfosali nonché negli arseniuri, a causa della sua notevole affinità con lo zolfo. Può essere inoltre presente sotto forma di oligoelemento negli ossidi di ferro e nei minerali ferro-magnesiaci (p. es. in olivine, pirosseni, anfiboli e biotiti) (Tuchschmid, 1995). Tuchschmid (1995) ha documentato tenori molto elevati di rame nelle rocce basiche e nelle rocce argillose dei flysch e degli scisti grigionesi nonché degli scisti verdi delle Alpi. La presenza geogenica del rame è documentata nelle Alpi vallesane e della Svizzera orientale (FGS, 2023b; Simoni *et al.*, 2014). A differenza di altri elementi, le aree con tenori elevati e quelle con tenori bassi di rame sono meno chiaramente delimitabili dalla distribuzione spaziale dei dati di misurazione (figura 41). Alcuni siti definiti come outlier secondo il metodo TIF nella regione alpina potrebbero essere riconducibili soprattutto alla presenza geogenica di rame.

Il rame è uno dei primi metalli estratti e lavorati dall'uomo oltre 5000 anni fa (Reimann *et al.*, 2014). Grazie alla sua conducibilità elettrica e termica e alla resistenza alla corrosione, è un'importante materia prima per l'industria elettrica e delle costruzioni (Bader *et al.*, 2011). A causa della sua tossicità sui microrganismi, il rame è inoltre utilizzato nei pesticidi e nei concimi destinati all'agricoltura (Bader *et al.*, 2011). In Svizzera l'emissione modellizzata di rame nei suoli e nei sistemi acquatici nel 2000 ammontava a 800t, di cui il 70% proveniva dall'agricoltura e il 20% dalla corrosione degli edifici (grondaie ecc.) (Bader *et al.*, 2011; Simoni *et al.*, 2014). Nei campioni prelevati dal soprassuolo, i siti nelle aree coltivate e quelli negli insediamenti presentano concentrazioni molto più elevate di rame rispetto agli altri usi del suolo (figura 40). Nel periodo compreso tra il 1985 e il 2009, nella rete di misurazione NABO è stato osservato un aumento delle concentrazioni di rame nel soprassuolo imputabile ai concimi aziendali sia nei siti adibiti a pascolo intensivo sia in quelli delle aree coltivate (Gross *et al.*, 2021; Gubler *et al.*, 2015).

Nel suolo, il rame è fortemente adsorbito su minerali argillosi, ossidi di ferro e manganese e sulla materia organica del suolo (Hough, 2010). La correlazione tra le concentrazioni misurate di rame e quelle di nichel ($R^2 = 0.65$) potrebbe avere origine geogenica (mineralizzazioni solforate di nichel e rame; Tuchschmid, 1995). La correlazione con lo zinco ($R^2 = 0.68$) si basa presumibilmente sulle immissioni causate dalle attività agricole, in particolare i concimi aziendali (Gubler *et al.*, 2015). Tuttavia i cationi bivalenti dei tre elementi denotano un forte assorbimento dipendente dal pH, per esempio sulle superfici di ossido (Amelung *et al.*, 2018c), il che potrebbe spiegare le correlazioni tra i tre elementi con un comportamento simile nei suoli nelle stesse condizioni.

Il rame è un elemento essenziale per tutti gli organismi viventi, ma può essere tossico in concentrazioni elevate soprattutto per le piante e alcuni animali (Amelung *et al.*, 2018a). I valori di tolleranza e di guardia per le aree agricole e gli ecosistemi non agricoli sono fissati a 50 mg/kg secondo Eikmann *et al.* (1993). Questo valore è stato superato in 27 siti, di cui sei nelle aree vitivinicole. Molto probabilmente si tratta di immissioni storiche di rame come pesticida. Al contrario, la carenza di rame nelle piante può verificarsi con concentrazioni nel suolo inferiori a 5 mg/kg. Reimann *et al.* (2014) hanno ipotizzato che in Europa la carenza di rame costituisce un problema più grave della sua tossicità. In Svizzera sono state misurate concentrazioni inferiori a questo valore limite teorico per la carenza di rame nel 4% circa dei siti.

Elemento	Simbolo	Numero atomico	Mediana	5 %	95 %
Rame	Cu	29	18.1 mg/kg	5.8 mg/kg	40.8 mg/kg

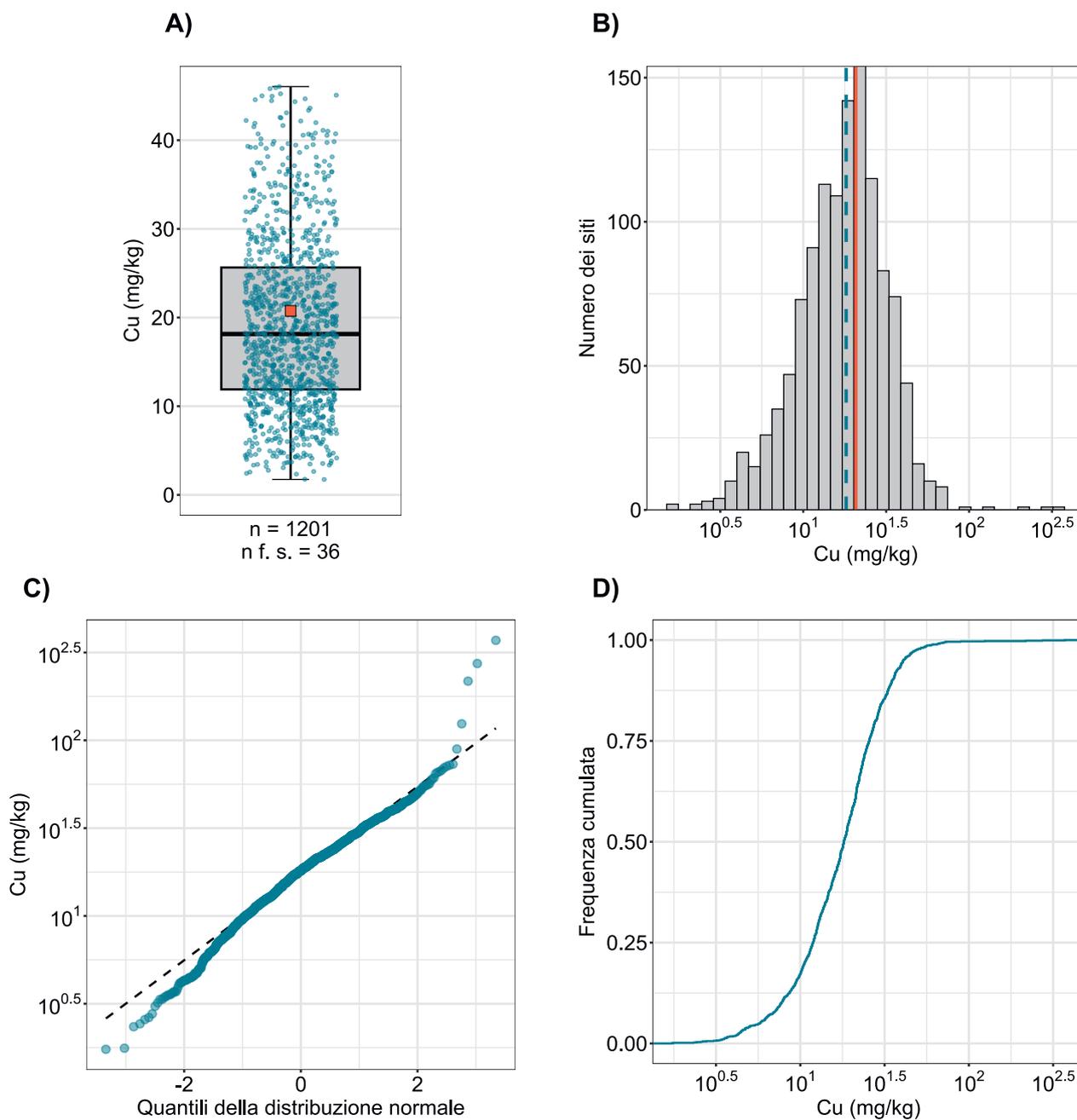


Figura 39 | Distribuzione delle concentrazioni di rame (mg/kg di terra fine). Per ogni sito è stata attribuita come valore la mediana dei campioni singoli. La serie di dati rappresentata comprende i siti dei programmi MBD, NABO e GEMAS. n = numero totale dei siti, $n \text{ f. s.}$ = siti che si collocano al di fuori della scala o dei baffi.

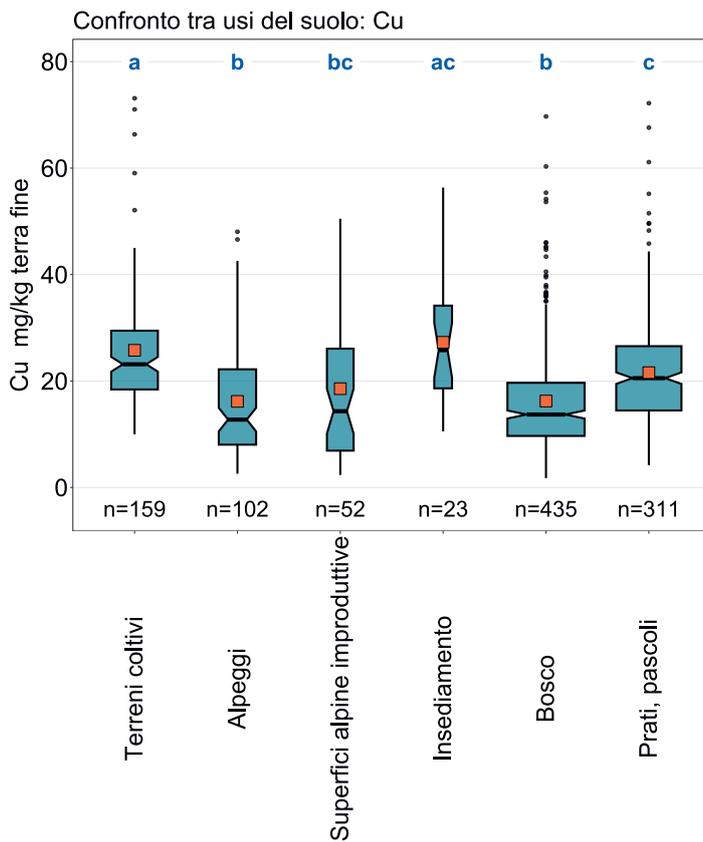
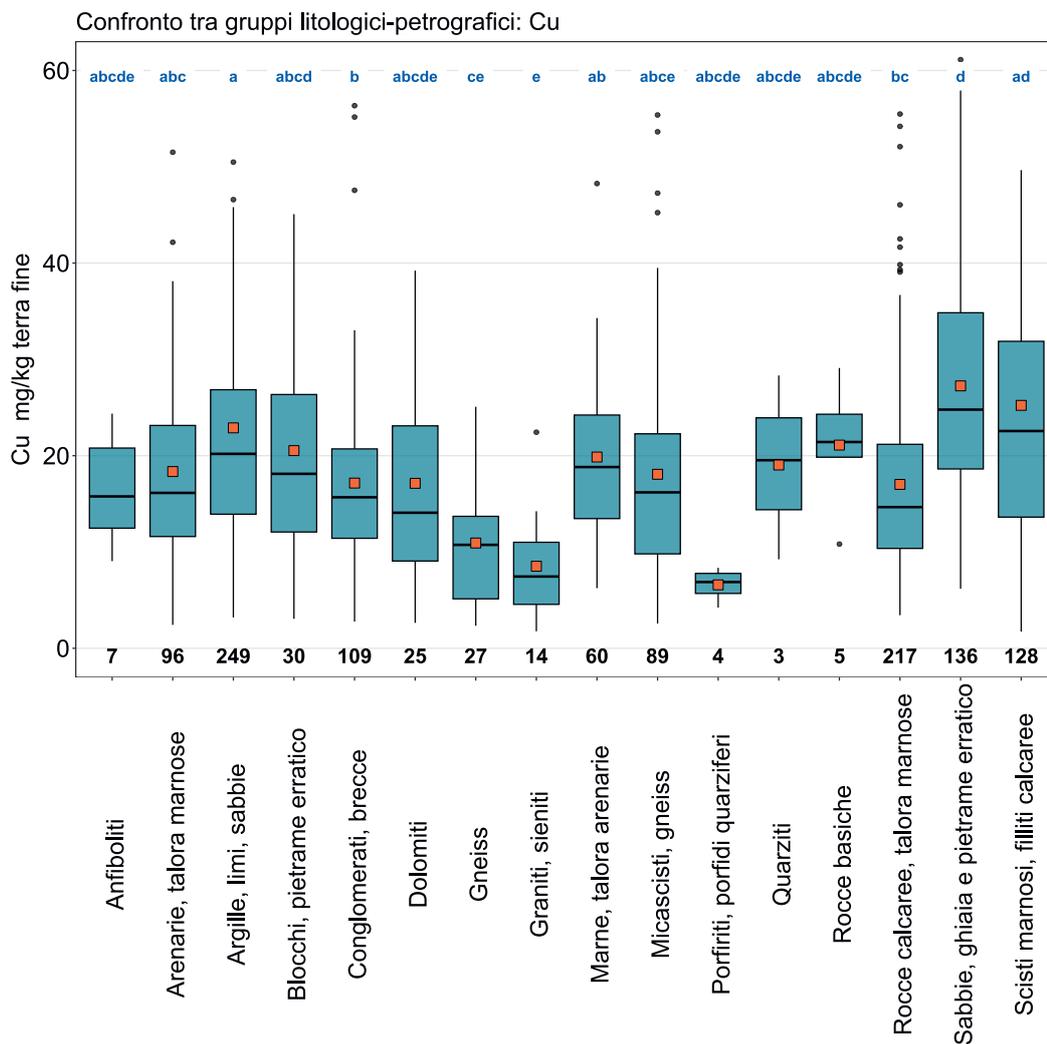


Figura 40 | Confronto delle concentrazioni di rame (mg/kg di terra fine) tra gli usi principali dei siti MBD rilevati nell'ambito del programma MBD-Z9 (in alto) e tra i gruppi litologici-petrografici della carta semplificata delle materie prime minerali superficiali della Svizzera (1:500 000, swisstopo, in basso). Per ogni sito è stata utilizzata per l'analisi la mediana dei campioni singoli (serie di dati dei programmi MBD, NABO e GEMAS). Il numero dei siti per singolo gruppo è riportato sotto i riquadri. Lettere in blu: differenze significative tra i gruppi ($p < 0.001$) basandosi su un test Wilcoxon Rank Sum con aggiustamento del valore p secondo Benjamini e Hochberg. Non sono rappresentati tutti gli outlier. Quadrato arancione: media dei dati.



Cu (mg/kg)

- ≤ 0.01 (LOD)
- 0.01 - 5.8
- 5.8 - 7.7
- 7.7 - 11.9
- 11.9 - 18.1
- 18.1 - 25.7
- 25.7 - 35.0
- 35.0 - 40.8
- 40.8 - 371.1
- ≥ 81.2 (TIF)

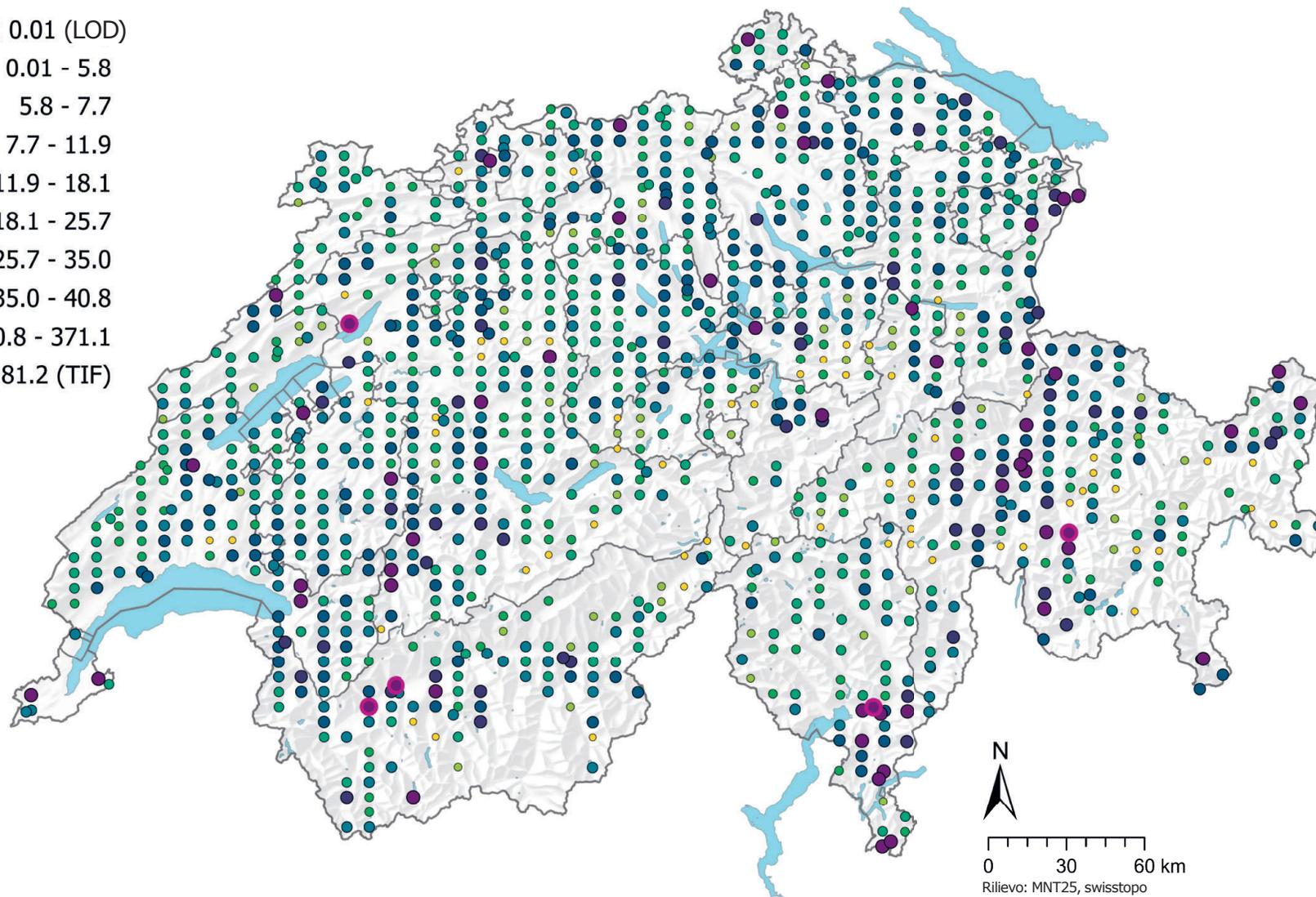


Figura 41 | Distribuzione spaziale delle concentrazioni di rame (mg/kg di terra fine) misurate nei siti dei programmi MBD, NABO e GEMAS. In caso di più campioni singoli per sito è stata rappresentata la mediana. Le classi corrispondono ai quantili di ordine 5 %, 10 %, 25 %, 50 %, 75 %, 90 % e 95 %. TIF: Tukey Inner Fence, outlier secondo Reimann et al. (2018). LOD: limite di rilevanza.

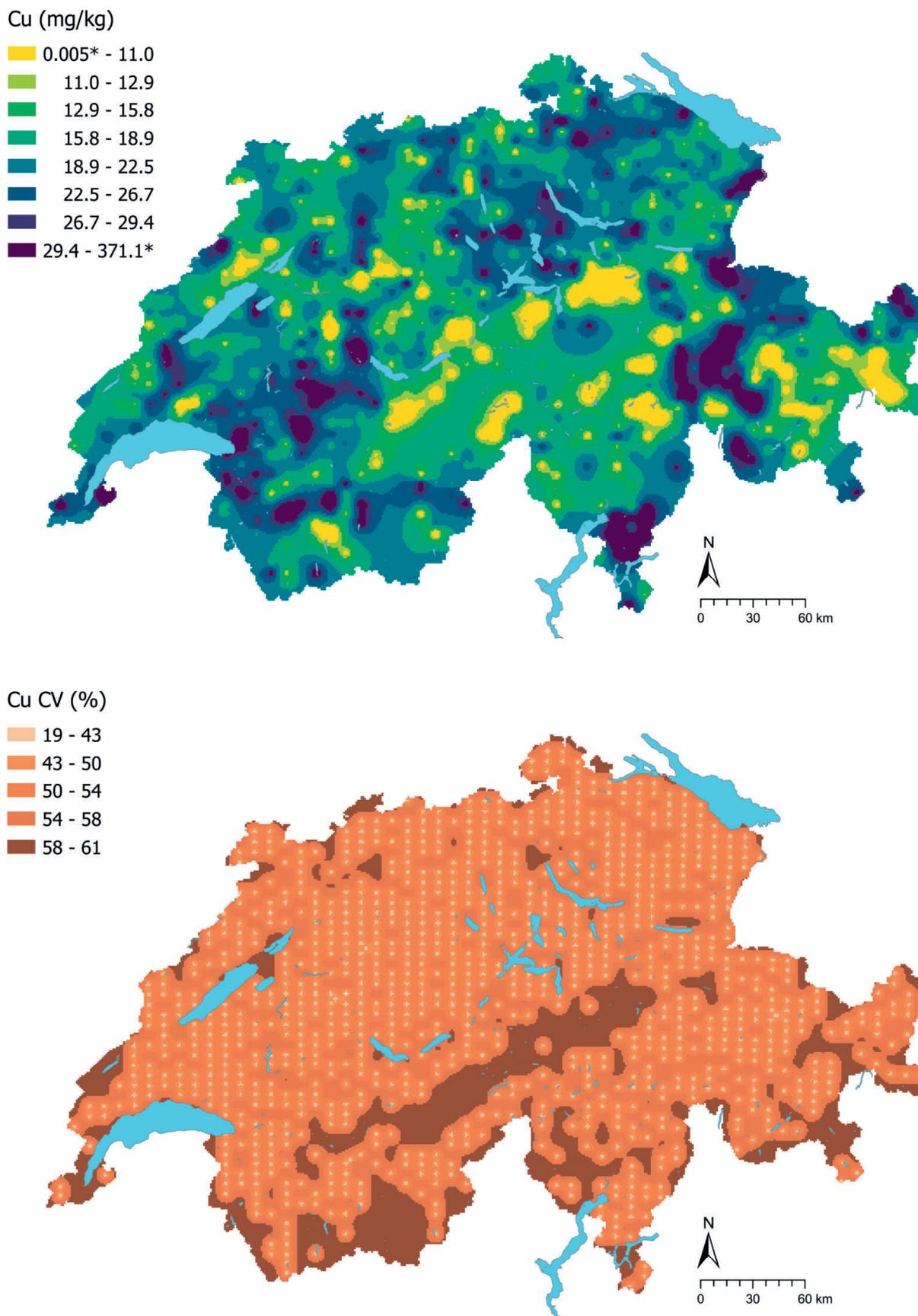


Figura 42 | Concentrazioni interpolate di rame (Cu) (mg/kg di terra fine) misurate nei siti dei programmi MBD, NABO e GEMAS (in alto) e coefficiente di variazione (%) delle concentrazioni interpolate (in basso). Le concentrazioni sono state suddivise in otto classi secondo i quantili di ordine 5%, 10%, 25%, 50%, 75%, 90% e 95%. I coefficienti di variazione sono stati suddivisi in cinque classi secondo l'algoritmo Jenks Natural Breaks. L'interpolazione è stata effettuata con il metodo Kriging ordinario (griglia di 1 km × 1 km). Per le classi dei valori interpolati è stato indicato il valore minimo calcolato dal limite di rilevabilità e il valore massimo dei dati puntuali (*).

4.10 Magnesio (Mg)

Il magnesio è un metallo alcalino terroso appartenente al secondo gruppo della tavola periodica. Costituisce il 2.3 % della crosta terrestre, quindi si annovera tra gli otto elementi più diffusi (Amelung *et al.*, 2018a). Come componente principale dei silicati ferromagnesi, p. es. olivine, anfiboli, pirosseni e biotiti, il magnesio è contenuto più frequentemente nelle rocce ultramafiche e mafiche (Reimann *et al.*, 2014). Oltre che nei silicati, l'elemento è rinvenuto anche nei carbonati, p. es. dolomiti ($\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$) e calciti (CaCO_3), dove può sostituire il calcio (Reimann *et al.*, 2014). Nel soprassuolo sono state misurate concentrazioni relativamente elevate di magnesio nei siti attribuiti al gruppo litologico-petrografico delle dolomie e delle rocce basiche (figura 44). Ciò potrebbe indicare un'origine prevalentemente geogenica delle concentrazioni di magnesio in queste aree, analogamente a quanto emerso dalle misurazioni di ferro, nichel, cobalto e cromo, ma le differenze non sono significative da un punto di vista statistico.

Il magnesio è un elemento essenziale e, come componente della clorofilla, è indispensabile per la fotosintesi. Una carenza di magnesio si manifesta nelle piante come clorosi (ingiallimento delle punte delle foglie), negli esseri umani e negli animali con crampi muscolari o per esempio la tetania da erba nei ruminanti (Amelung *et al.*, 2018b). Per questo motivo, da un lato è impiegato in agricoltura in modo mirato come fertilizzante, dall'altro è introdotto nel suolo durante la calcinazione, sostituendo parzialmente il calcio nei carbonati (Amelung *et al.*, 2018b). Oltre ai suoi usi in agricoltura, è utilizzato in numerose leghe e processi della metallurgia ed è un componente degli integratori alimentari e dei medicinali (Reimann *et al.*, 2014).

Gli ioni Mg^{2+} rilasciati durante l'erosione dei minerali sono facilmente scambiabili nei suoli; la saturazione con Mg^{2+} delle superfici di scambio dei suoli da debolmente acidi a leggermente alcalini è di circa il 5–15 % (calcio: > 80 %) (Amelung *et al.*, 2018c). Secondo Amelung *et al.* (2018) i suoli argillosi ricchi di silicati sono generalmente ricchi di magnesio, mentre ne contengono poco i suoli sabbiosi ricchi di quarzo. Non è stata tuttavia riscontrata alcuna correlazione tra le concentrazioni misurate di magnesio e la granulometria della terra fine (cap. 6.1).

Analizzando la distribuzione spaziale, sono rinvenute concentrazioni relativamente elevate di magnesio nei suoli delle Alpi centro-orientali e della Svizzera nordorientale (figura 45). Le aree con tenori particolarmente bassi di magnesio nel soprassuolo si trovano nella Svizzera centrale. Non sono emerse differenze significative tra i diversi usi del suolo (figura 44).

La mediana delle concentrazioni totali misurate di magnesio è di 4.2 g/kg, quindi nettamente al di sopra della mediana di 2.9 g/kg dei terreni coltivabili europei (Reimann *et al.*, 2014). Questo secondo dato si riferisce anche alle digestioni in acqua regia, mentre le concentrazioni di magnesio misurate con la spettrometria di fluorescenza ai raggi X (XRF) sono nettamente superiori (mediana: 5.9 g/kg). Molto probabilmente ciò è dovuto al fatto che quando il magnesio si trova legato a minerali non può essere completamente digerito in acqua regia. Per la disponibilità nelle piante sono tuttavia determinanti i tenori di Mg^{2+} scambiabile e non il tenore totale. Nei suoli poveri di sali e carbonati delle latitudini temperate, il tenore di Mg^{2+} scambiabile è di 0.5–5 g/kg (Amelung *et al.*, 2018a).

Elemento	Simbolo	Numero atomico	Mediana	5 %	95 %
Magnesio	Mg	12	4.2 g/kg	1.4 g/kg	14.8 g/kg

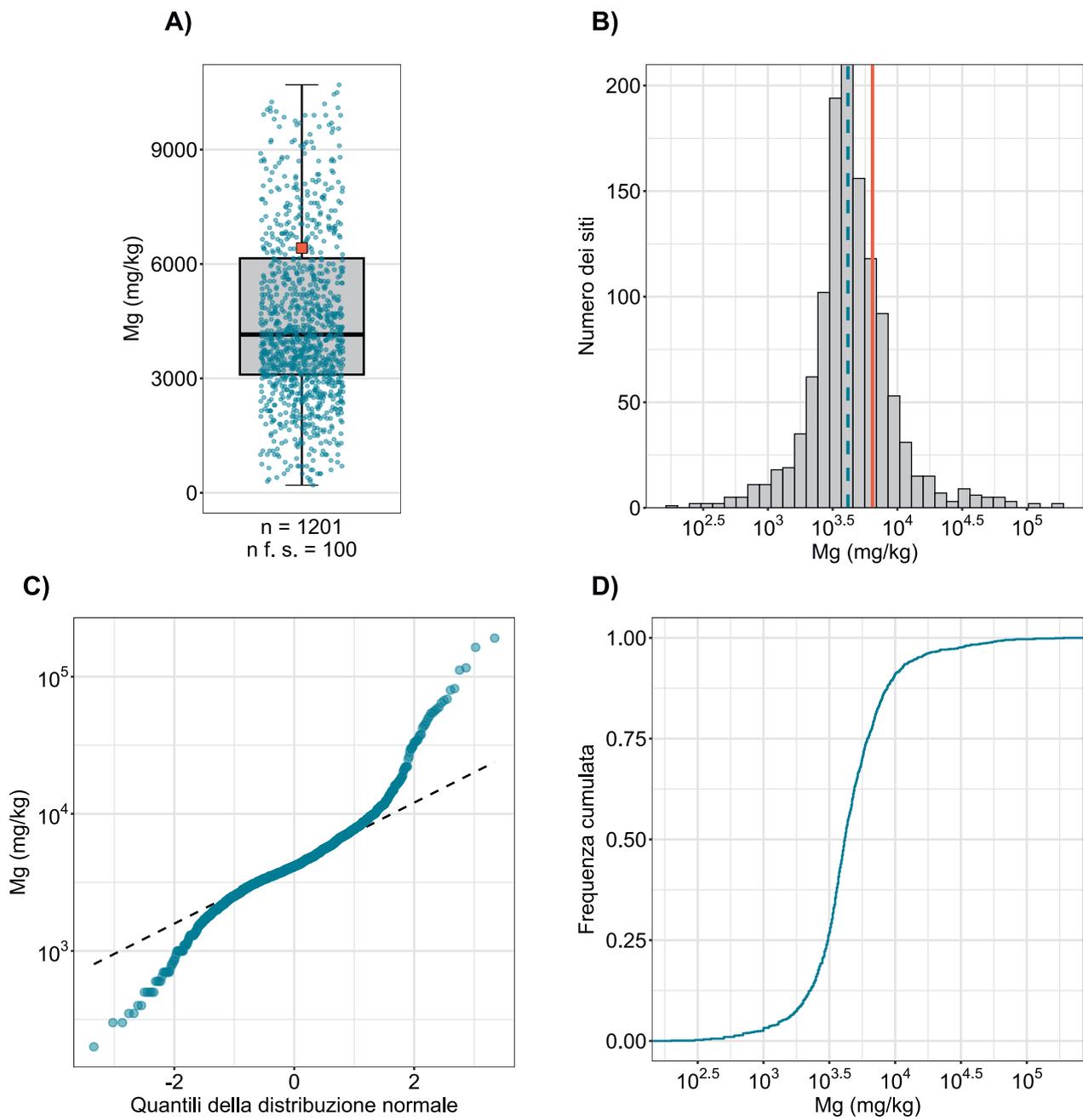


Figura 43 | Distribuzione delle concentrazioni di magnesio (mg/kg di terra fine). Per ogni sito è stata attribuita come valore la mediana dei campioni singoli. I valori misurati al di sotto del limite di rilevabilità non sono stati considerati. La serie di dati rappresentata comprende i siti dei programmi MBD, NABO e GEMAS. n = numero totale dei siti, n f. s. = siti che si collocano al di fuori della scala o dei baffi.

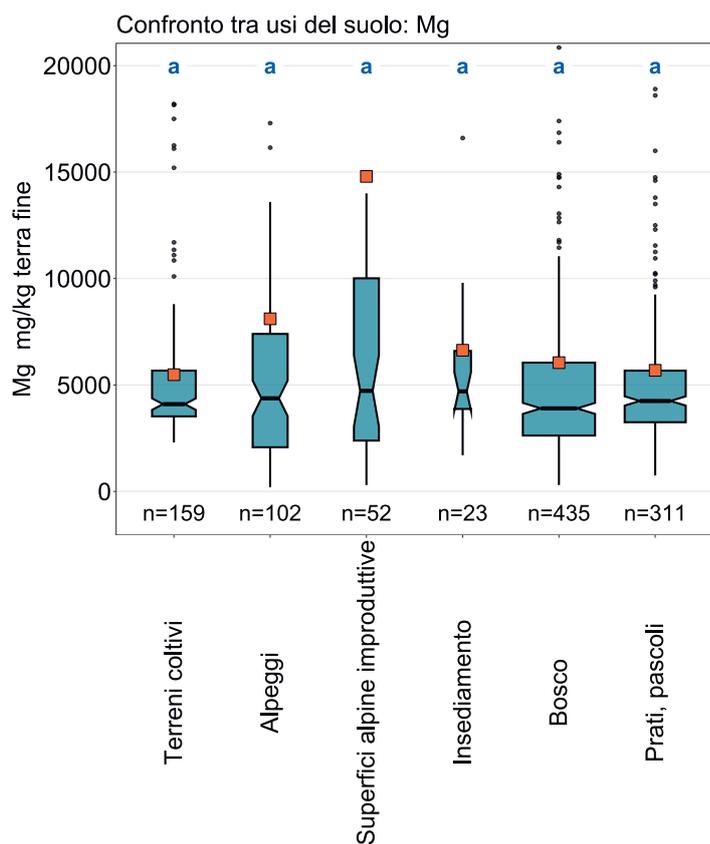
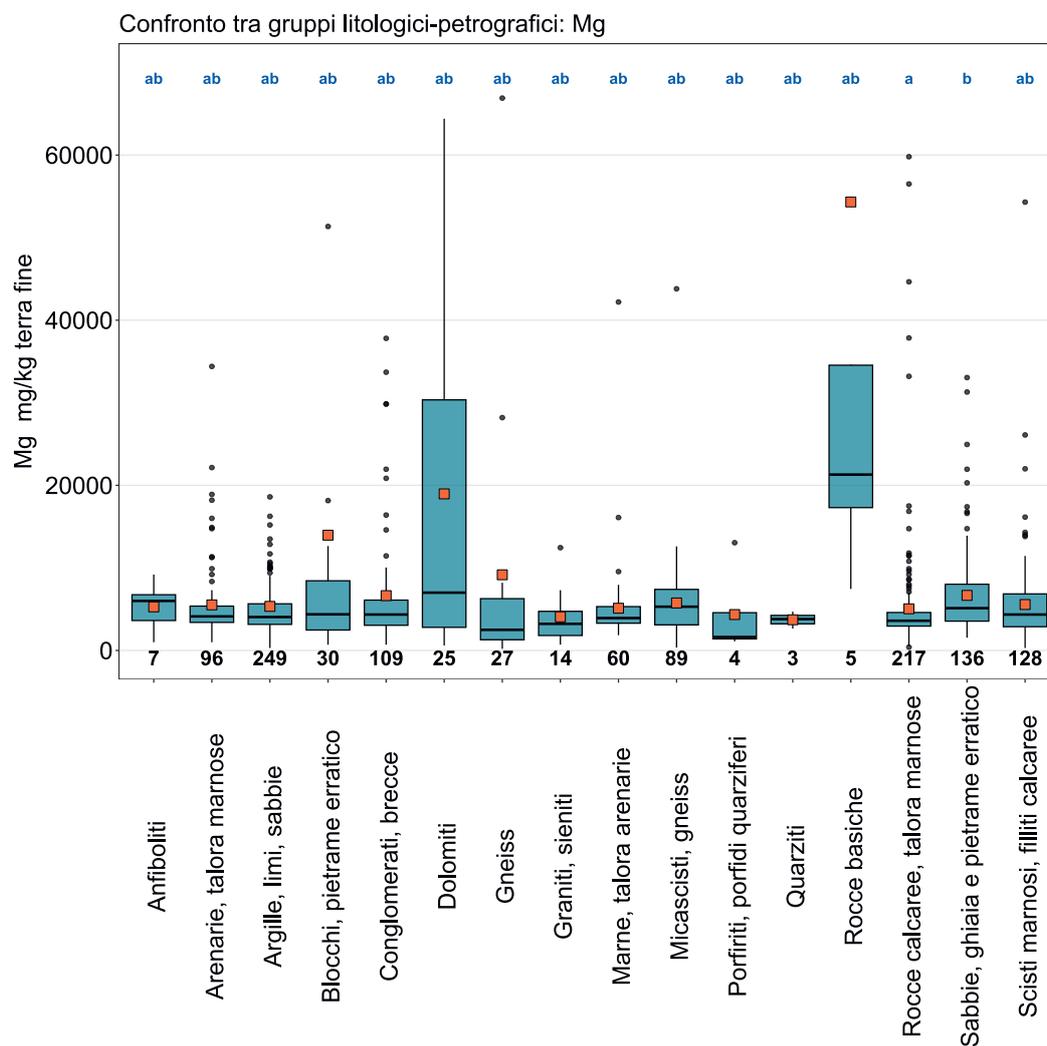


Figura 44 | Confronto delle concentrazioni di magnesio (mg/kg di terra fine) tra gli usi principali dei siti MBD rilevati nell'ambito del programma MBD-Z9 (in alto) e tra i gruppi litologici-petrografici della carta semplificata delle materie prime minerali superficiali della Svizzera (1: 500 000, swisstopo, in basso). Per ogni sito è stata utilizzata per l'analisi la mediana dei campioni singoli (serie di dati dei programmi MBD, NABO e GEMAS). Il numero dei siti per singolo gruppo è riportato sotto i riquadri. Lettere in blu: differenze significative tra i gruppi ($p < 0.001$) basandosi su un test Wilcoxon Rank Sum con aggiustamento del valore p secondo Benjamini e Hochberg. Non sono rappresentati tutti gli outlier. Quadrato arancione: media dei dati.



Mg (g/kg)

- ≤ 0.1 (LOD)
- 0.1 - 1.4
- 1.4 - 2.0
- 2.0 - 3.1
- 3.1 - 4.2
- 4.2 - 6.2
- 6.2 - 9.7
- 9.7 - 14.8
- 14.8 - 191.0
- ≥ 17.2 (TIF)

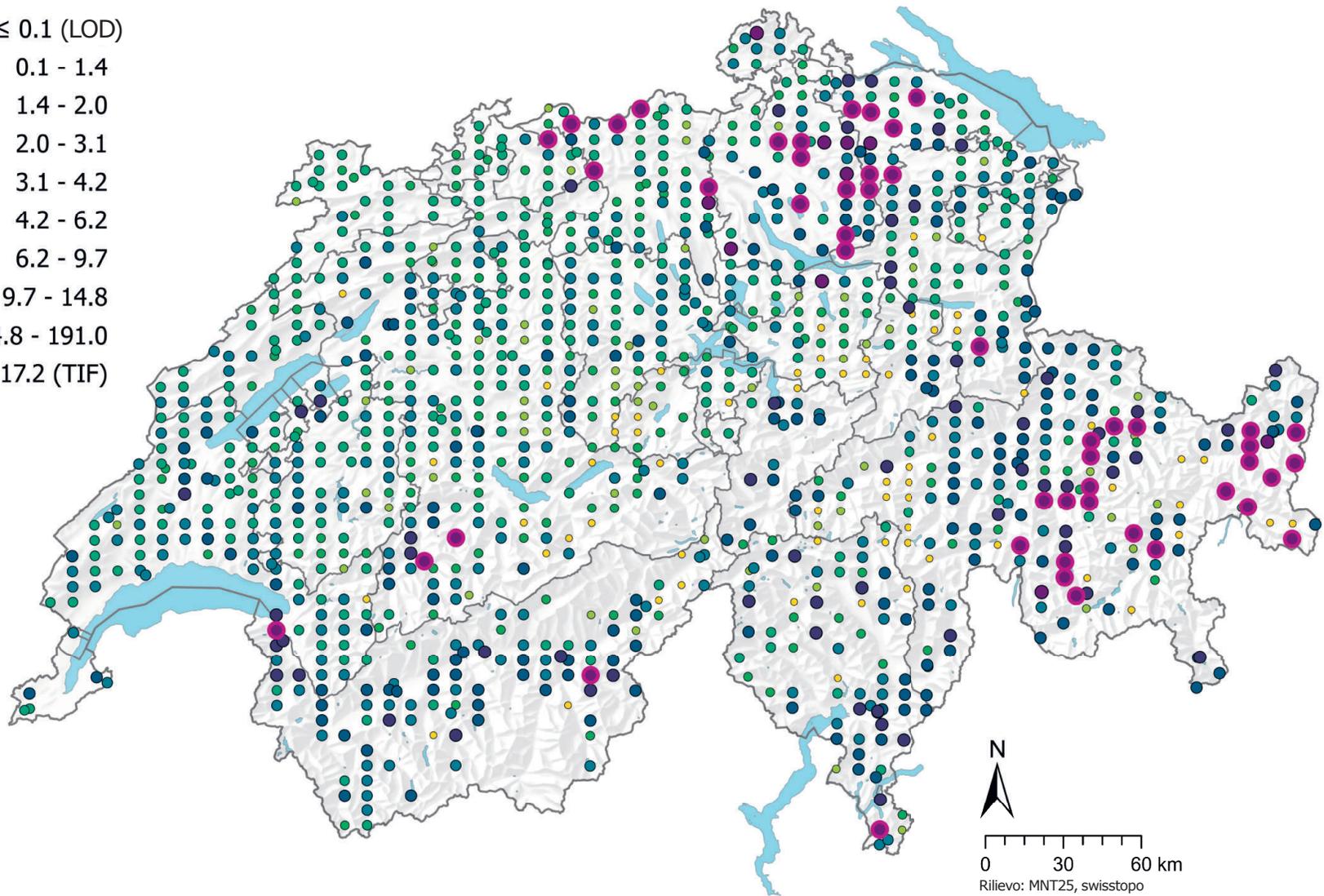
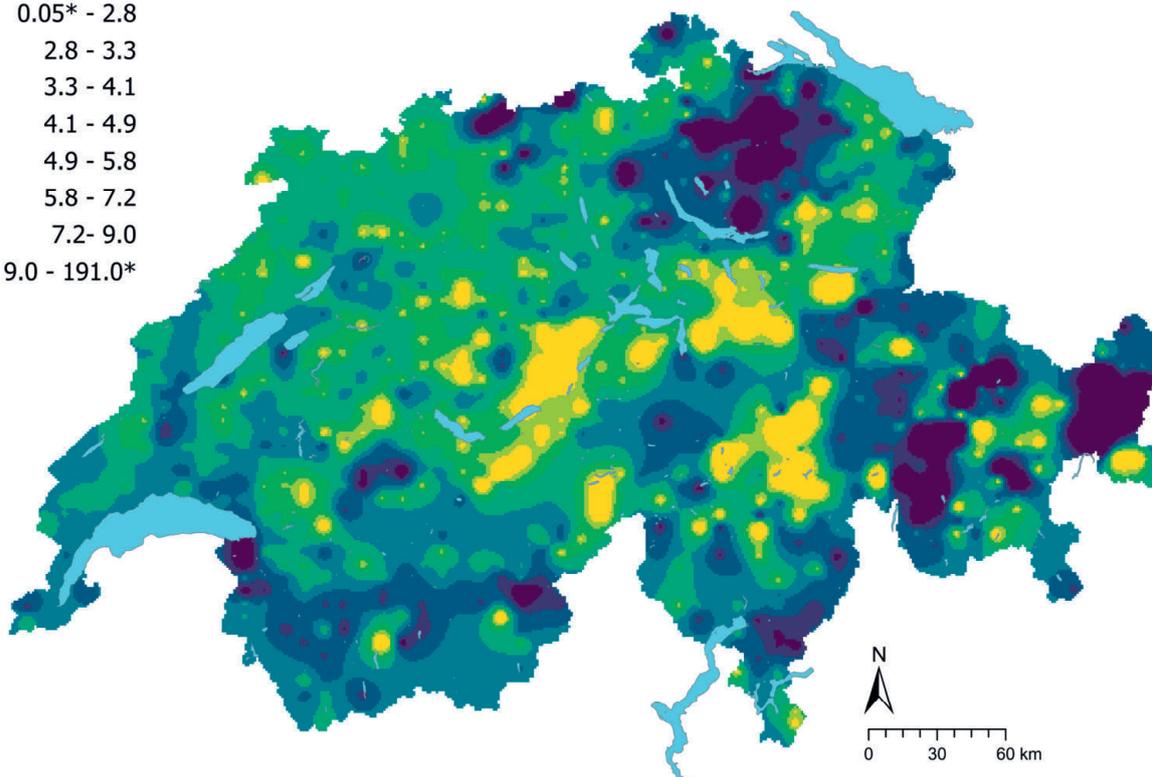
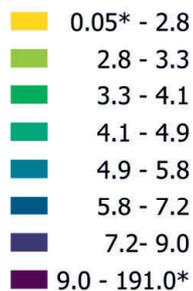


Figura 45 | Distribuzione spaziale delle concentrazioni di magnesio (mg/kg di terra fine) misurate nei siti dei programmi MBD, NABO e GEMAS. In caso di più campioni singoli per sito è stata rappresentata la mediana. Per i valori di misurazione al di sotto del limite di rilevabilità (LOD) è stato assegnato il valore di 0.5 LOD. Le classi corrispondono ai quantili di ordine 5%, 10%, 25%, 50%, 75%, 90% e 95%. TIF: Tukey Inner Fence, outlier secondo Reimann et al. (2018). LOD: limite di rilevabilità.

Mg (g/kg)



Mg CV (%)

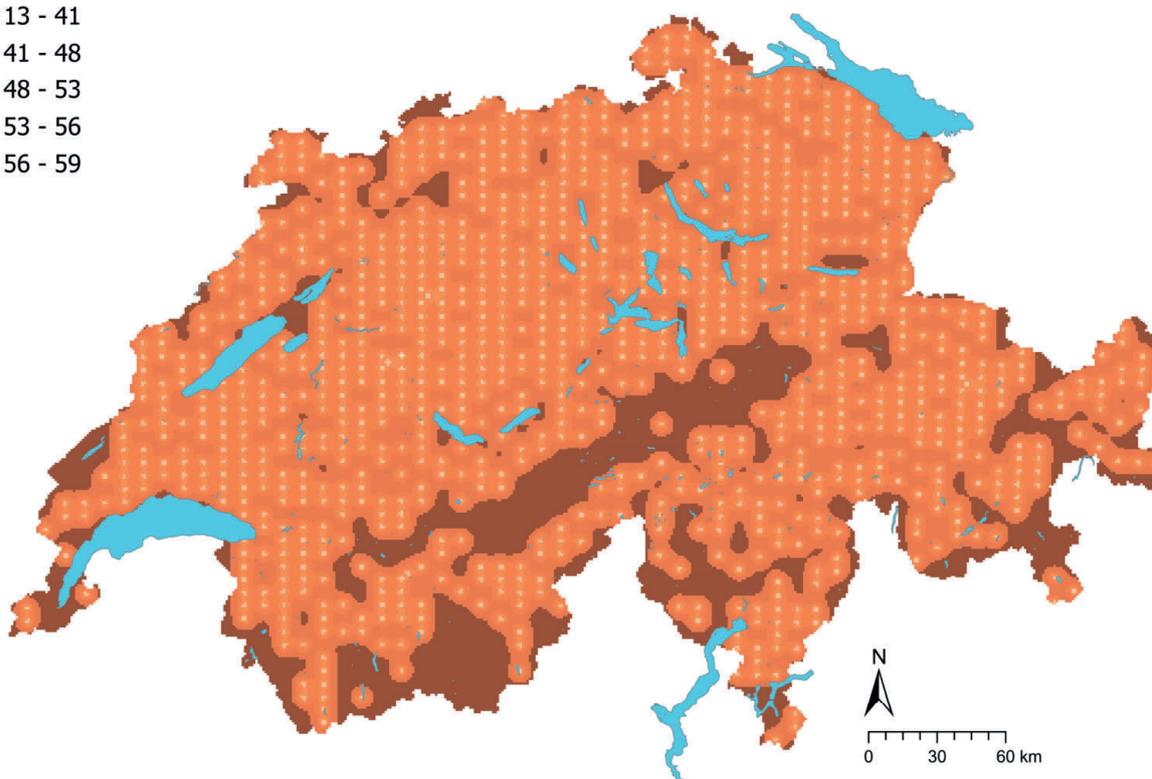
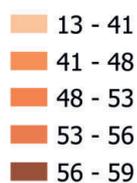


Figura 46 | Concentrazioni interpolate di magnesio (mg/kg di terra fine) misurate nei siti dei programmi MBD, NABO e GEMAS (in alto) e coefficiente di variazione (%) delle concentrazioni interpolate (in basso). Le concentrazioni sono state suddivise in otto classi secondo i quantili di ordine 5%, 10%, 25%, 50%, 75%, 90% e 95%. I coefficienti di variazione sono stati suddivisi in cinque classi secondo l'algoritmo Jenks Natural Breaks. L'interpolazione è stata effettuata con il metodo Kriging ordinario (griglia di 1 km x 1 km). Per le classi dei valori interpolati è stato indicato il valore minimo calcolato dal limite di rilevabilità e il valore massimo dei dati puntuali (*).

4.11 Manganese (Mn)

Il manganese è un metallo del settimo gruppo della tavola periodica e uno degli oligoelementi più diffusi nella litosfera (He *et al.*, 2010). Tra i minerali del manganese si annoverano la rodonite (MnSiO_3), caratterizzata da un'insolita colorazione rosa, e la pirolusite nera (MnO_2) (Reimann *et al.*, 2014). Inoltre il catione Mn^{2+} può sostituire il ferro e il magnesio nei silicati e negli ossidi (He *et al.*, 2010). La sua presenza è dunque frequente nei minerali silicati tra cui cloriti, olivine, biotiti, pirosseni e anfiboli. Le rocce mafiche presentano spesso i tenori più elevati di manganese, con concentrazioni di 1400–1500 mg/kg (Reimann *et al.*, 2014). In Svizzera, importanti giacimenti di manganese sono documentati, per esempio, nelle ooliti di ferro di Herznach nella valle del Frick (FGS, 2023b).

Il manganese è utilizzato soprattutto nella metallurgia e nelle batterie, nei catalizzatori, nei pigmenti, nell'industria chimica, nella medicina e nei fertilizzanti (Reimann *et al.*, 2014).

Nei suoli, il manganese è rilasciato soprattutto sotto forma di Mn^{2+} durante l'erosione di silicati, ossidi e carbonati (He *et al.*, 2010). Analogamente al ferro, il catione precipita rapidamente in condizioni di ossidazione sotto forma di ossidi e idrossidi scarsamente solubili, che possono accumularsi nei suoli come concrezioni nere di manganese (He *et al.*, 2010). In condizioni di riduzione, il manganese viene nuovamente rilasciato nella soluzione circolante, diventando così biodisponibile, oppure viene dilavato. Tuttavia, il manganese può anche adsorbire sulle superfici di altri ossidi (p. es. ferro, alluminio e titanio), nonché sui minerali argillosi e complessarsi con la sostanza organica del suolo. Alcuni di questi complessi e complessi inorganici, per esempio MnCO_3 e MnSO_4 , sono labili e servono dunque come fonte di manganese per le piante e i microrganismi (He *et al.*, 2010). Secondo He *et al.* (2010), la maggior parte del manganese presente nel suolo proviene dalla roccia madre. Le deboli correlazioni tra le concentrazioni di manganese nel soprassuolo e le concentrazioni di cobalto, nichel e cromo (cap. 6.1) potrebbero indicare, da un lato, un'origine geogenica comune, dall'altro precipitazioni di cobalto e processi di assorbimento degli ioni sul soprassuolo di ossidi-idrossidi secondari di manganese. Gli ossidi di manganese pedogenici accumulano spesso anche metalli pesanti, tra cui cadmio, nichel, piombo e zinco (Amelung *et al.*, 2018a).

Come micronutriente, il manganese è essenziale per tutti gli organismi viventi, ma può essere tossico a concentrazioni elevate (Amelung *et al.*, 2018a). Gli autori menzionano un intervallo frequente di concentrazioni di manganese negli orizzonti pedologici A di 40–1000 mg/kg. Le concentrazioni di manganese misurate nel soprassuolo svizzero rientrano in questo intervallo con una mediana di 655 mg/kg (tabella 2). Nel confronto su scala europea (superfici coltivate: 445 mg/kg, superfici prative: 435 mg/kg) la mediana risulta leggermente elevata, tuttavia si colloca ancora al di sotto del quartile di ordine 75 % (Reimann *et al.*, 2014). I tenori più elevati di manganese nel soprassuolo si trovano nell'arco giurassiano, nelle Prealpi occidentali e occasionalmente nei Grigioni (figura 49). A sud delle Alpi sono stati misurati modesti tenori di manganese.

Nelle superfici coltivate nonché nei prati e pascoli le concentrazioni di manganese misurate sono notevolmente più elevate rispetto a quelle degli altri usi del suolo (bosco, alpeggi e superfici inutilizzate) (figura 48). Queste differenze riscontrate tra gli usi del suolo sono osservate anche nel valore del pH (cap. 5.1). Tuttavia, le concentrazioni di manganese misurate denotano correlazioni molto deboli con il valore del pH (cap. 6.1) e non sono stati raccolti dati sulle condizioni redox. Oltre alla deposizione atmosferica, all'irrigazione e allo scarico di fanghi di depurazione (vietato in Svizzera dal 2006), il manganese può penetrare nel suolo anche attraverso la concimazione (p. es. concimi aziendali) e la calcinazione (He *et al.*, 2010), con un possibile aumento delle sue concentrazioni.

Elemento	Simbolo	Numero atomico	Mediana	5 %	95 %
Manganese	Mn	25	655 mg/kg	145 mg/kg	1390 mg/kg

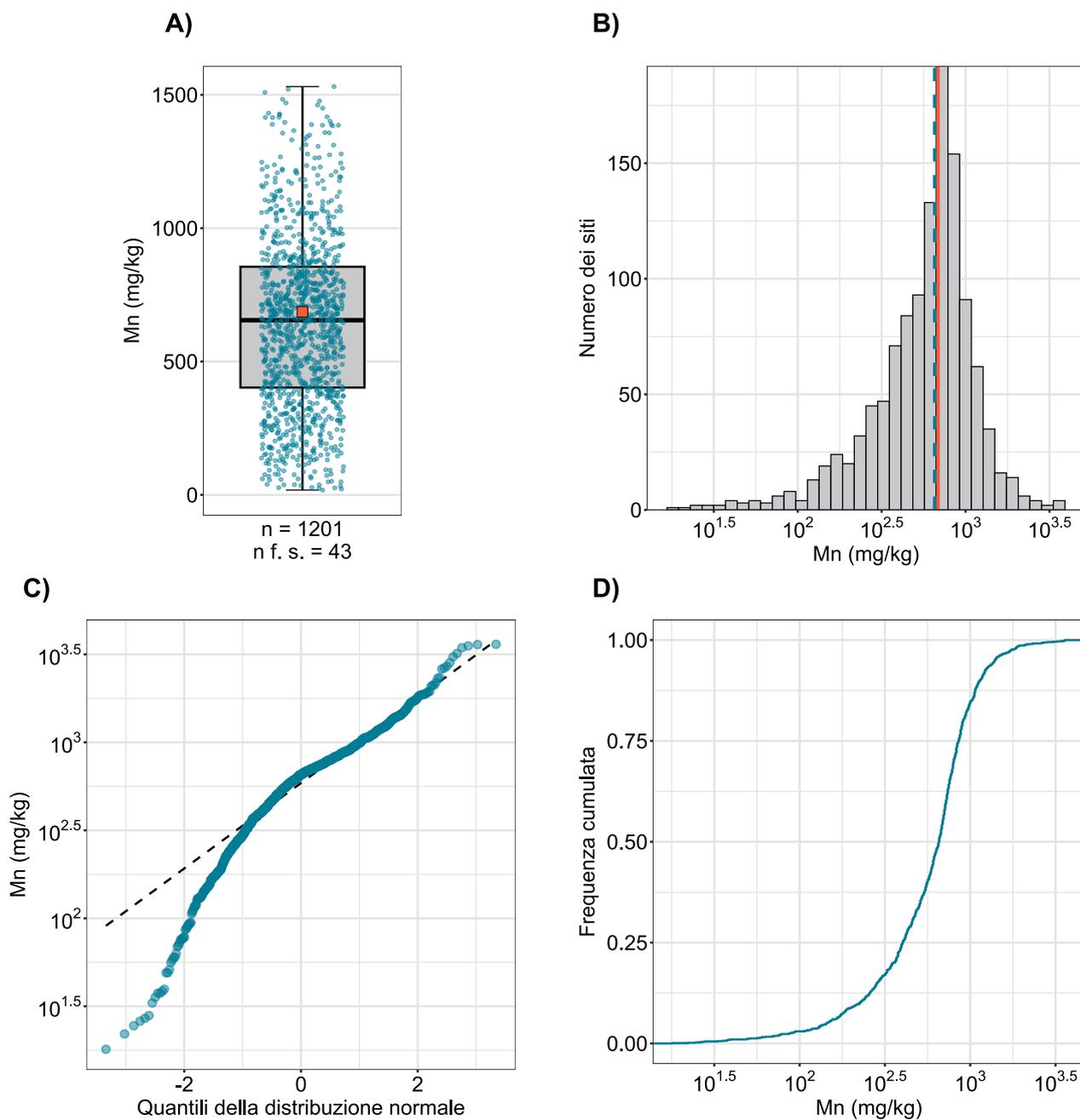


Figura 47 | Distribuzione delle concentrazioni di manganese (mg/kg di terra fine). Per ogni sito è stata attribuita come valore la mediana dei campioni singoli. La serie di dati rappresentata comprende i siti dei programmi MBD, NABO e GEMAS. n = numero totale dei siti, $n \text{ f. s.}$ = siti che si collocano al di fuori della scala o dei baffi.

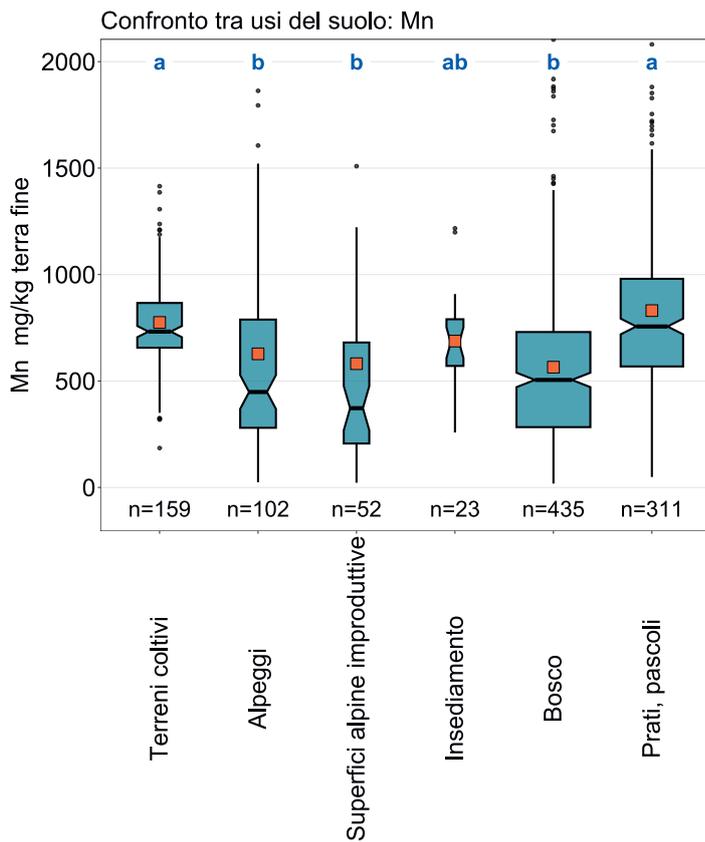
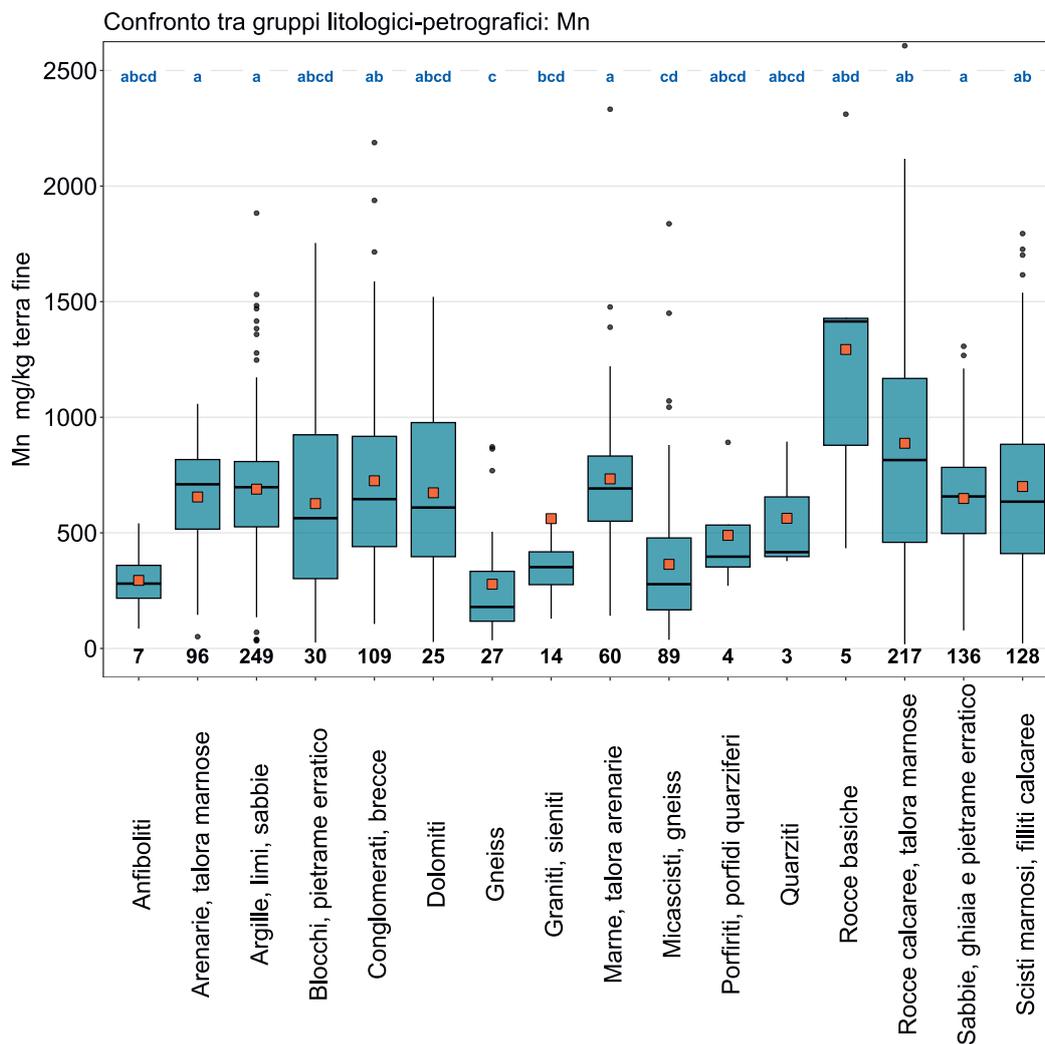


Figura 48 | Confronto delle concentrazioni di manganese (mg/kg di terra fine) tra gli usi principali dei siti MBD rilevati nell'ambito del programma MBD-Z9 (in alto) e tra i gruppi litologici-petrografici della carta semplificata delle materie prime minerali superficiali della Svizzera (1:500 000, swisstopo, in basso). Per ogni sito è stata utilizzata per l'analisi la mediana dei campioni singoli (serie di dati dei programmi MBD, NABO e GEMAS). Il numero dei siti per singolo gruppo è riportato sotto i riquadri. Lettere in blu: differenze significative tra i gruppi ($p < 0.001$) basandosi su un test Wilcoxon Rank Sum con aggiustamento del valore p secondo Benjamini e Hochberg. Non sono rappresentati tutti gli outlier. Quadrato arancione: media dei dati.



Mn (mg/kg)

- ≤ 1 (LOD)
- 1 - 145
- 145 - 226
- 226 - 403
- 403 - 655
- 655 - 856
- 856 - 1'139
- 1'139 - 1'390
- 1'390 - 3'609
- $\geq 2'651$ (TIF)

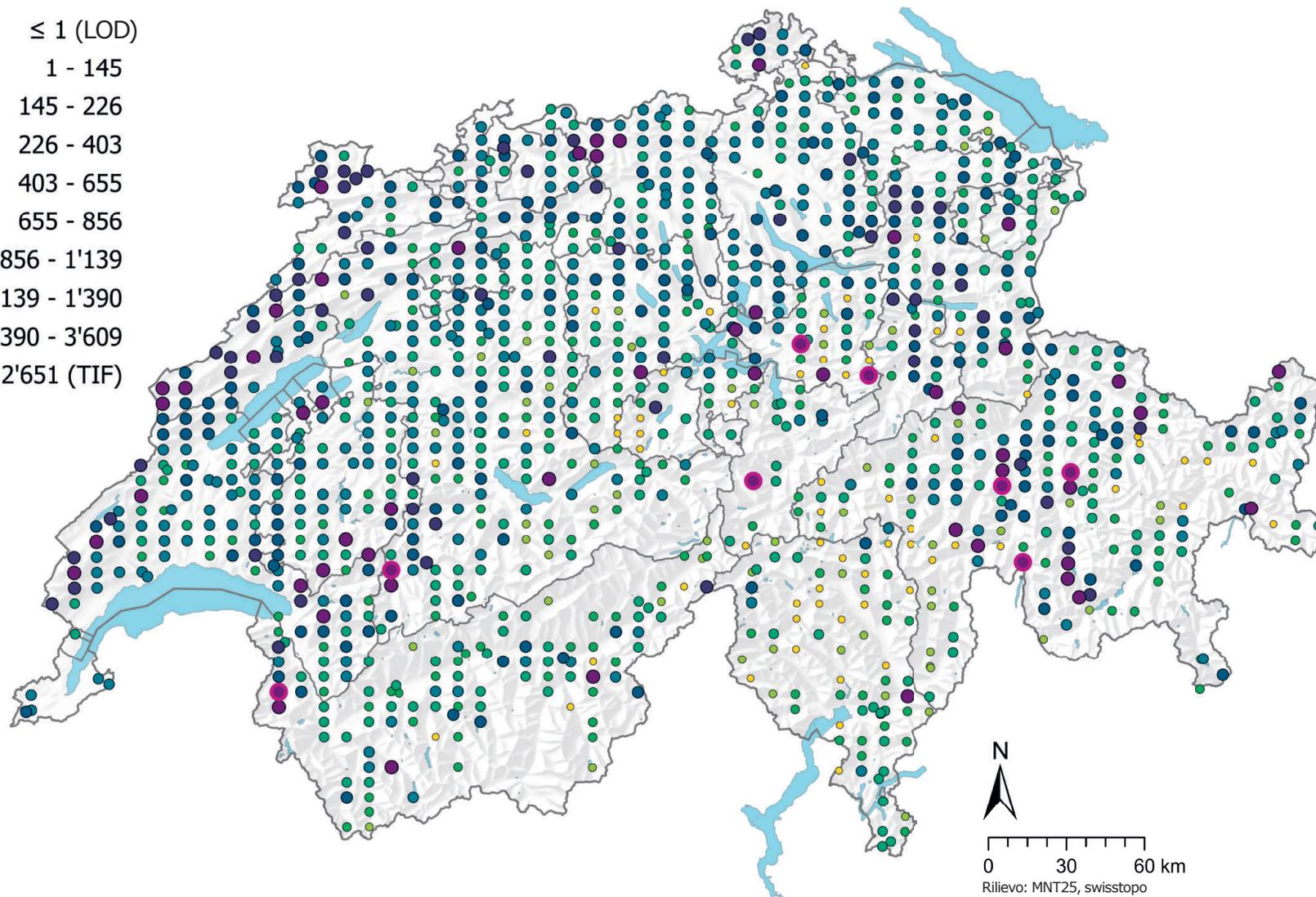


Figura 49 | Distribuzione spaziale delle concentrazioni di manganese (mg/kg di terra fine) misurate nei siti dei programmi MBD, NABO e GEMAS. In caso di più campioni singoli per sito è stata rappresentata la mediana. Le classi corrispondono ai quantili di ordine 5 %, 10 %, 25 %, 50 %, 75 %, 90 % e 95 %. TIF: Tukey Inner Fence, outlier secondo Reimann et al. (2018). LOD: limite di rilevanza.

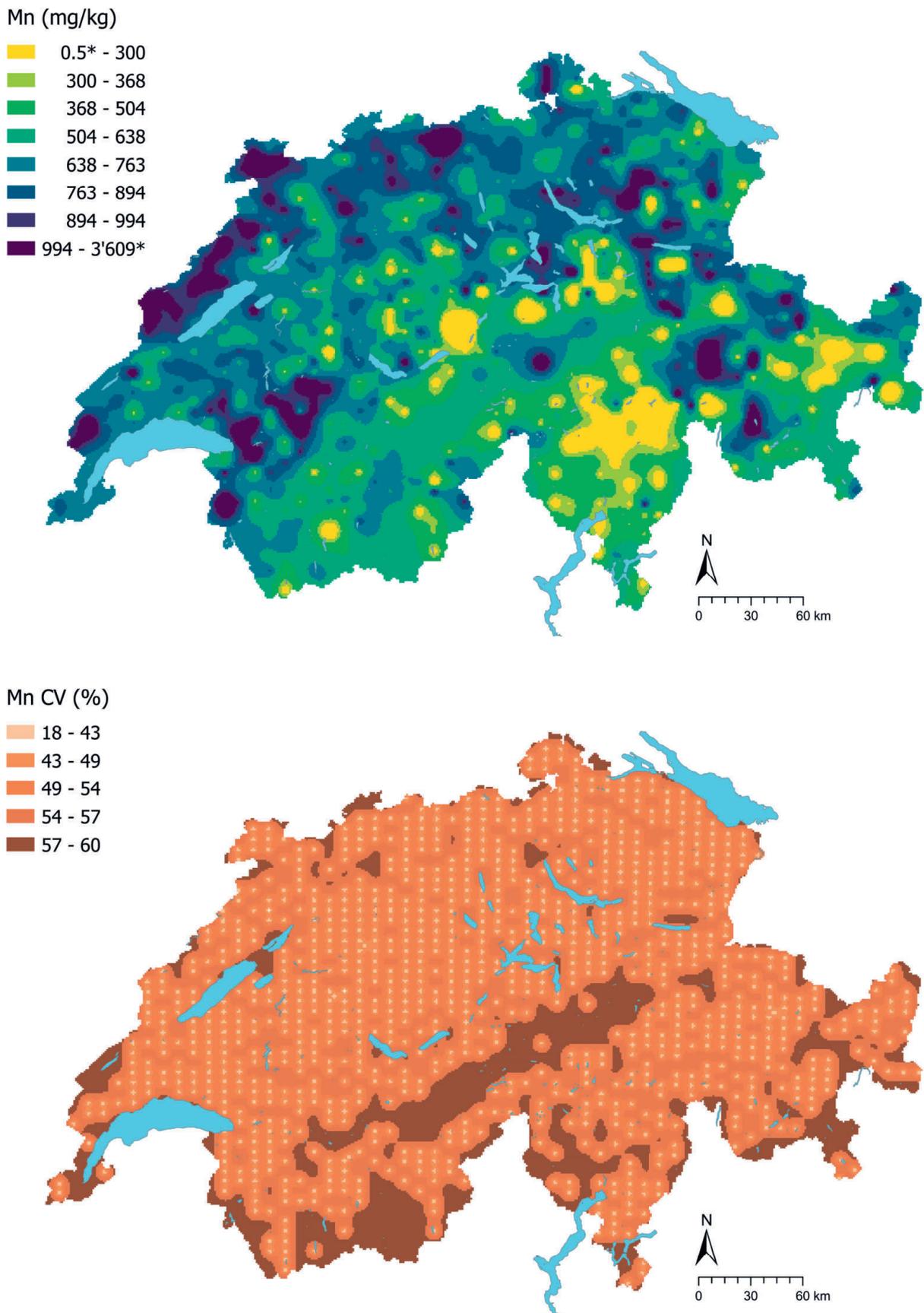


Figura 50 | Concentrazioni interpolate di manganese (mg/kg di terra fine) misurate nei siti dei programmi MBD, NABO e GEMAS (in alto) e coefficiente di variazione (%) delle concentrazioni interpolate (in basso). Le concentrazioni sono state suddivise in otto classi secondo i quantili di ordine 5%, 10%, 25%, 50%, 75%, 90% e 95%. I coefficienti di variazione sono stati suddivisi in cinque classi secondo l'algoritmo Jenks Natural Breaks. L'interpolazione è stata effettuata con il metodo Kriging ordinario (griglia di 1 km × 1 km). Per le classi dei valori interpolati è stato indicato il valore minimo calcolato dal limite di rilevabilità e il valore massimo dei dati puntuali (*).

4.12 Molibdeno (Mo)

Il molibdeno è un metallo del sesto gruppo della tavola periodica, essenziale per la maggior parte degli organismi viventi. Il minerale principale del molibdeno è il bisolfuro di molibdeno (MoS_2), ma può sostituire anche una serie di altri elementi (p. es. ferro, titanio e alluminio) ed essere contenuto in minerali tra cui biotiti, feldspati e anfiboli nonché ossidi di manganese e solfuri (Evans & Barabash, 2010; Reimann *et al.*, 2014; Tuchschnid, 1995). Le concentrazioni di molibdeno nelle rocce sono spesso correlate alle concentrazioni di manganese, zolfo e carbonio organico (Tuchschnid, 1995). Secondo Tuchschnid (1995), le concentrazioni di molibdeno nelle tipiche rocce svizzere variano solo di poco, da circa 0.1 mg/kg nelle rocce calcaree a 3 mg/kg nelle magmatiti granitiche. Concentrazioni molto elevate di molibdeno possono essere rinvenute nelle rocce argillose bituminose e nel carbone (fino a 200 mg/kg); anche in un calcare oolitico ferruginoso dell'arco giurassiano sono stati misurati tenori elevati di 5.4 mg/kg (Tuchschnid, 1995).

Il 75 % di tutto il molibdeno è destinato all'industria dell'acciaio, per il resto il metallo è utilizzato nei catalizzatori, nei pigmenti, come anticorrosivo, nei lubrificanti e nei concimi (Evans & Barabash, 2010). Il molibdeno può infiltrarsi nel suolo anche attraverso la deposizione atmosferica e i concimi aziendali.

A differenza di molti altri elementi, il molibdeno viene adsorbito come anione nel suolo in condizioni di acidità sulle superfici degli ossidi-idrossidi di ferro e dei minerali argillosi; a partire da un valore del pH pari a 5, si dissolve rapidamente e diventa mobile (Evans & Barabash, 2010). Nella soluzione circolante l'ossianione di molibdeno può complessare e precipitare con diversi cationi (p. es. Ca^{2+}) oppure come ione con i componenti della sostanza organica del suolo (Evans & Barabash, 2010).

Per il molibdeno sono state misurate concentrazioni in 42 siti considerate outlier secondo il metodo TIF. La distribuzione asimmetrica a destra risulta anche dal netto scostamento del valore medio della mediana (figura 51), pari a 0.81 mg/kg, e si colloca nell'intervallo delle concentrazioni frequenti di molibdeno nei suoli (0.2–5 mg/kg) (Amelung *et al.*, 2018a). Il soprassuolo dell'Altopiano occidentale presenta tenori di molibdeno particolarmente bassi (figura 53), mentre le concentrazioni sono elevate nella parte occidentale dell'arco giurassiano. Secondo l'Atlante geologico della Svizzera, in queste regioni sono presenti anche micriti, calcoliti, marne, dolomiti, brecce calcaree e calcari bioclastici (swisstopo, 2022). Alcuni siti attribuiti a questi gruppi denotano concentrazioni elevate di molibdeno nel soprassuolo, ma le differenze non sono significative (figura 52).

Sebbene sia un micronutriente, il molibdeno può risultare tossico per i ruminanti già con tenori di 5–10 mg/kg se presente nel mangime (Amelung *et al.*, 2018a). Tra gli usi del suolo non emergono differenze significative, il valore medio più elevato riguarda le superfici inutilizzate che si trovano prevalentemente nelle regioni alpine (figura 4). Il valore di tolleranza per le aree agricole, pari a 20 mg/kg (Lühr *et al.*, 1996), è superato in un sito dell'Atlante geochimico dei suoli.

Elemento	Simbolo	Numero atomico	Mediana	5 %	95 %
Molibdeno	Mo	42	0.81 mg/kg	0.39 mg/kg	2.51 mg/kg

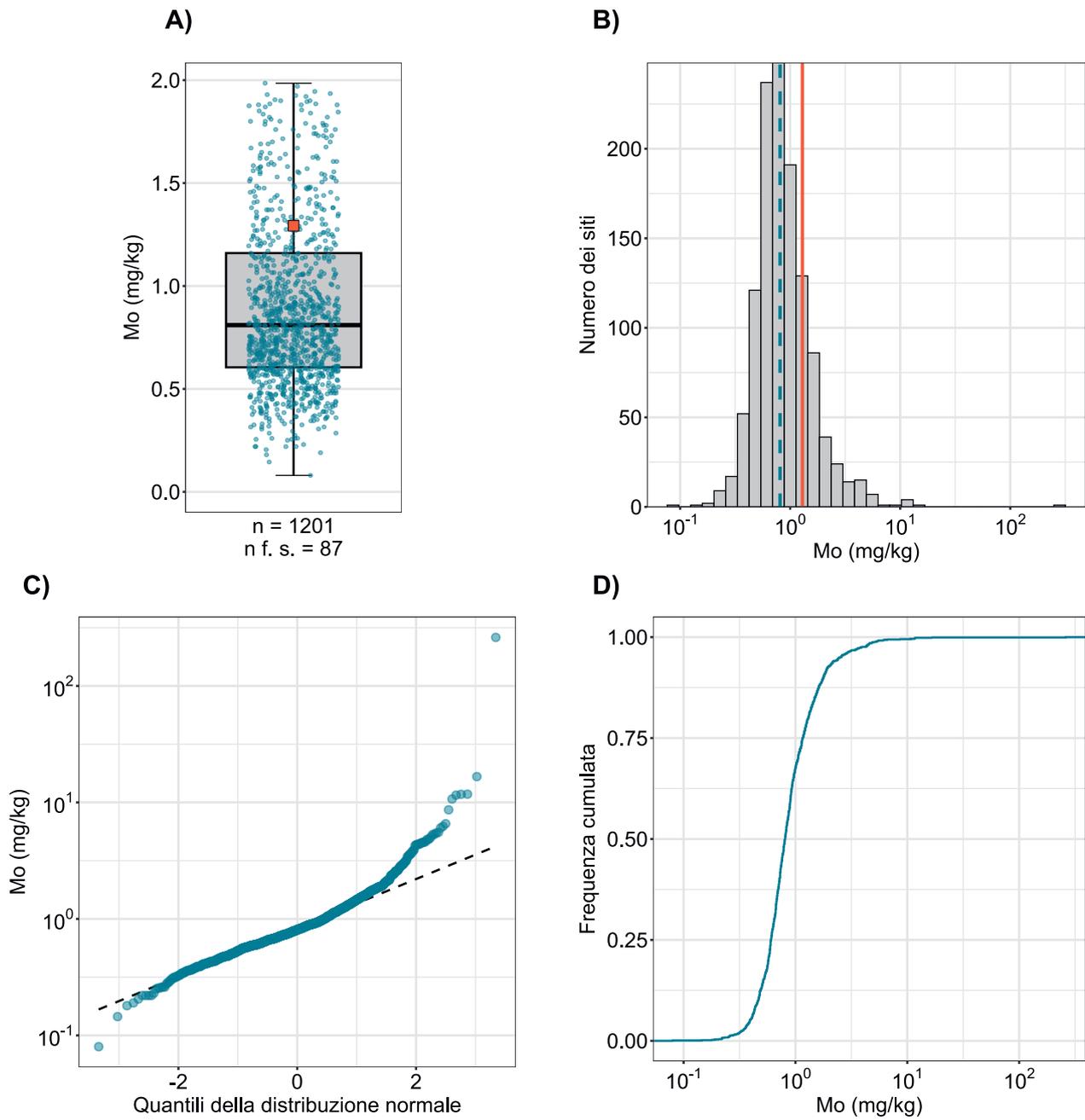


Figura 51 | Distribuzione delle concentrazioni di molibdeno (mg/kg di terra fine). Per ogni sito è stata attribuita come valore la mediana dei campioni singoli. La serie di dati rappresentata comprende i siti dei programmi MBD, NABO e GEMAS. n = numero totale dei siti, $n \text{ f. s.}$ = siti che si collocano al di fuori della scala o dei baffi.

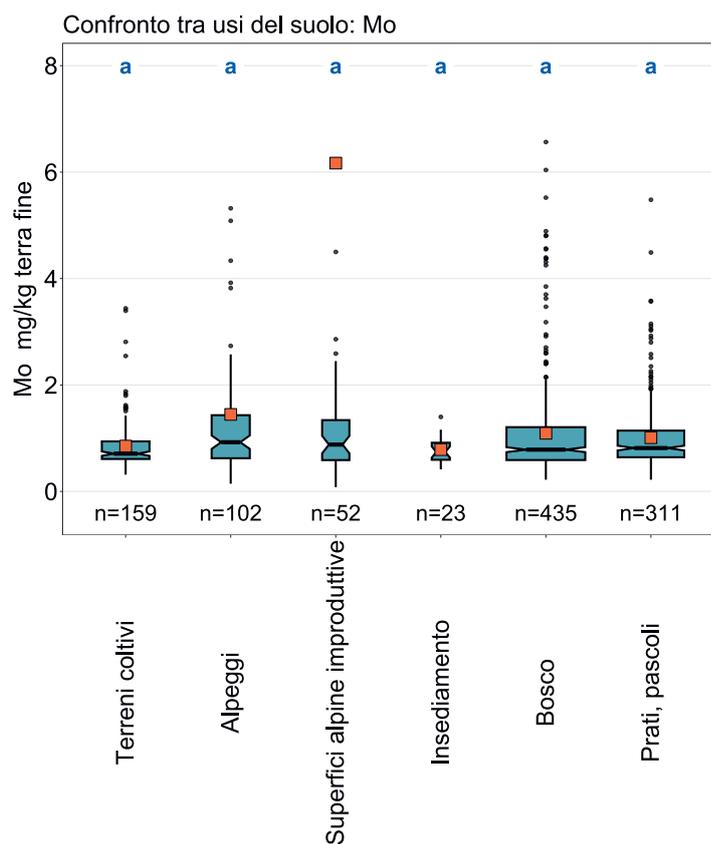
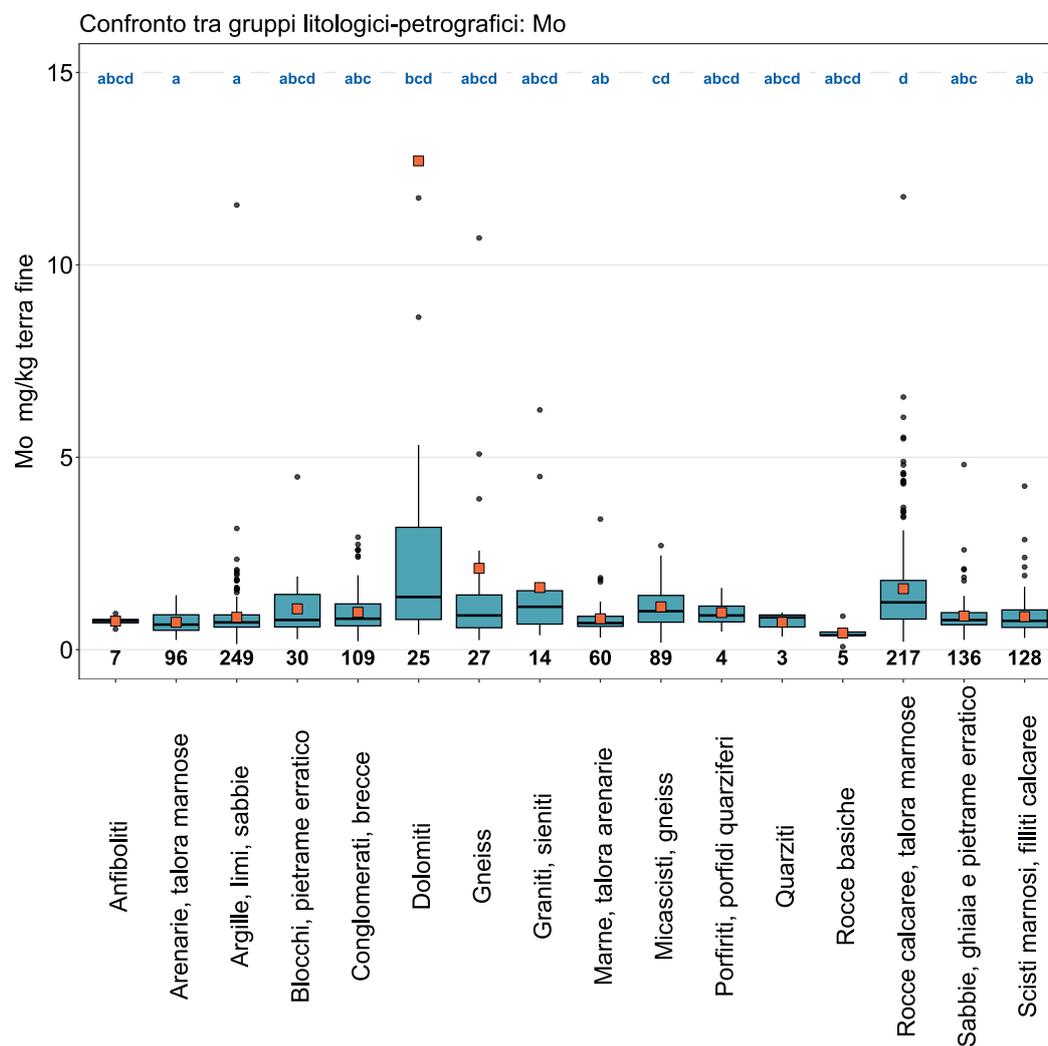


Figura 52 | Confronto delle concentrazioni di molibdeno (mg/kg di terra fine) tra gli usi principali dei siti MBD rilevati nell'ambito del programma MBD-Z9 (in alto) e tra i gruppi litologici-petrografici della carta semplificata delle materie prime minerali superficiali della Svizzera (1:500000, swisstopo, in basso). Per ogni sito è stata utilizzata per l'analisi la mediana dei campioni singoli (serie di dati dei programmi MBD, NABO e GEMAS). Il numero dei siti per singolo gruppo è riportato sotto i riquadri. Lettere in blu: differenze significative tra i gruppi ($p < 0.001$) basandosi su un test Wilcoxon Rank Sum con aggiustamento del valore p secondo Benjamini e Hochberg. Non sono rappresentati tutti gli outlier. Quadrato arancione: media dei dati.



Mo (mg/kg)

- ≤ 0.01 (LOD)
- 0.01 - 0.39
- 0.39 - 0.47
- 0.47 - 0.61
- 0.61 - 0.81
- 0.81 - 1.16
- 1.16 - 1.78
- 1.78 - 2.51
- 2.51 - 260.99
- ≥ 3.08 (TIF)

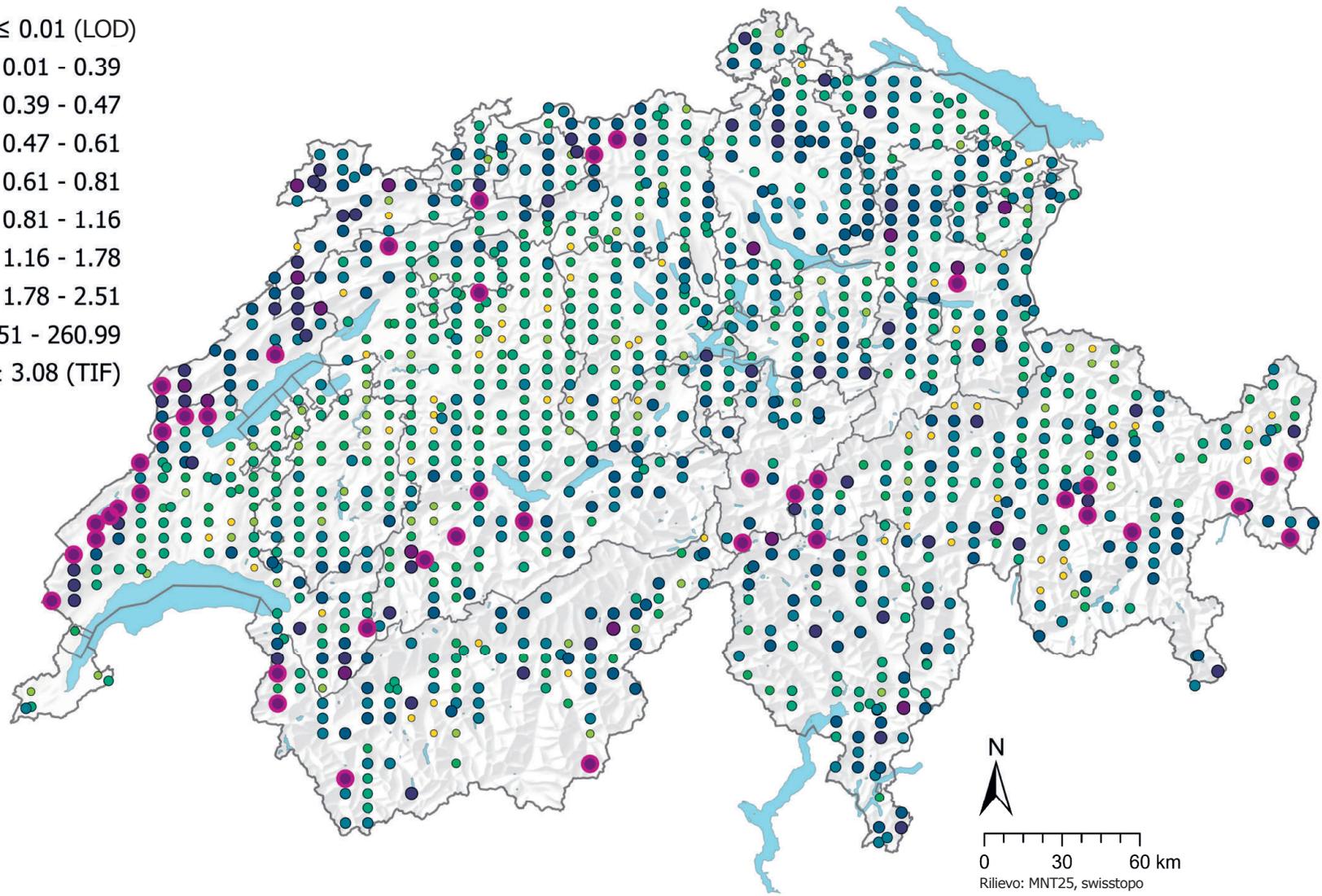
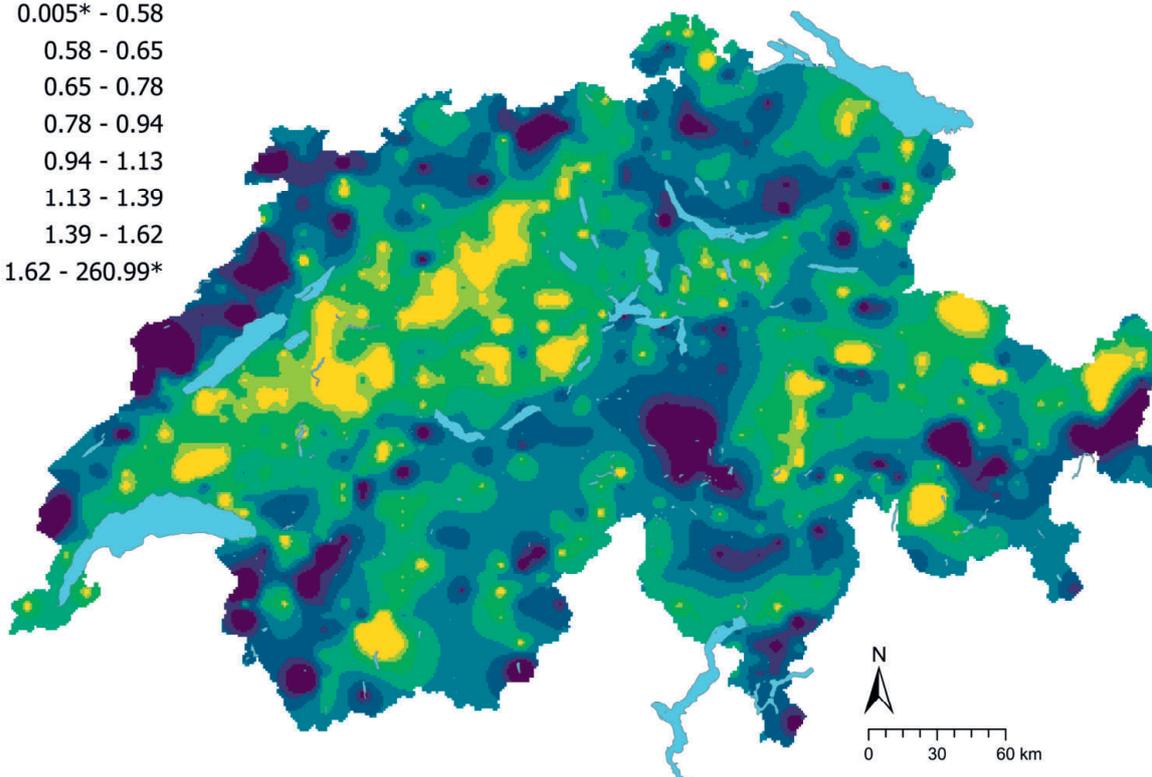
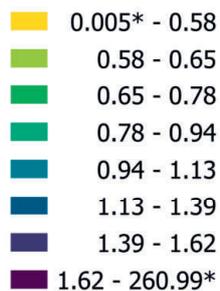


Figura 53 | Distribuzione spaziale delle concentrazioni di molibdeno (mg/kg di terra fine) misurate nei siti dei programmi MBD, NABO e GEMAS. In caso di più campioni singoli per sito è stata rappresentata la mediana. Le classi corrispondono ai quantili di ordine 5%, 10%, 25%, 50%, 75%, 90% e 95%. TIF: Tukey Inner Fence, outlier secondo Reimann et al. (2018). LOD: limite di rilevanza.

Mo (mg/kg)



Mo CV (%)

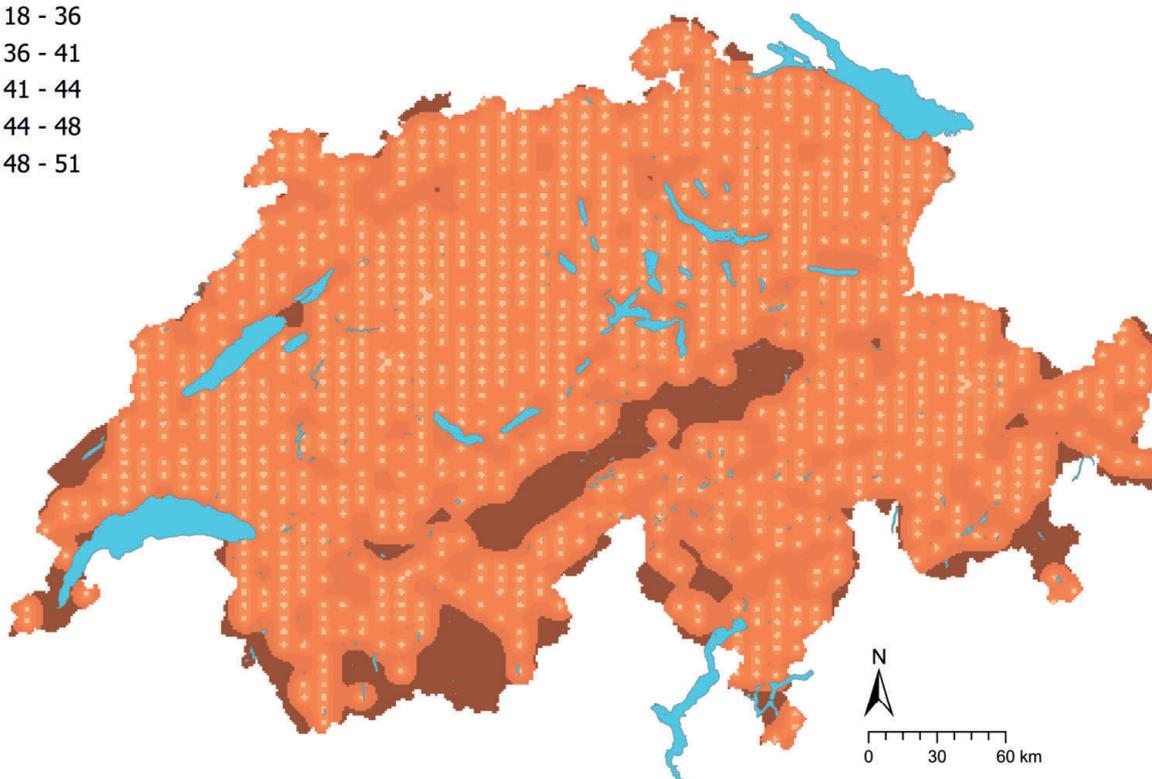
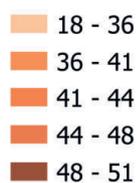


Figura 54 | Concentrazioni interpolate di molibdeno (mg/kg di terra fine) misurate nei siti dei programmi MBD, NABO e GEMAS (in alto) e coefficiente di variazione (%) delle concentrazioni interpolate (in basso). Le concentrazioni sono state suddivise in otto classi secondo i quantili di ordine 5%, 10%, 25%, 50%, 75%, 90% e 95%. I coefficienti di variazione sono stati suddivisi in cinque classi secondo l'algoritmo Jenks Natural Breaks. L'interpolazione è stata effettuata con il metodo Kriging ordinario (griglia di 1 km x 1 km). Per le classi dei valori interpolati è stato indicato il valore minimo calcolato dal limite di rilevabilità e il valore massimo dei dati puntuali (*).

4.13 Sodio (Na)

Il sodio è un metallo alcalino appartenente al primo gruppo della tavola periodica e costituisce il 2.1 % della crosta terrestre, quindi è il sesto elemento più comune (Amelung *et al.*, 2018a; Amelung *et al.*, 2018b). Tra i minerali tipici del sodio si annoverano l'albite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) e la criolite (Na_3AlF_6) (Reimann *et al.*, 2014). Il sodio sotto forma di sale, per esempio alite (NaCl), soda (Na_2CO_3) e nitronatrite (NaNO_3), è facilmente solubile e si deteriora rapidamente in condizioni climatiche umide (Amelung *et al.*, 2018a). In Svizzera i giacimenti di salgemma sono documentati soprattutto nella Svizzera settentrionale e in Vallese (Salzminen von Bex) (FGS, 2023b). L'ossido di sodio (Na_2O) è presente nei plagioclasti, nei feldspati potassici, nelle muscoviti e, in misura minore, negli anfiboli. Le sieniti alcaline hanno elevate concentrazioni di sodio (fino a 25000 mg/kg). Al contrario, le rocce ultramafiche e quelle calcaree contengono poco sodio (rispettivamente 1500 mg/kg e 6000 mg/kg) (Reimann *et al.*, 2014). Ciò potrebbe essere uno dei motivi per cui sono state misurate concentrazioni relativamente basse di sodio nei siti attribuiti al gruppo litologico-petrografico delle rocce calcaree (in parte marnose) (figura 56).

Il sodio ha svariati impieghi, tra cui nell'industria cartaria e tessile, nella metallurgia e nell'industria chimica. Inoltre, alcuni suoi composti hanno sostituito il piombo, un tempo utilizzato come antidetonante nella benzina (Reimann *et al.*, 2014).

Poiché la maggior parte del sodio è legata ai feldspati, l'elemento si trova nel suolo principalmente nella frazione di silt. L' NaCl penetra nel suolo attraverso l'irrigazione, la concimazione e l'applicazione di sale per uso antigelo, ma viene rapidamente dilavato in condizioni climatiche umide tranne quando il catione Na^+ non è legato ai minerali argillosi attraverso lo scambio cationico (Amelung *et al.*, 2018a). Tuttavia, nei terreni aridi e semiaridi, l' NaCl introdotto principalmente attraverso l'irrigazione può accumularsi e compromettere la crescita delle piante (Amelung *et al.*, 2018b). Altre immissioni di sodio nel suolo sono causate da rifiuti organici, percolato delle discariche e dallo scarico di acque reflue (Reimann *et al.*, 2014).

Nel boxplot delle concentrazioni di sodio è messo in evidenza che per i campioni di suolo dei siti della rete MBD è stata raggiunta una risoluzione dei valori di misurazione di 10 mg/kg, il che corrisponde al limite di rilevabilità (figura 55). La distribuzione delle concentrazioni di sodio è dunque molto diversificata. La mediana di 80 mg/kg è significativamente più alta della mediana del soprassuolo europeo (aree coltivate: 48 mg/kg, prati e pascoli: 49.5 mg/kg), ma pur sempre nell'intervallo del quartile del 75 % (Reimann *et al.*, 2014). A livello svizzero sono stati misurati tenori elevati di sodio nelle Alpi centrali, in Vallese e a sud delle Alpi (figura 57), mentre le Prealpi presentano basse concentrazioni di sodio nel soprassuolo. Anche nella Svizzera nordoccidentale, dove sono documentati numerosi giacimenti di salgemma, non sono state rinvenute concentrazioni elevate di sodio nel soprassuolo.

Il sodio è un macronutriente per gli animali, gli esseri umani e molte piante, con funzioni analoghe a quelle del potassio. Tuttavia, concentrazioni elevate dell'elemento sotto forma di sale possono causare stress osmotico e, negli esseri umani, danneggiare i reni e causare ipertensione (Amelung *et al.*, 2018a; Reimann *et al.*, 2014). La barbabietola da zucchero e gli spinaci sono considerati alofiti e contengono più di dieci volte la quantità di sodio nella sostanza secca rispetto alle piante non alofite, come mais, grano e patate (Amelung *et al.*, 2018b). Il soprassuolo delle aree coltivate presenta tenori di sodio molto più elevati rispetto a prati e pascoli nonché ai siti boschivi (figura 56). Questa differenza tra aree coltivate e superfici prative non emerge in un confronto a livello europeo (Reimann *et al.*, 2014).

Elemento	Simbolo	Numero atomico	Mediana	5 %	95 %
Sodio	Na	11	80 mg/kg	40 mg/kg	195 mg/kg

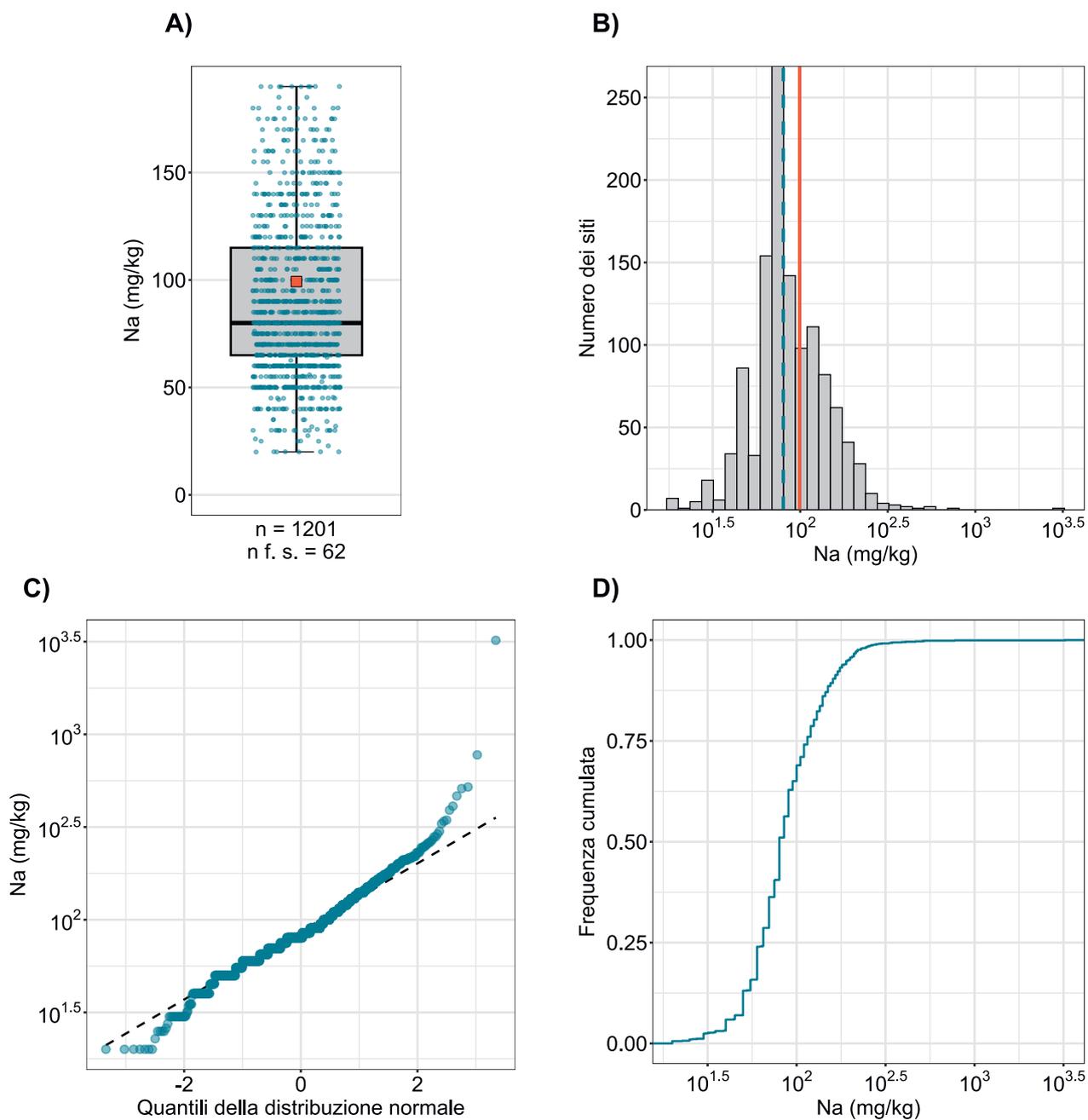


Figura 55 | Distribuzione delle concentrazioni di sodio (mg/kg di terra fine). Per ogni sito è stata attribuita come valore la mediana dei campioni singoli. I valori misurati al di sotto del limite di rilevabilità non sono stati considerati. La serie di dati rappresentata comprende i siti dei programmi MBD, NABO e GEMAS. n = numero totale dei siti, $n \text{ f. s.}$ = siti che si collocano al di fuori della scala o dei baffi.

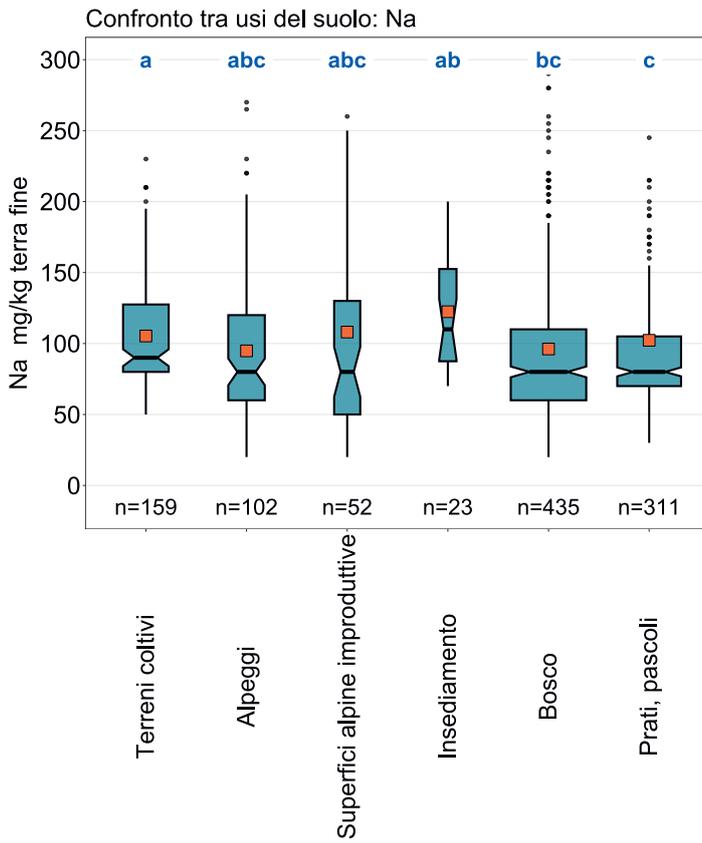
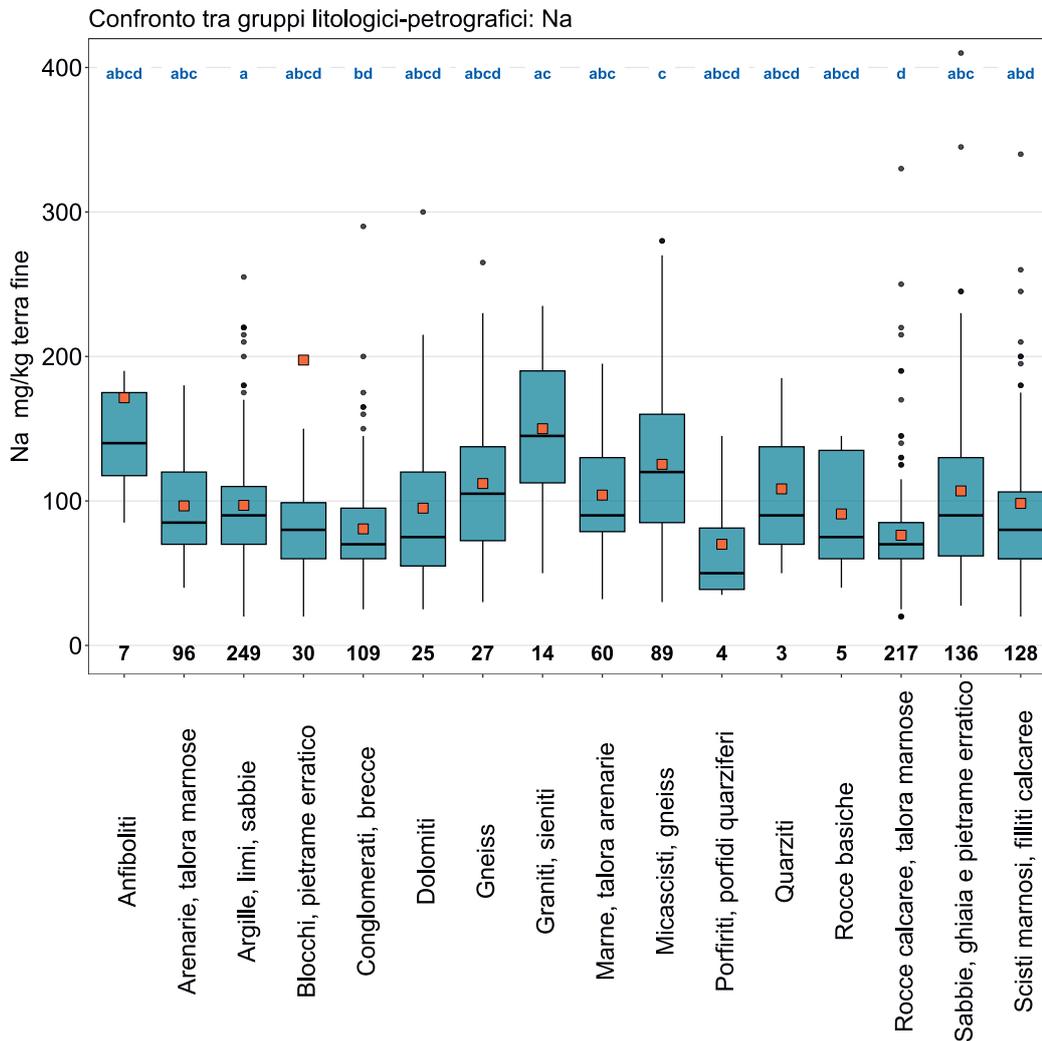


Figura 56 | Confronto delle concentrazioni di sodio (mg/kg di terra fine) tra gli usi principali dei siti MBD rilevati nell'ambito del programma MBD-Z9 (in alto) e tra i gruppi litologici-petrografici della carta semplificata delle materie prime minerali superficiali della Svizzera (1:500 000, swisstopo, in basso). Per ogni sito è stata utilizzata per l'analisi la mediana dei campioni singoli (serie di dati dei programmi MBD, NABO e GEMAS). Il numero dei siti per singolo gruppo è riportato sotto i riquadri. Lettere in blu: differenze significative tra i gruppi ($p < 0.001$) basandosi su un test Wilcoxon Rank Sum con aggiustamento del valore p secondo Benjamini e Hochberg. Non sono rappresentati tutti gli outlier. Quadrato arancione: media dei dati.



Na (mg/kg)

- ≤ 10 (LOD)
- 10 - 40
- 40 - 50
- 50 - 65
- 65 - 80
- 80 - 115
- 115 - 160
- 160 - 195
- 195 - 3'215
- ≥ 271 (TIF)

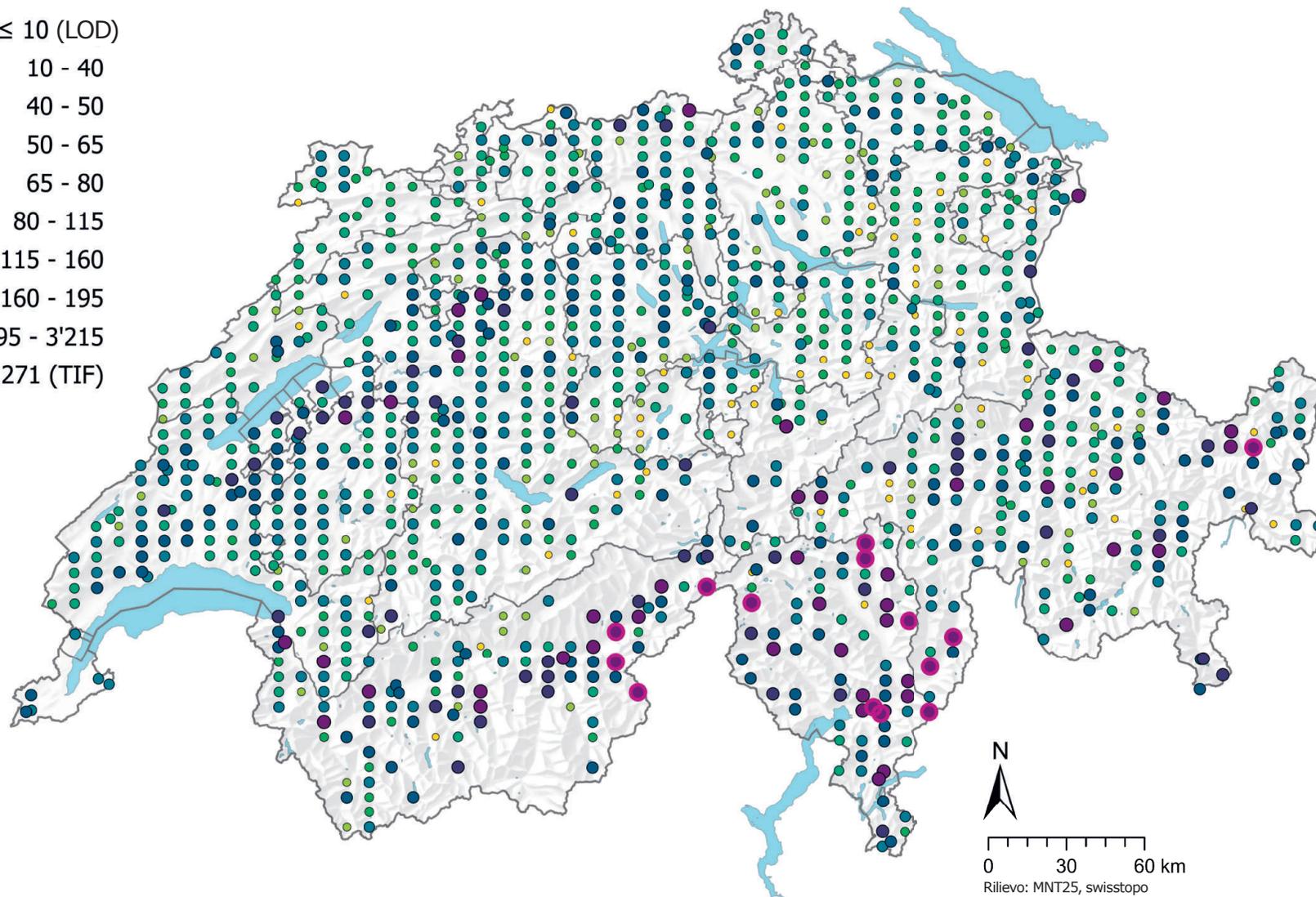
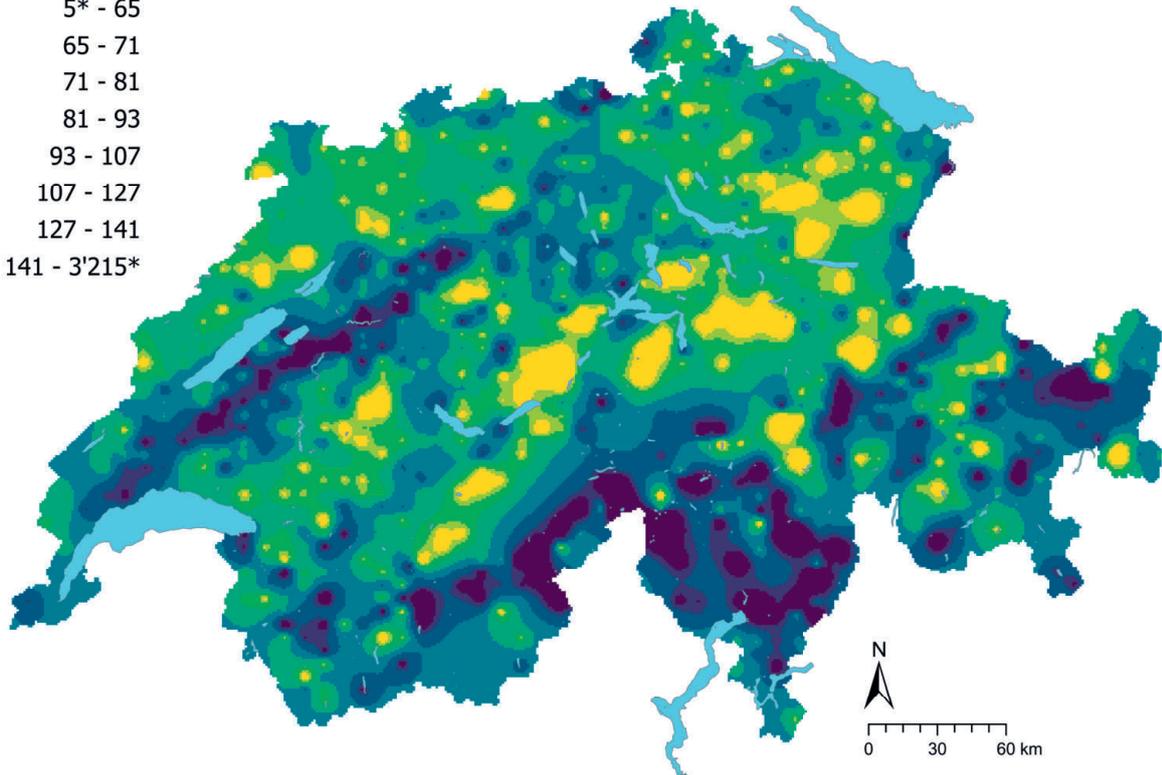
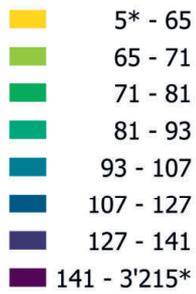


Figura 57 | Distribuzione spaziale delle concentrazioni di sodio (mg/kg di terra fine) misurate nei siti dei programmi MBD, NABO e GEMAS. In caso di più campioni singoli per sito è stata rappresentata la mediana. Per i valori di misurazione al di sotto del limite di rilevanza (LOD) è stato assegnato il valore di 0.5 LOD. Le classi corrispondono ai quantili di ordine 5%, 10%, 25%, 50%, 75%, 90% e 95%. TIF: Tukey Inner Fence, outlier secondo Reimann et al. (2018). LOD: limite di rilevanza.

Na (mg/kg)



Na CV (%)

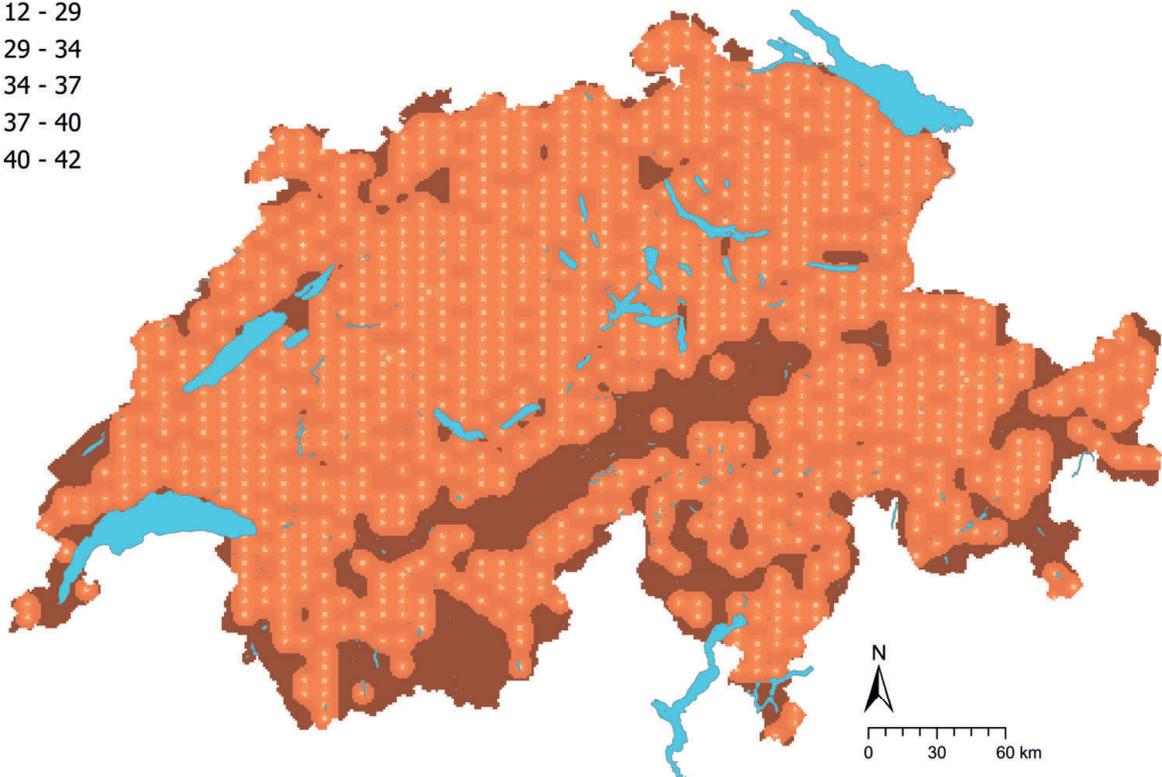


Figura 58 | Concentrazioni interpolate di sodio (mg/kg di terra fine) misurate nei siti dei programmi MBD, NABO e GEMAS (in alto) e coefficiente di variazione (%) delle concentrazioni interpolate (in basso). Le concentrazioni sono state suddivise in otto classi secondo i quantili di ordine 5%, 10%, 25%, 50%, 75%, 90% e 95%. I coefficienti di variazione sono stati suddivisi in cinque classi secondo l'algoritmo Jenks Natural Breaks. L'interpolazione è stata effettuata con il metodo Kriging ordinario (griglia di 1 km × 1 km). Per le classi dei valori interpolati è stato indicato il valore minimo calcolato dal limite di rilevabilità e il valore massimo dei dati puntuali (*).

4.14 Nichel (Ni)

Il nichel è un metallo appartenente al decimo gruppo della tavola periodica. I minerali che contengono nichel come elemento principale sono, tra gli altri, la niccolite (NiAs), l'ulmanite (NiSbS) e la kullerudite (NiSe₂) (Reimann *et al.*, 2014). Il nichel si presenta in diverse forme di legame ed è particolarmente frequente come traccia nei silicati ricchi di ferro e magnesio, per esempio nelle olivine, nei pirosseni, nelle biotiti e negli anfiboli (Tuchschmid, 1995). Il forte arricchimento di nichel nelle rocce ultrabasiche e basiche potrebbe spiegare anche le elevate concentrazioni di nichel nei siti attribuiti al gruppo litologico-petrografico delle rocce basiche (figura 60). I tenori tipici di nichel nelle rocce che formano i suoli in Svizzera si collocano tra 9.9 e 47.7 mg/kg (Tuchschmid, 1995). Dal punto di vista geochimico l'elemento è affine al cobalto (Tuchschmid, 1995), come emerge nelle correlazioni delle concentrazioni misurate (cap. 6.1), nel raggruppamento dei due elementi nell'analisi fattoriale (cap. 6.2) e in una distribuzione spaziale simile (figura 61). Nell'arco giurassiano e sul Randen nonché in alcune zone dei Grigioni, le concentrazioni misurate sono tendenzialmente più elevate rispetto a quelle delle Alpi centrali e meridionali.

Il nichel è impiegato prevalentemente nell'industria dell'acciaio (65 %) e nelle leghe (21 %) (Ma & Hooda, 2010). Le immissioni di nichel nei suoli derivano dalle emissioni causate dalla lavorazione dei metalli, dalla combustione del carbone e del petrolio nonché dallo scarico di fanghi di depurazione e concimi minerali (Gonnelli & Renella, 2013).

La mobilità del nichel nei suoli dipende dal valore del pH, dalla capacità di scambio cationico e dalle condizioni redox (Ma & Hooda, 2010). L'elemento presenta la massima mobilità in condizioni acide e ossidanti (Reimann *et al.*, 2014). Il catione Ni²⁺ può essere adsorbito sugli ossidi-idrossidi di ferro e manganese, sulla sostanza organica del suolo e sui minerali argillosi, ma l'affinità di adsorbimento è inferiore rispetto a Pb²⁺, Cu²⁺ e Zn²⁺ (Ma & Hooda, 2010; Uren, 1992).

La mediana delle concentrazioni di nichel misurate, pari a 27.3 mg/kg (tabella 2), rientra nell'intervallo delle concentrazioni tipiche nei suoli (40 mg/kg) (Uren, 1992). Così come per il cromo (cap. 4.6), le aree coltivate nonché i prati e i pascoli presentano concentrazioni di nichel molto più elevate nel soprassuolo rispetto agli alpeggi, alle superfici inutilizzate e ai siti boschivi (figura 60). Questa differenza tra aree coltivate, aree prative e aree boschive è stata misurata anche da Gubler *et al.* (2015) nei siti della rete NABO. Il nichel e il cromo sono contenuti come impurità nei concimi fosfatici minerali; le concentrazioni medie sono di 14.8 mg/kg di nichel e 895 mg/kg di cromo (Nziguheba & Smolders, 2008). Nella rete di misurazione NABO non sono state tuttavia osservate variazioni delle concentrazioni di nichel nel periodo 1985–2009, analogamente ai risultati ottenuti dalle misurazioni di cromo e cobalto (Gubler *et al.*, 2015). Gli autori hanno addotto come spiegazione l'origine prevalentemente geologica dei tre elementi.

Il nichel è un elemento essenziale per molti organismi viventi, tuttavia può diventare estremamente tossico a seconda della forma del legame chimico e del livello di ossidazione (Reimann *et al.*, 2014). Il valore di tolleranza per i tenori di nichel nelle superfici agricole è di 100 mg/kg (Eikmann *et al.*, 1993). Questo valore è superato in 17 siti. La tossicità del nichel è fortemente correlata alla sua solubilità nel suolo (Ma & Hooda, 2010; Rooney *et al.*, 2007). Nella maggior parte dei casi, solo lo 0.001 % del nichel nel suolo è presente in forma disciolta, ma le concentrazioni di nichel nella soluzione circolante possono essere notevolmente aumentate nei suoli su serpentinite (Johnston & Proctor, 1981; Ma & Hooda, 2010; Uren, 1992).

Elemento	Simbolo	Numero atomico	Mediana	5 %	95 %
Nichel	Ni	28	27.3 mg/kg	6.2 mg/kg	63.9 mg/kg

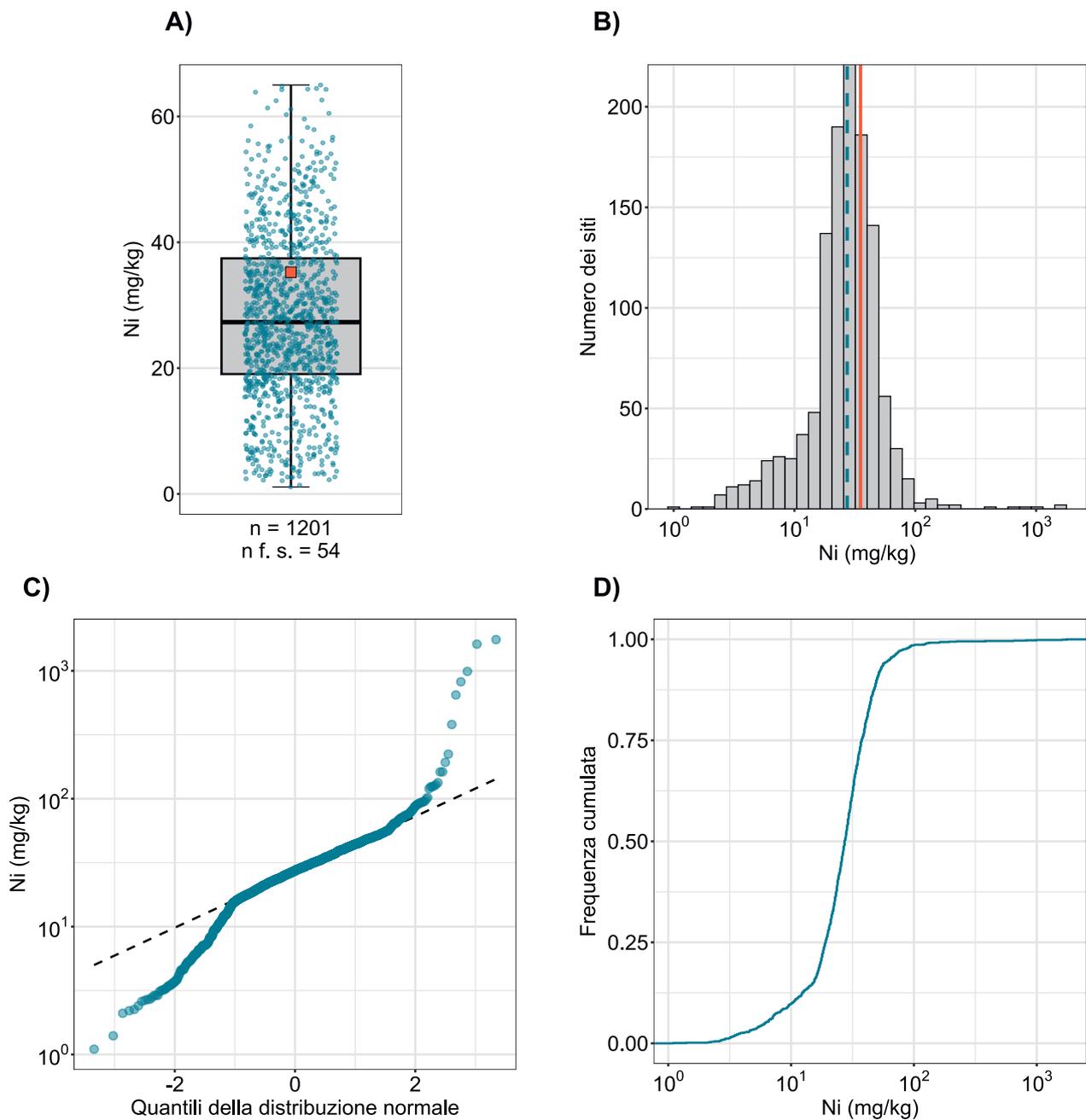


Figura 59 | Distribuzione delle concentrazioni di nichel (mg/kg di terra fine). Per ogni sito è stata attribuita come valore la mediana dei campioni singoli. La serie di dati rappresentata comprende i siti dei programmi MBD, NABO e GEMAS. n = numero totale dei siti, $n \text{ f. s.}$ = siti che si collocano al di fuori della scala o dei baffi.

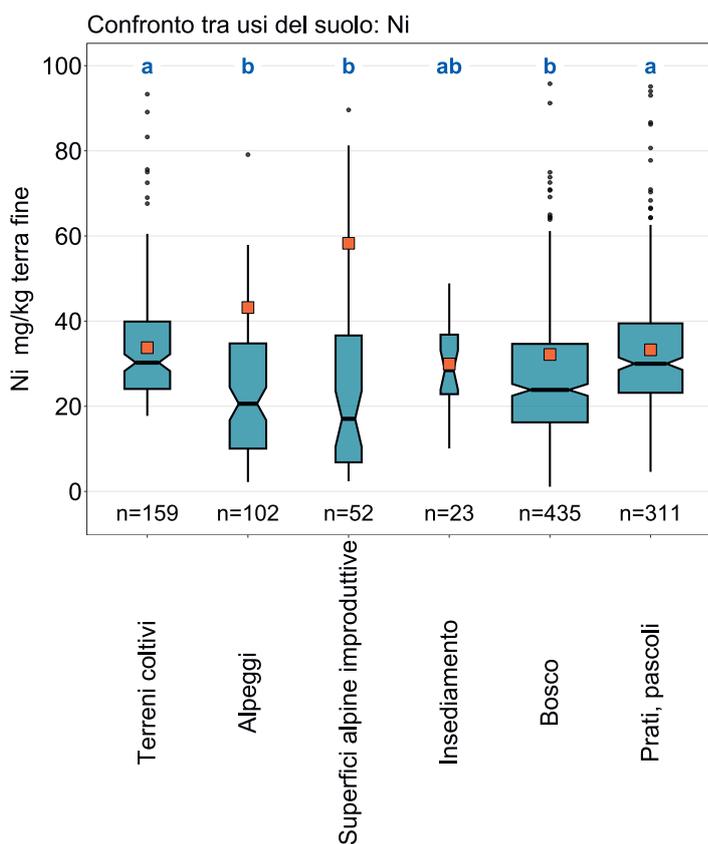
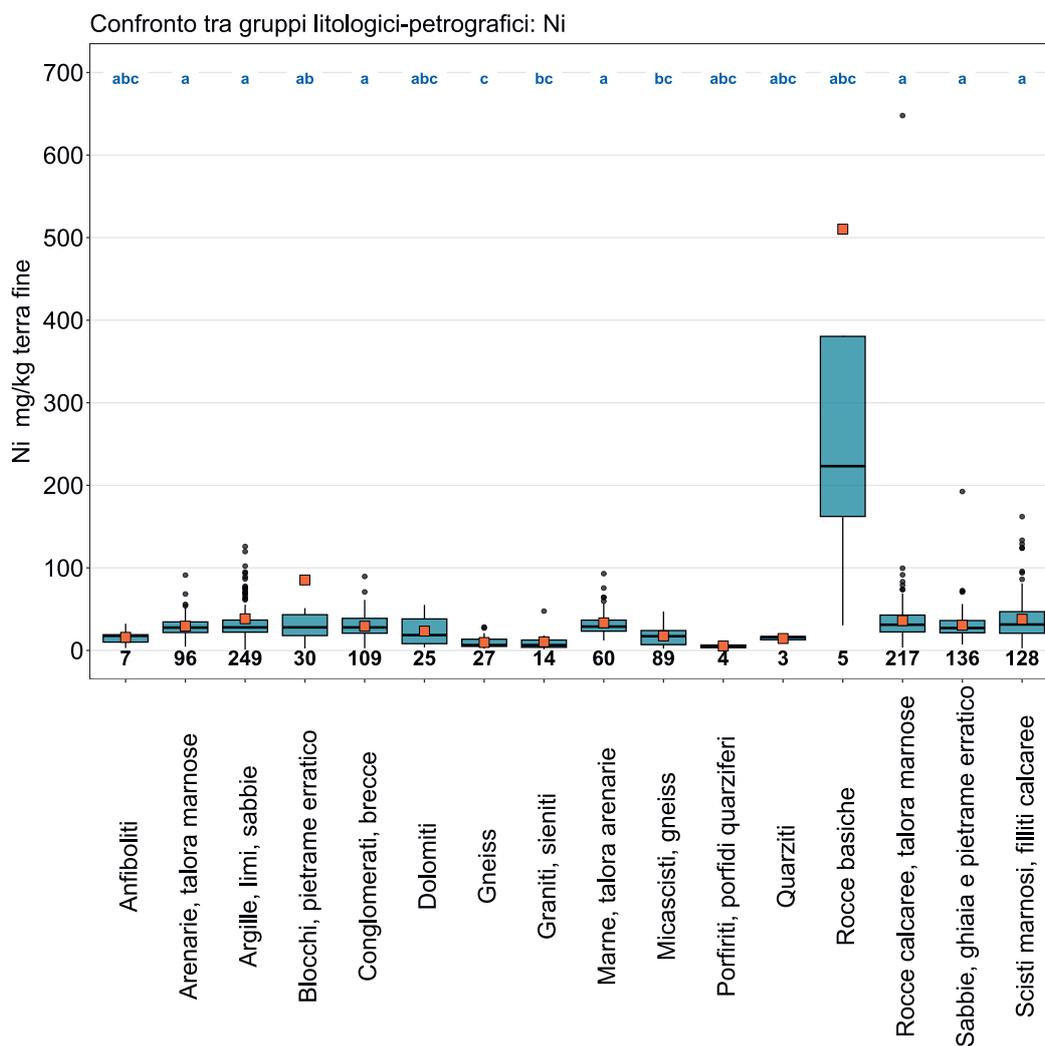


Figura 60 | Confronto delle concentrazioni di nichel (mg/kg di terra fine) tra gli usi principali dei siti MBD rilevati nell'ambito del programma MBD-Z9 (in alto) e tra i gruppi litologici-petrografici della carta semplificata delle materie prime minerali superficiali della Svizzera (1: 500 000, swisstopo, in basso). Per ogni sito è stata utilizzata per l'analisi la mediana dei campioni singoli (serie di dati dei programmi MBD, NABO e GEMAS). Il numero dei siti per singolo gruppo è riportato sotto i riquadri. Lettere in blu: differenze significative tra i gruppi ($p < 0.001$) basandosi su un test Wilcoxon Rank Sum con aggiustamento del valore p secondo Benjamini e Hochberg. Non sono rappresentati tutti gli outlier. Quadrato arancione: media dei dati.



Ni (mg/kg)

- ≤ 0.1 (LOD)
- 0.1 - 6.2
- 6.2 - 10.2
- 10.2 - 19.1
- 19.1 - 27.3
- 27.3 - 37.5
- 37.5 - 49.8
- 49.8 - 63.9
- 63.9 - 1'754.8
- ≥ 103.2 (TIF)

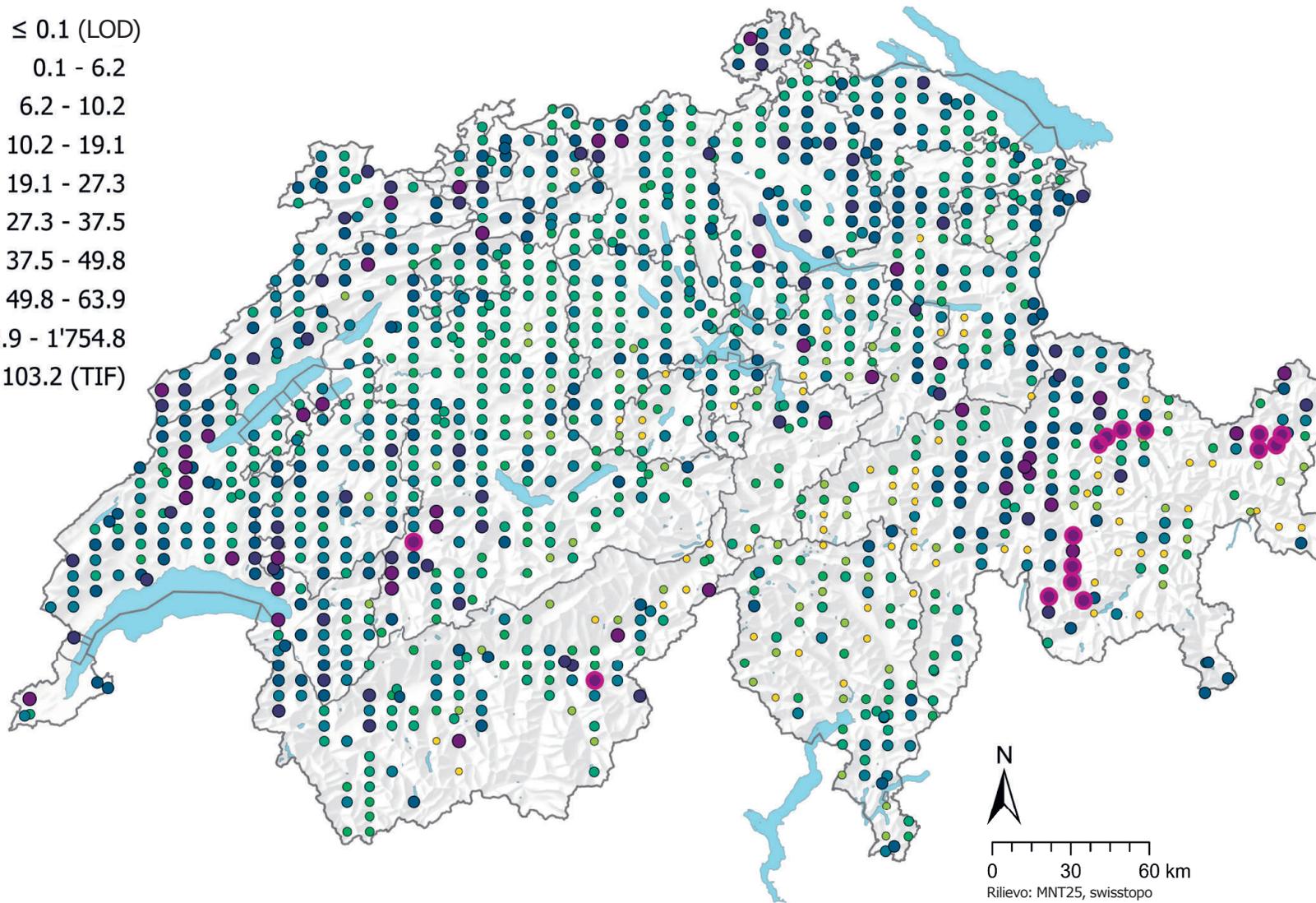
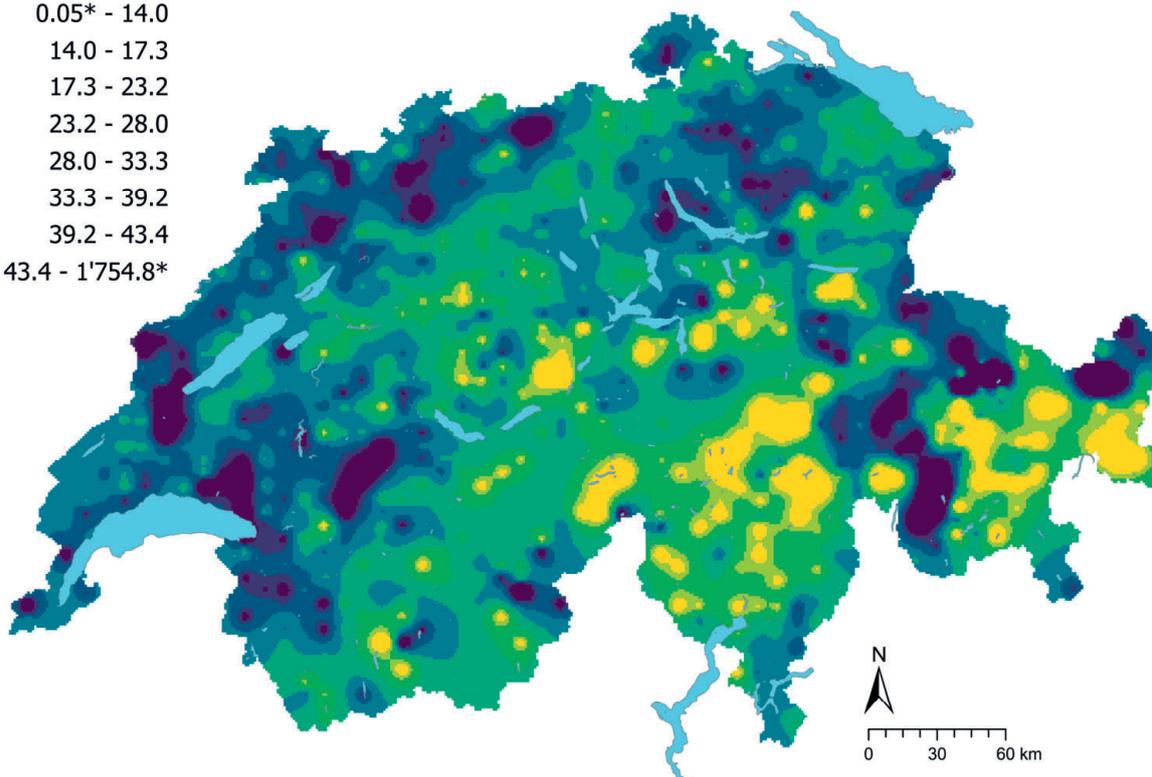
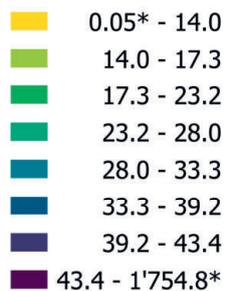


Figura 61 | Distribuzione spaziale delle concentrazioni di nichel (mg/kg di terra fine) misurate nei siti dei programmi MBD, NABO e GEMAS. In caso di più campioni singoli per sito è stata rappresentata la mediana. Le classi corrispondono ai quantili di ordine 5%, 10%, 25%, 50%, 75%, 90% e 95%. TIF: Tukey Inner Fence, outlier secondo Reimann et al. (2018). LOD: limite di rilevanza.

Ni (mg/kg)



Ni CV (%)

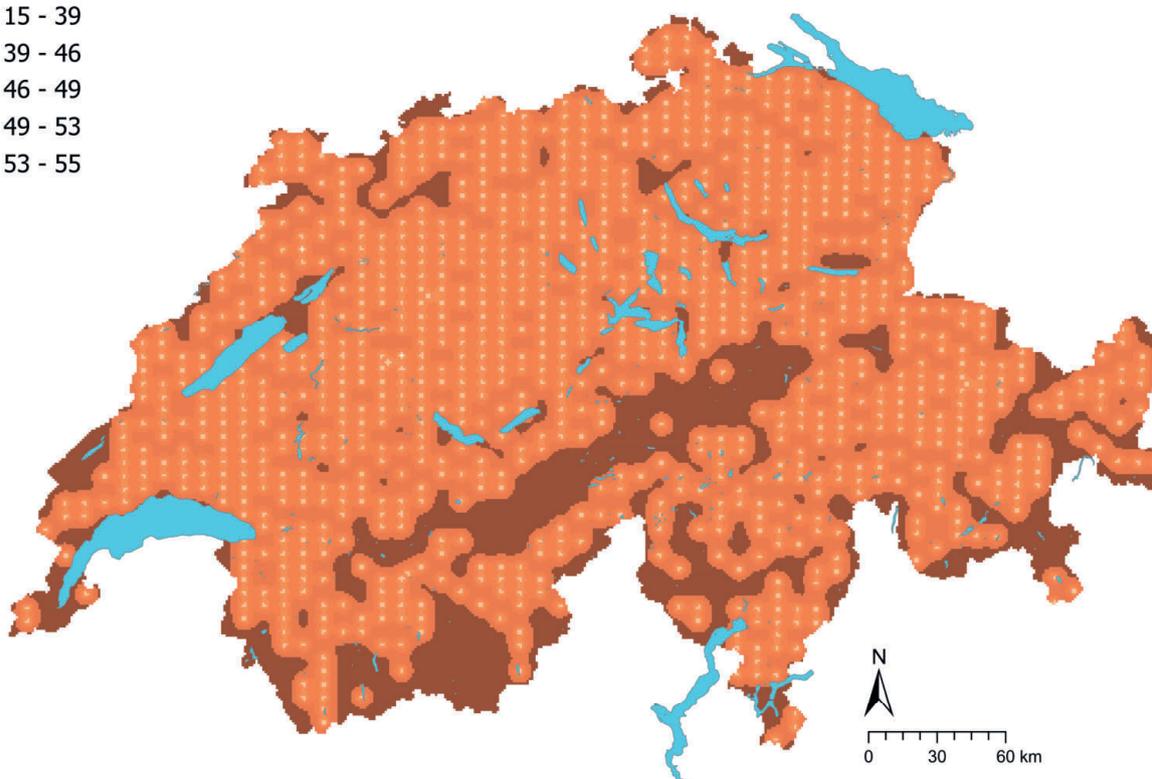
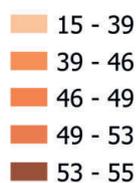


Figura 62 | Concentrazioni interpolate di nichel (mg/kg di terra fine) misurate nei siti dei programmi MBD, NABO e GEMAS (in alto) e coefficiente di variazione (%) delle concentrazioni interpolate (in basso). Le concentrazioni sono state suddivise in otto classi secondo i quantili di ordine 5%, 10%, 25%, 50%, 75%, 90% e 95%. I coefficienti di variazione sono stati suddivisi in cinque classi secondo l'algoritmo Jenks Natural Breaks. L'interpolazione è stata effettuata con il metodo Kriging ordinario (griglia di 1 km x 1 km). Per le classi dei valori interpolati è stato indicato il valore minimo calcolato dal limite di rilevabilità e il valore massimo dei dati puntuali (*).

4.15 Mercurio (Hg)

Il mercurio è un metallo altamente volatile del dodicesimo gruppo della tavola periodica. Il principale minerale del mercurio è il solfuro di mercurio (HgS), difficilmente solubile, noto anche come cinabro (Clifford *et al.*, 2010). Oltre a questo solfuro, il mercurio calcofilo è presente come elemento secondario in minerali tra cui rame, zinco, cadmio e piombo, ma solo in piccole quantità in ossidi e silicati. Secondo Tuchs Schmid (1995) le rocce con elevate quantità di mercurio (> 0.5 mg/kg) in Svizzera sono limitate a poche aree con rocce argillose bituminose e giacimenti di carbone. Le concentrazioni tipiche di mercurio nelle rocce della Svizzera si collocano tra 0.01 mg/kg (p. es. magmatite basica) e 0.5 mg/kg (rocce argillose).

L'uomo utilizza il mercurio da ben 3000 anni, tra l'altro per l'estrazione dell'oro, nelle lampade a incandescenza e nell'industria chimica (Reimann *et al.*, 2014). In Europa, il mercurio liberato nell'atmosfera proviene principalmente dai processi di combustione (compresi i combustibili fossili), dalla produzione del cemento, dalla metallurgia e dalla produzione di soda caustica (Clifford *et al.*, 2010; Pacyna *et al.*, 2006). La deposizione atmosferica di queste emissioni può avere un ruolo importante nell'arricchimento di mercurio nei suoli e nel suo rilascio (Fitzgerald *et al.*, 2007); tuttavia, negli ultimi anni questa deposizione è notevolmente diminuita in Svizzera (UFAM, 2018). Altre possibili immissioni (storiche) di mercurio nei suoli sono dovute all'applicazione di fanghi di depurazione, di scorie e pesticidi (Reimann *et al.*, 2014; Suess *et al.*, 2020).

La mobilità del mercurio nei suoli è fortemente correlata al valore del pH, alle condizioni redox e alla sostanza organica del suolo (Clifford *et al.*, 2010). L'assorbimento di Hg²⁺ nella sostanza organica del suolo è il principale meccanismo di immobilizzazione del mercurio, soprattutto in condizioni acide; con l'aumento del pH, l'assorbimento nei minerali argillosi e negli ossidi di ferro diventa più significativo (Clifford *et al.*, 2010; Gilli *et al.*, 2018). Inoltre il mercurio può complessare con il cloruro nel suolo, precipitare con il solfuro come HgS in condizioni riducenti o essere presente in forma organica (Clifford *et al.*, 2010; Gilli *et al.*, 2018).

La distribuzione normale logaritmica approssimata delle concentrazioni di mercurio nel soprassuolo mostra due outlier con tenori di mercurio superiori a 2 mg/kg nell'intervallo di concentrazioni elevate (figura 63). Tenori relativamente elevati di mercurio sono presenti soprattutto nella parte occidentale dell'arco giurassiano e a sud delle Alpi, con hotspot nelle Prealpi orientali e nell'Altopiano (figura 65). Le concentrazioni di mercurio significativamente più elevate nel soprassuolo sono state misurate nei siti boschivi (figura 64). Ciò potrebbe essere imputabile a un possibile accumulo dovuto ai processi di assorbimento nella sostanza organica del suolo, poiché rispetto ad altri usi del suolo i siti boschivi contengono tenori più elevati di carbonio organico e, nel contempo, hanno un valore del pH inferiore (cap. 5.2 e 5.1). Inoltre la cosiddetta «vegetation pump» (Jiskra *et al.*, 2018) potrebbe portare a un accumulo di mercurio nei suoli boschivi: quello presente nell'atmosfera viene assorbito dagli alberi, successivamente incorporato nella biomassa per poi penetrare nel suolo attraverso la caduta delle foglie.

Il mercurio, elemento non essenziale, è tossico già in piccole quantità, dove la forma del legame svolge un ruolo decisivo: l'organismo assorbe meno dello 0.01 % del mercurio elementare ingerito, ma circa il 95 % del metilmercurio in forma organica (Clifford *et al.*, 2010). Le concentrazioni totali misurate nel soprassuolo svizzero sono nettamente inferiori al valore di tolleranza per le superfici agricole di 10 mg/kg (Eikmann *et al.*, 1993).

Elemento	Simbolo	Numero atomico	Mediana	5 %	95 %
Mercurio	Hg	80	0.066 mg/kg	0.027 mg/kg	0.180 mg/kg

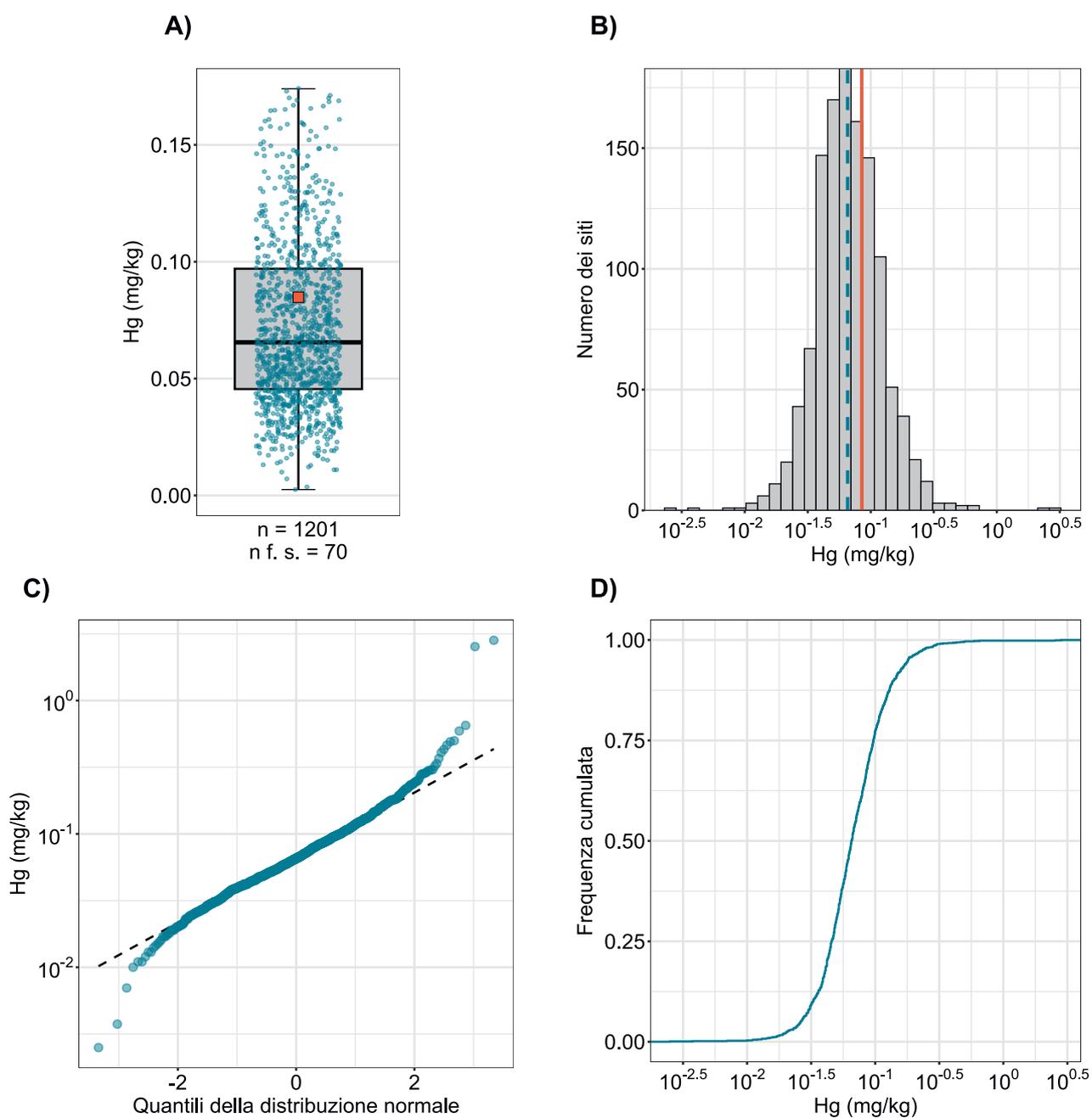


Figura 63 | Distribuzione delle concentrazioni di mercurio (mg/kg di terra fine). Per ogni sito è stata attribuita come valore la mediana dei campioni singoli. I valori misurati al di sotto del limite di rilevabilità non sono stati considerati. La serie di dati rappresentata comprende i siti dei programmi MBD, NABO e GEMAS. n = numero totale dei siti, $n \text{ f. s.}$ = siti che si collocano al di fuori della scala o dei baffi.

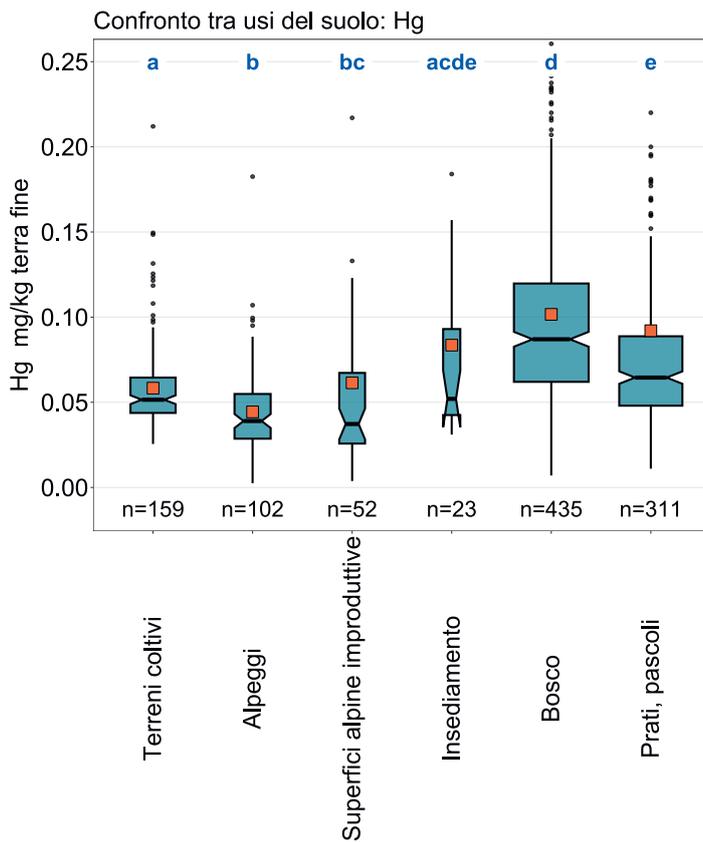
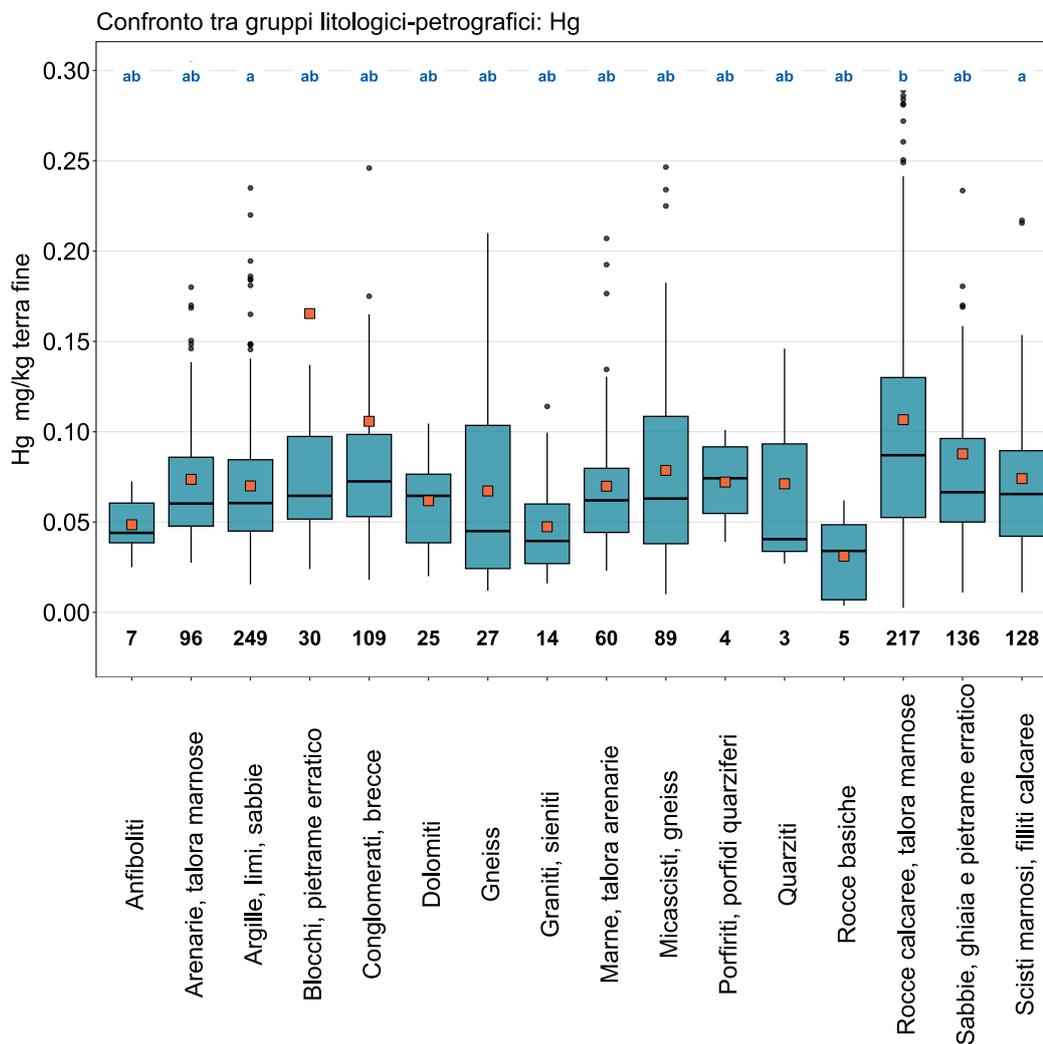


Figura 64 | Confronto delle concentrazioni di mercurio (mg/kg di terra fine) tra gli usi principali dei siti MBD rilevati nell'ambito del programma MBD-Z9 (in alto) e tra i gruppi litologici-petrografici della carta semplificata delle materie prime minerali superficiali della Svizzera (1:500000, swisstopo, in basso). Per ogni sito è stata utilizzata per l'analisi la mediana dei campioni singoli (serie di dati dei programmi MBD, NABO e GEMAS). Il numero dei siti per singolo gruppo è riportato sotto i riquadri. Lettere in blu: differenze significative tra i gruppi ($p < 0.001$) basandosi su un test Wilcoxon Rank Sum con aggiustamento del valore p secondo Benjamini e Hochberg. Non sono rappresentati tutti gli outlier. Quadrato arancione: media dei dati.



Hg (mg/kg)

- ≤ 0.005 (LOD)
- 0.005 - 0.027
- 0.027 - 0.033
- 0.033 - 0.046
- 0.046 - 0.066
- 0.066 - 0.097
- 0.097 - 0.140
- 0.140 - 0.180
- 0.180 - 2.830
- ≥ 0.302 (TIF)

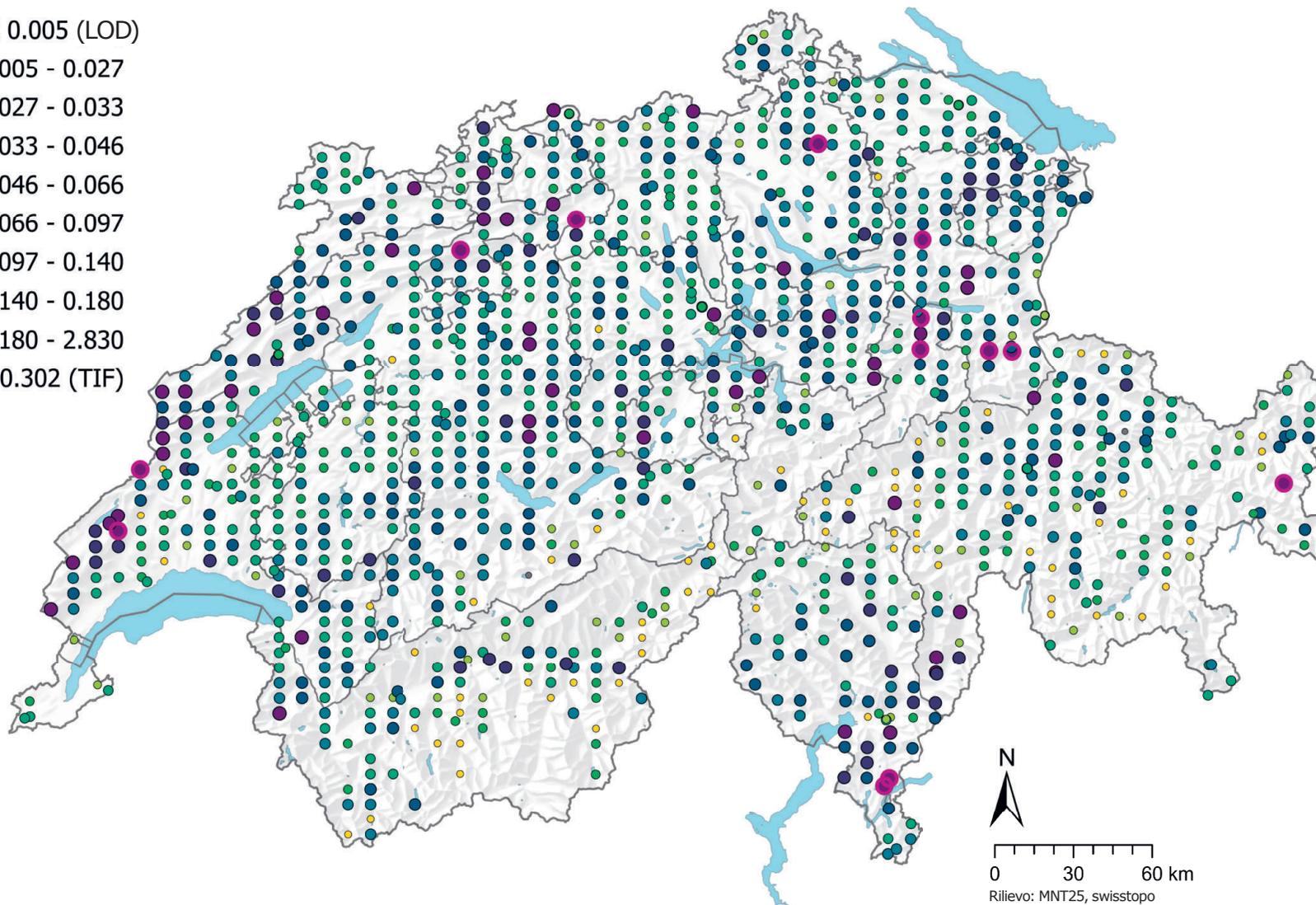


Figura 65 | Distribuzione spaziale delle concentrazioni di mercurio (mg/kg di terra fine) misurate nei siti dei programmi MBD, NABO e GEMAS. In caso di più campioni singoli per sito è stata rappresentata la mediana. Per i valori di misurazione al di sotto del limite di rilevabilità (LOD) è stato assegnato il valore di 0.5 LOD. Le classi corrispondono ai quantili di ordine 5%, 10%, 25%, 50%, 75%, 90% e 95%. TIF: Tukey Inner Fence, outlier secondo Reimann et al. (2018). LOD: limite di rilevabilità.

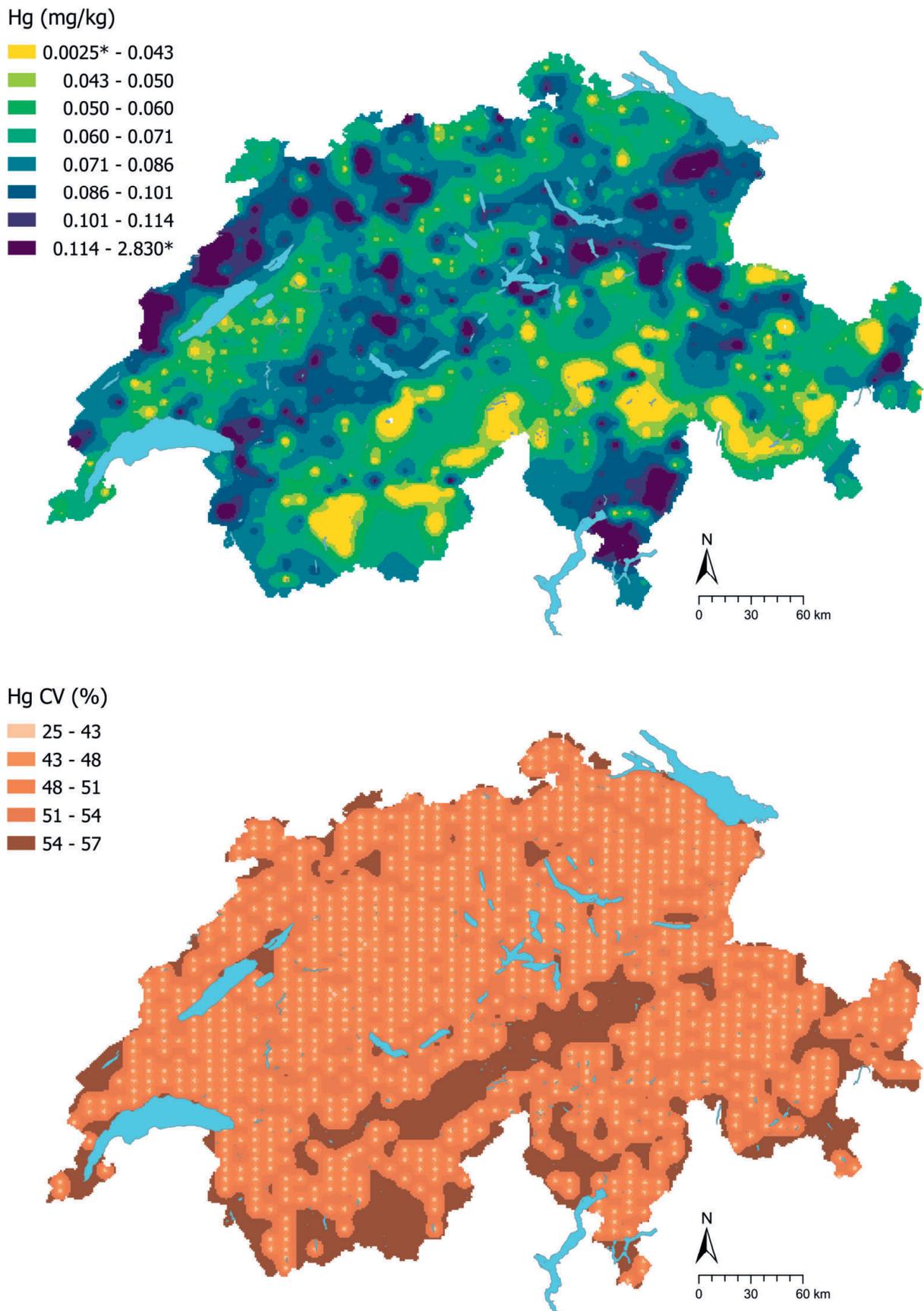


Figura 66 | Concentrazioni interpolate di mercurio (mg/kg di terra fine) misurate nei siti dei programmi MBD, NABO e GEMAS (in alto) e coefficiente di variazione (%) delle concentrazioni interpolate (in basso). Le concentrazioni sono state suddivise in otto classi secondo i quantili di ordine 5%, 10%, 25%, 50%, 75%, 95% e 95%. I coefficienti di variazione sono stati suddivisi in cinque classi secondo l'algoritmo Jenks Natural Breaks. L'interpolazione è stata effettuata con il metodo Kriging ordinario (griglia di 1 km × 1 km). Per le classi dei valori interpolati è stato indicato il valore minimo calcolato dal limite di rilevabilità e il valore massimo dei dati puntuali (*).

4.16 Zolfo (S)

Lo zolfo è un non metallo essenziale appartenente al sedicesimo gruppo della tavola periodica. Nei minerali lo zolfo si presenta sotto forma di solfati, come ad esempio il gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e l'anidrite (CaSO_4), o di solfuri, come la pirite (FeS_2) e la galena (PbS) (Reimann *et al.*, 2014). Inoltre può essere contenuto in silicati come feldspati, miche, anfiboli e pirosseni; le concentrazioni più elevate di zolfo si trovano nello scisto nero e nel carbone, a causa dell'associazione dell'elemento con la sostanza organica (Reimann *et al.*, 2014).

Lo zolfo viene rilasciato, fra l'altro, durante la combustione del carbone e del petrolio, l'estrazione e la lavorazione dei metalli, la produzione di cellulosa, i processi chimici per la produzione di acido solforico, i processi di concia e l'applicazione di pesticidi contenenti zolfo (Brown, 1982; Reimann *et al.*, 2014). Prima che fossero introdotti gli impianti di desolfurazione, le emissioni di zolfo provocavano problemi respiratori, piogge acide e un apporto eccessivo di zolfo nei suoli (Amelung *et al.*, 2018b).

Il suo tenore nei suoli è generalmente di 100–1200 mg/kg (Amelung *et al.*, 2018a). Lo zolfo si presenta nel soprassuolo soprattutto in legami organici (80–98%; Amelung *et al.*, 2018; Eriksen, 2009), come dimostra anche la correlazione delle concentrazioni di zolfo misurate con il carbonio organico ($R^2 = 0.73$) e l'azoto totale ($R^2 = 0.86$) nonché il raggruppamento di questi parametri nell'analisi fattoriale (cap. 6.1 e 6.2). Lo zolfo rimanente nei suoli è presente in forma inorganica, soprattutto come solfati o in condizioni riducenti come solfuri, che possono precipitare con il ferro sotto forma di piriti insolubili o oligoelementi, ad esempio il rame (Brown, 1982; Tack, 2010). I solfati possono essere adsorbiti sui componenti del suolo, per esempio sugli ossidi-idrossidi di ferro e alluminio, precipitare con il carbonato di calcio o essere rilasciati nella soluzione circolante. Circa l'1–10% dello zolfo totale nei suoli è presente come solfato facilmente solubile e quindi disponibile per le piante; i suoli con una carenza di zolfo contengono nella maggior parte dei casi meno di 10 mg/kg di solfati solubili (Brown, 1982).

La mediana delle concentrazioni di zolfo nel soprassuolo svizzero si colloca in un intervallo tipico per i suoli (350 mg/kg, tabella 2). Nel confronto su scala europea, le concentrazioni di zolfo sono leggermente più elevate, con la mediana superiore al quartile del 75% delle aree coltivate (322 mg/kg) (Reimann *et al.*, 2014). I siti con i tenori più bassi di zolfo si trovano soprattutto nell'Altopiano, in zone importanti per la produzione agricola (figura 69). Nelle superfici coltivate sono state misurate concentrazioni di zolfo di gran lunga inferiore rispetto a quelle dei prati, dei pascoli e degli alpeggi (figura 68). Questa differenza tra aree prative e aree coltivate è stata osservata anche nell'Atlante geochimico dei suoli europei (mediana risp. 295 mg/kg e 207 mg/kg) (Reimann *et al.*, 2014). Dal momento che lo zolfo è fortemente associato alla sostanza organica del suolo, il motivo principale di questa differenza tra aree coltivate da un lato e prati e pascoli dall'altro risiede nel fatto che le prime presentano tenori inferiori di carbonio organico (cap. 5.2) (Bhupinderpal *et al.*, 2004).

Lo zolfo è un importante macronutriente. Una sua carenza rende le piante più soggette a malattie fungine (Amelung *et al.*, 2018b). In alcuni legami lo zolfo può tuttavia essere tossico per piante e animali, sia direttamente sia a causa della formazione di acido solforico (Brown, 1982). Sulla base dei risultati e della marcata riduzione delle emissioni di anidride solforosa in Svizzera negli ultimi decenni (UFAM, 2022), si può ipotizzare che la carenza di zolfo nel soprassuolo svizzero costituisca un problema più grave della potenziale tossicità, come si osserva anche a livello mondiale (Eriksen, 2009).

Elemento	Simbolo	Numero atomico	Mediana	5 %	95 %
Zolfo	S	16	350 mg/kg	129 mg/kg	900 mg/kg

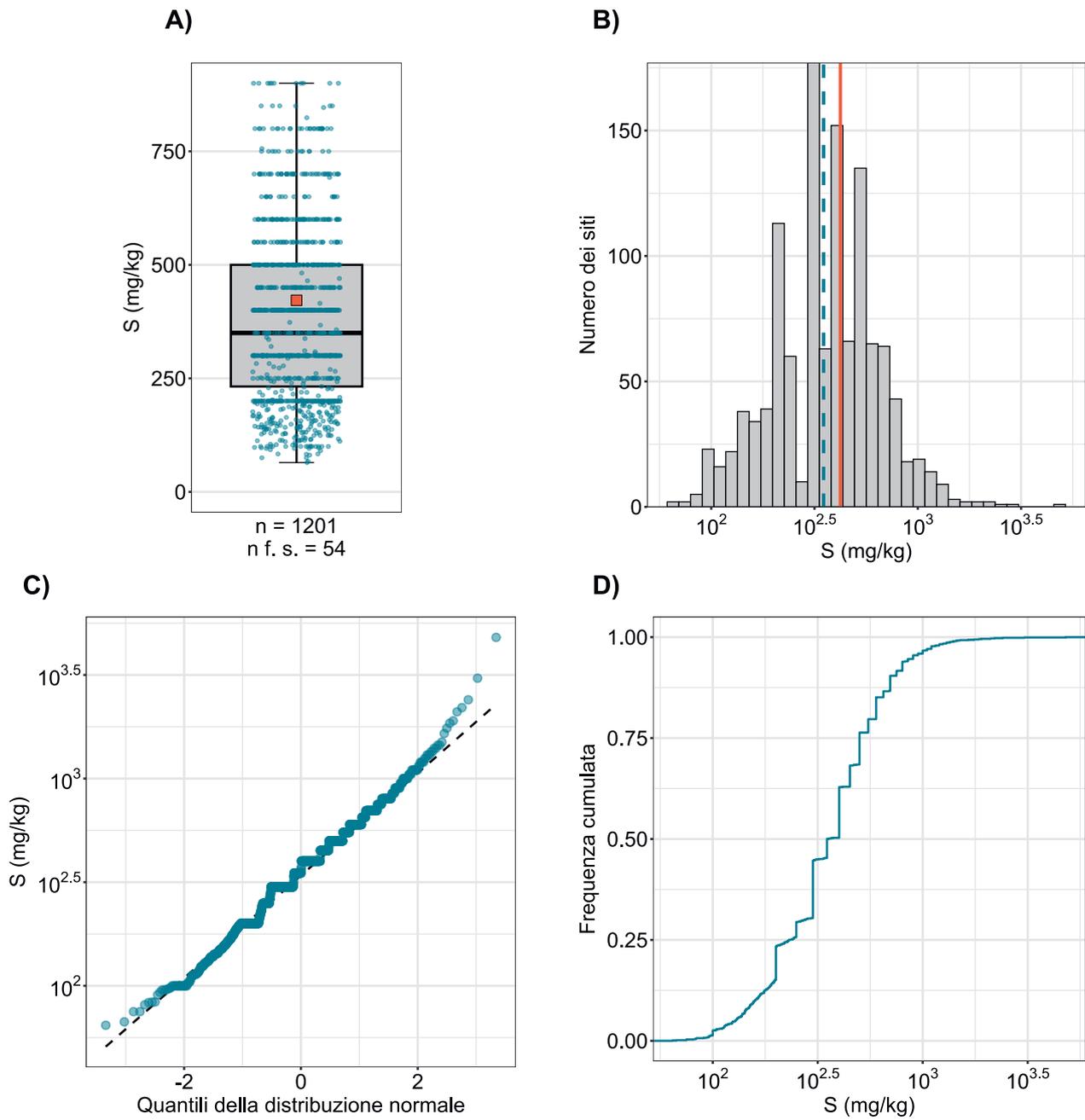


Figura 67 | Distribuzione delle concentrazioni di zolfo (mg/kg di terra fine). Per ogni sito è stata attribuita come valore la mediana dei campioni singoli. La serie di dati rappresentata comprende i siti dei programmi MBD, NABO e GEMAS. n = numero totale dei siti, $n \text{ f. s.}$ = siti che si collocano al di fuori della scala o dei baffi.

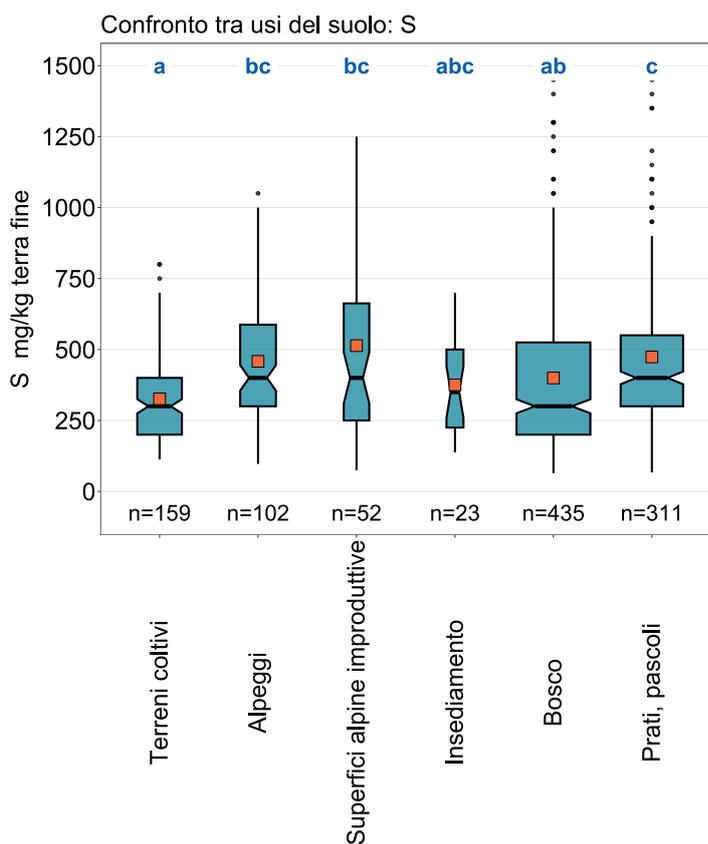
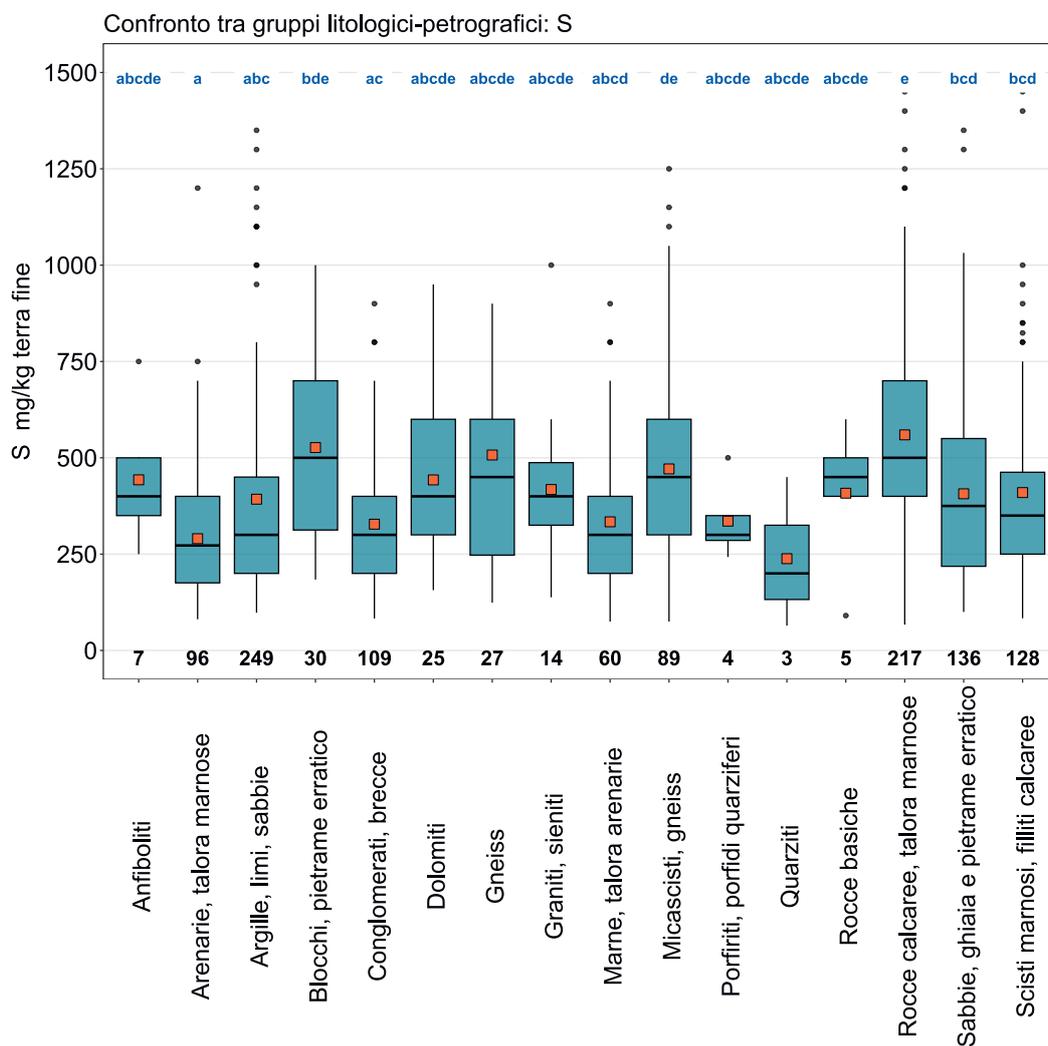


Figura 68 | Confronto delle concentrazioni di zolfo (mg/kg di terra fine) tra gli usi principali dei siti MBD rilevati nell'ambito del programma MBD-Z9 (in alto) e tra i gruppi litologici-petrografici della carta semplificata delle materie prime minerali superficiali della Svizzera (1: 500 000, swisstopo, in basso). Per ogni sito è stata utilizzata per l'analisi la mediana dei campioni singoli (serie di dati dei programmi MBD, NABO e GEMAS). Il numero dei siti per singolo gruppo è riportato sotto i riquadri. Lettere in blu: differenze significative tra i gruppi ($p < 0.001$) basandosi su un test Wilcoxon Rank Sum con aggiustamento del valore p secondo Benjamini e Hochberg. Non sono rappresentati tutti gli outlier. Quadrato arancione: media dei dati.



S (mg/kg)

- ≤ 3.6 (LOD)
- 4 - 129
- 129 - 160
- 160 - 232
- 232 - 350
- 350 - 500
- 500 - 700
- 700 - 900
- 900 - 4'800
- $\geq 1'582$ (TIF)

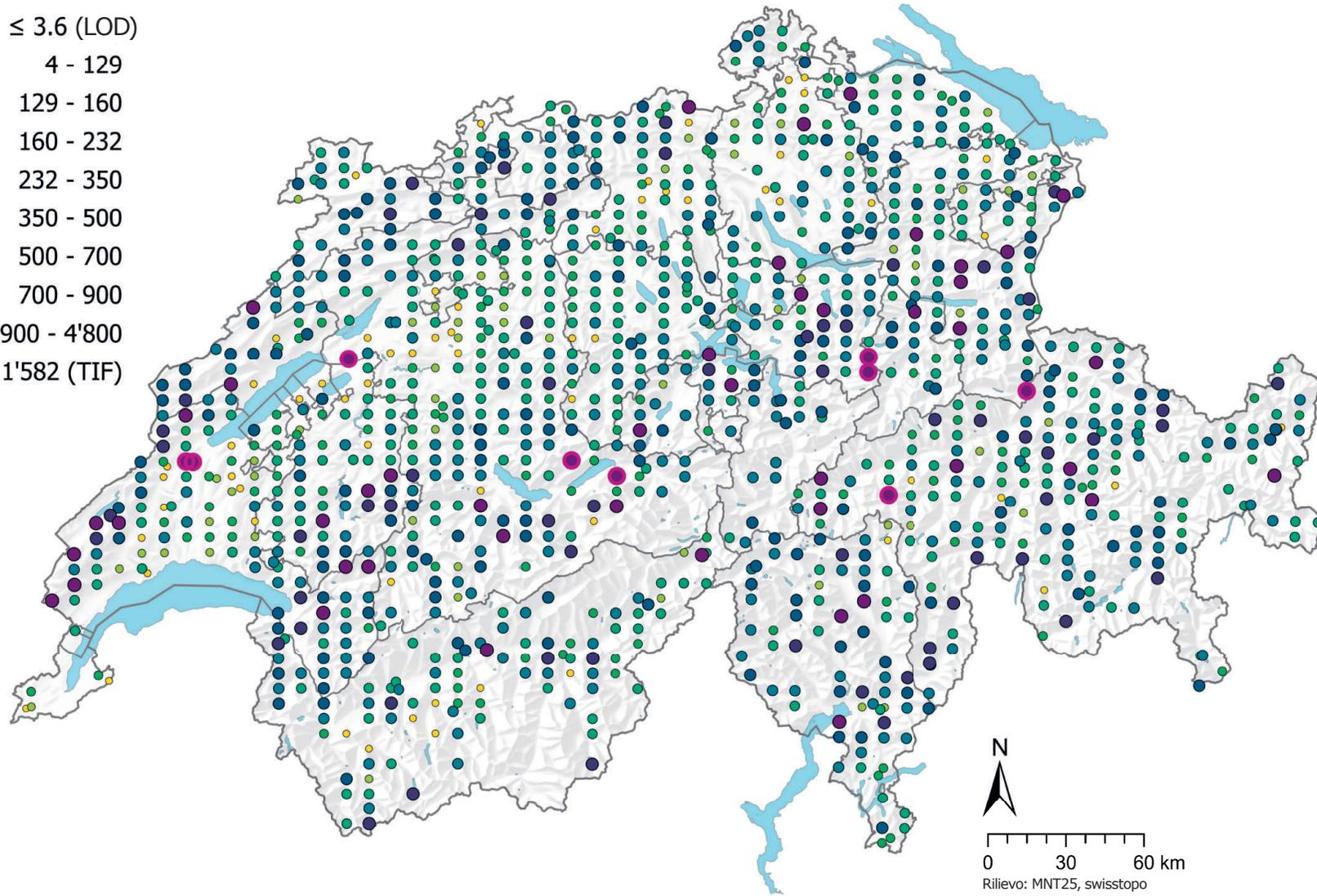
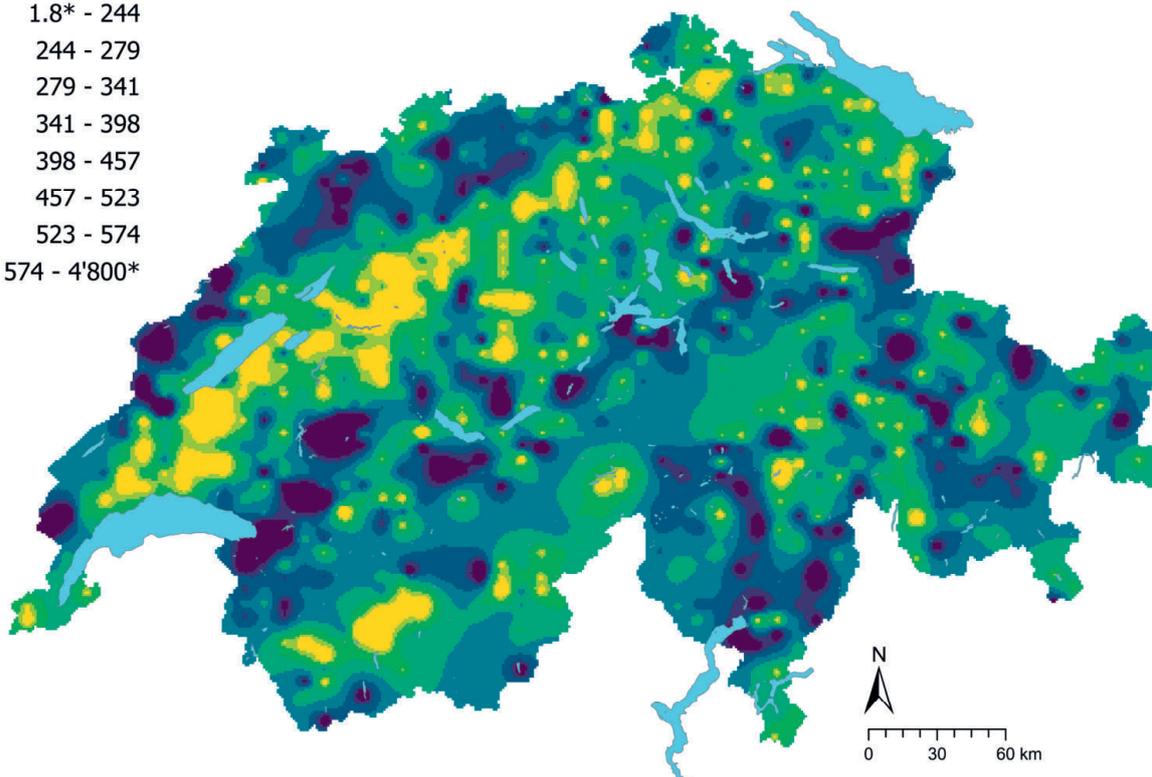
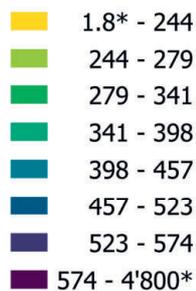


Figura 69 | Distribuzione spaziale delle concentrazioni di zolfo (mg/kg di terra fine) misurate nei siti dei programmi MBD, NABO e GEMAS. In caso di più campioni singoli per sito è stata rappresentata la mediana. Le classi corrispondono ai quantili di ordine 5%, 10%, 25%, 50%, 75%, 90% e 95%. TIF: Tukey Inner Fence, outlier secondo Reimann et al. (2018). LOD: limite di rilevanità.

S (mg/kg)



S CV (%)

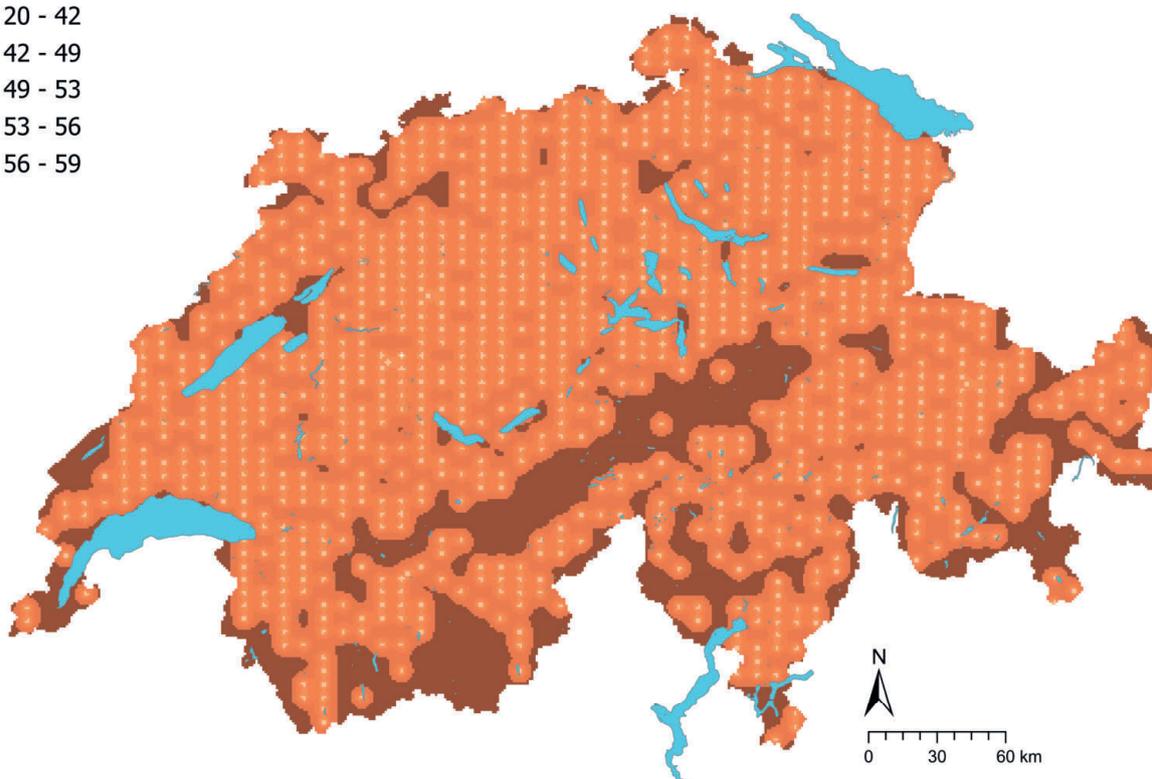
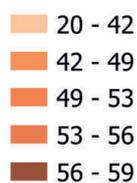


Figura 70 | Concentrazioni interpolate di zolfo (mg/kg di terra fine) misurate nei siti dei programmi MBD, NABO e GEMAS (in alto) e coefficiente di variazione (%) delle concentrazioni interpolate (in basso). Le concentrazioni sono state suddivise in otto classi secondo i quantili di ordine 5%, 10%, 25%, 50%, 75%, 90% e 95%. I coefficienti di variazione sono stati suddivisi in cinque classi secondo l'algoritmo Jenks Natural Breaks. L'interpolazione è stata effettuata con il metodo Kriging ordinario (griglia di 1 km x 1 km). Per le classi dei valori interpolati è stato indicato il valore minimo calcolato dal limite di rilevabilità e il valore massimo dei dati puntuali (*).

4.17 Tallio (Tl)

Il tallio è un metallo non essenziale appartenente al tredicesimo gruppo della tavola periodica (Fluck & Heumann, 2017). Il minerale lorandite (TlAsS₂) è spesso presente insieme a sfalerite (ZnS) e galena (PbS) (Evans & Barabash, 2010). Il tallio è spesso rinvenuto anche in silicati ricchi di potassio e in diversi solfuri e solfati (Tuchschnid, 1995). In Svizzera sono documentati giacimenti di lorandite nella valle di Binn, in Vallese, dove è presente nelle dolomie triassiche mineralizzate (Graeser, 1967). I valori elevati di tallio nei suoli del Cantone di Basilea Campagna sono presumibilmente ascrivibili alla presenza di dolomia a Trigonodus (Pfirter, 2020). I siti attribuiti al gruppo litologico-petrografico delle dolomie contengono in effetti più tallio di altri gruppi, seppure con livelli non significativi (figura 72). Le rocce calcaree presentano invece concentrazioni molto elevate. Tipici tenori di tallio nelle rocce che formano i suoli sono compresi tra 0.17 e 0.82 mg/kg; i magmi granitoidi e le metamorfiti, le metapeliti, le rocce argillose della Molassa e i terreni glaciali dell'Altopiano presentano concentrazioni particolarmente elevate di tallio (Tuchschnid, 1995).

Un tempo il metallo era utilizzato come veleno contro i ratti e le formiche, oggi viene impiegato prevalentemente nell'industria elettronica (Reimann *et al.*, 2014).

Nei suoli il tallio è rinvenuto negli stati di ossidazione Tl(III) e Tl(I); entrambe le forme possono precipitare come precipitati insolubili con, ad esempio, zolfo o cloro (Evans & Barabash, 2010). L'elemento può inoltre adsorbire sulle superfici di minerali argillosi, sugli ossidi e sulla sostanza organica del suolo oppure sostituire cationi (Evans & Barabash, 2010; Voegelin *et al.*, 2015). Dal punto di vista geochimico, il tallio è strettamente correlato al piombo, come risulta anche dalla debole correlazione tra le concentrazioni di tallio misurate nel soprassuolo e il piombo ($R^2 = 0.56$) (cap. 6.1).

Nel soprassuolo sono state rilevate concentrazioni relativamente basse di tallio nell'Altopiano centrale e occidentale, nonché in alcune zone dei Cantoni Vallese e Grigioni, mentre le concentrazioni sono elevate nell'arco giurassiano e a sud delle Alpi (figura 73). I siti classificati come outlier secondo il metodo TIF si trovano principalmente nella parte settentrionale e occidentale dell'arco giurassiano nonché in un numero limitato di siti nelle Alpi centrali e nei Grigioni. Le concentrazioni elevate di tallio nei suoli del Cantone di Basilea Campagna, soprattutto nell'area di Erzmatt nel Comune di Buus e a Bretzwil, sono riconducibili all'erosione di giacimenti localizzati di limoniti e altri minerali (AUE & Schmutz, 2016; Pfirter, 2020; Voegelin *et al.*, 2015). Le analisi di speciazione condotte da Voegelin *et al.* (2015) hanno evidenziato che in questi suoli il tallio è presente sia come Tl(III) associato a ossidi di manganese sia come Tl(I) legato alle illiti. Tali forme possono derivare non solo dall'erosione di minerali solforati, ma anche dalle emissioni, per esempio, dell'industria del cemento (Voegelin *et al.*, 2015). È interessante notare che le concentrazioni di tallio misurate a livello svizzero presentano correlazioni molto deboli con i parametri per l'approssimazione della deposizione atmosferica dei metalli pesanti (cap. 6.1), il che potrebbe indicare un'ulteriore immissione diffusa di tallio attraverso l'atmosfera.

Il tallio è considerato un elemento altamente tossico per gli esseri umani, gli animali e le piante, in parte a causa della sua capacità di sostituirsi al potassio nei sistemi biologici (Evans & Barabash, 2010). Il valore di tolleranza per i terreni agricoli, pari a 2 mg/kg, non è superato in alcun sito (Eikmann *et al.*, 1993). I siti adibiti alla campicoltura presentano concentrazioni di tallio notevolmente inferiori rispetto ai siti boschivi, a prati e pascoli (figura 72).

Elemento	Simbolo	Numero atomico	Mediana	5 %	95 %
Tallio	Tl	81	0.15 mg/kg	0.07 mg/kg	0.38 mg/kg

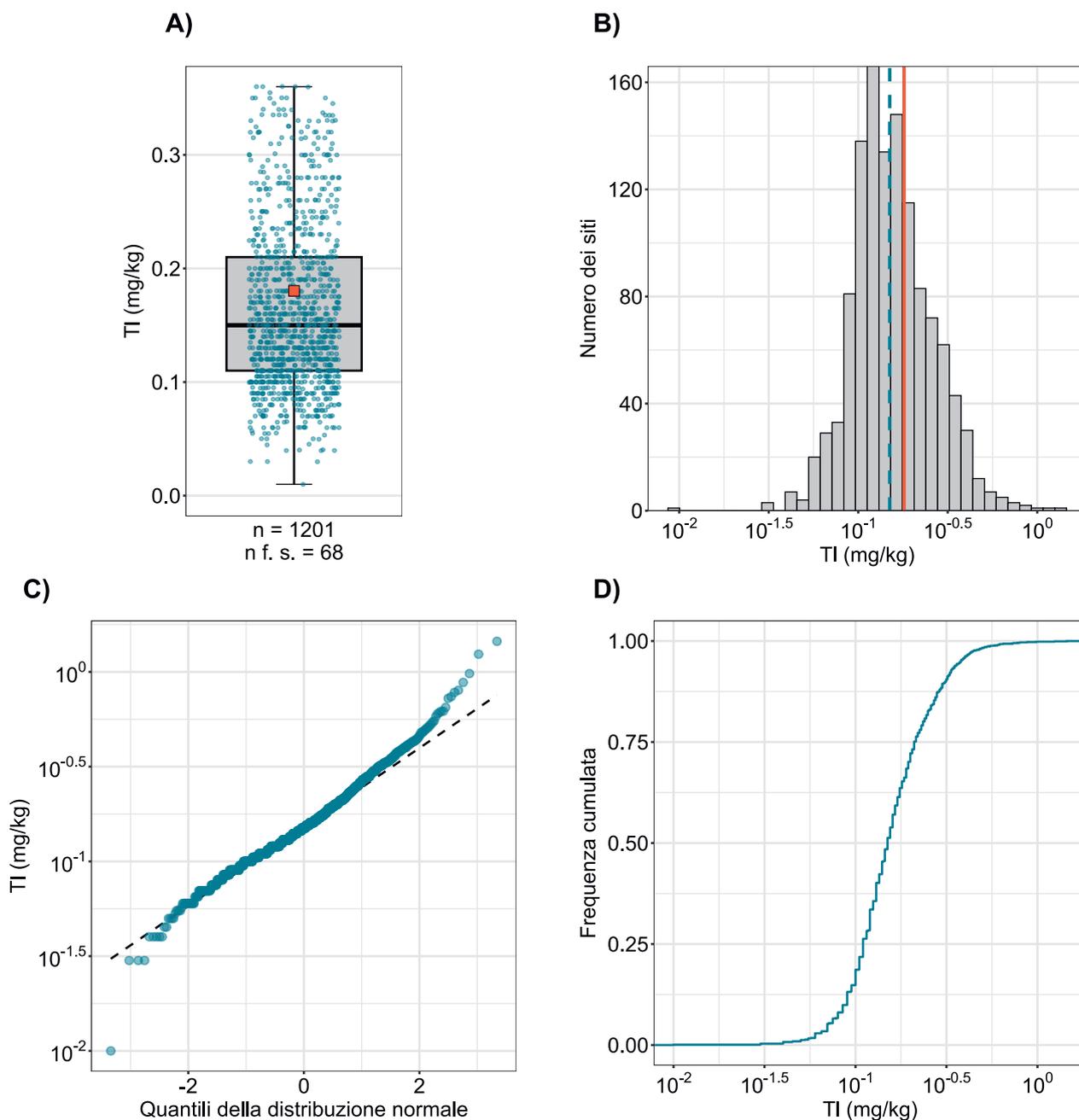


Figura 71 | Distribuzione delle concentrazioni di tallio (mg/kg di terra fine). Per ogni sito è stata attribuita come valore la mediana dei campioni singoli. I valori misurati al di sotto del limite di rilevabilità non sono stati considerati. La serie di dati rappresentata comprende i siti dei programmi MBD, NABO e GEMAS. n = numero totale dei siti, n f. s. = siti che si collocano al di fuori della scala o dei baffi.

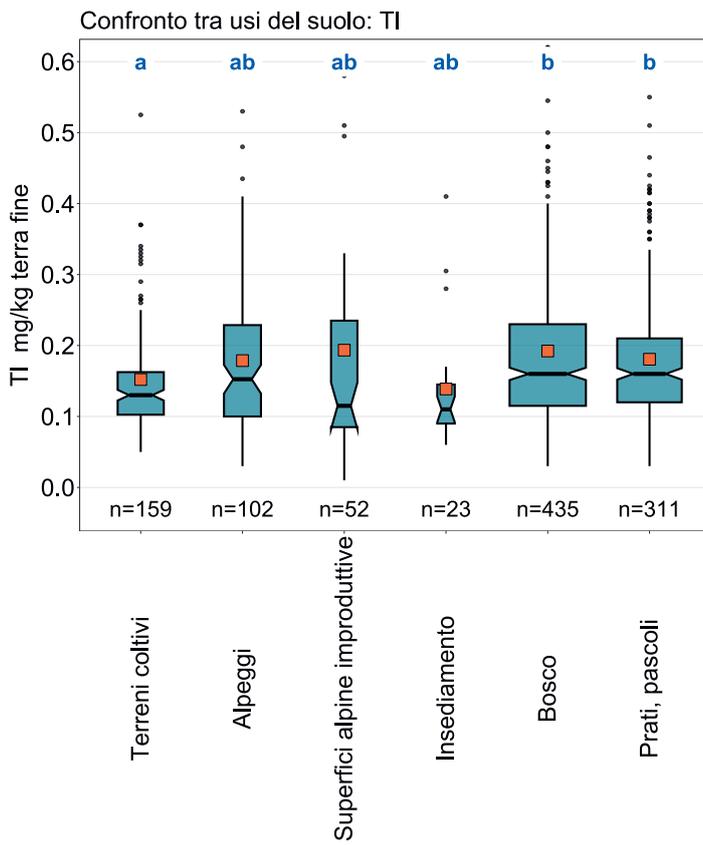
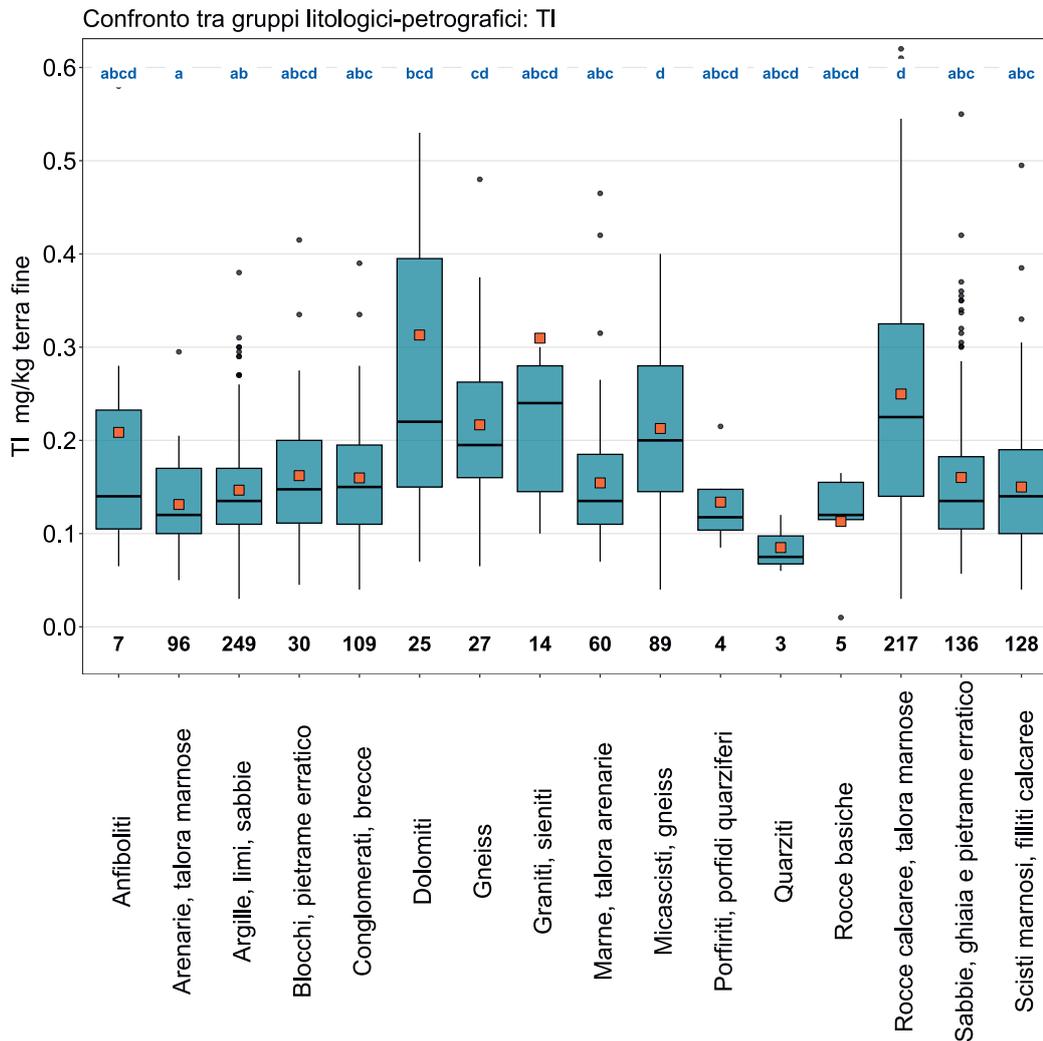


Figura 72 | Confronto delle concentrazioni di tallio (mg/kg di terra fine) tra gli usi principali dei siti MBD rilevati nell'ambito del programma MBD-Z9 (in alto) e tra i gruppi litologici-petrografici della carta semplificata delle materie prime minerali superficiali della Svizzera (1:500 000, swisstopo, in basso). Per ogni sito è stata utilizzata per l'analisi la mediana dei campioni singoli (serie di dati dei programmi MBD, NABO e GEMAS). Il numero dei siti per singolo gruppo è riportato sotto i riquadri. Lettere in blu: differenze significative tra i gruppi ($p < 0.001$) basandosi su un test Wilcoxon Rank Sum con aggiustamento del valore p secondo Benjamini e Hochberg. Non sono rappresentati tutti gli outlier. Quadrato arancione: media dei dati.



TI (mg/kg)

- ≤ 0.02 (LOD)
- 0.02 - 0.07
- 0.07 - 0.09
- 0.09 - 0.11
- 0.11 - 0.15
- 0.15 - 0.21
- 0.21 - 0.31
- 0.31 - 0.38
- 0.38 - 1.45
- ≥ 0.55 (TIF)

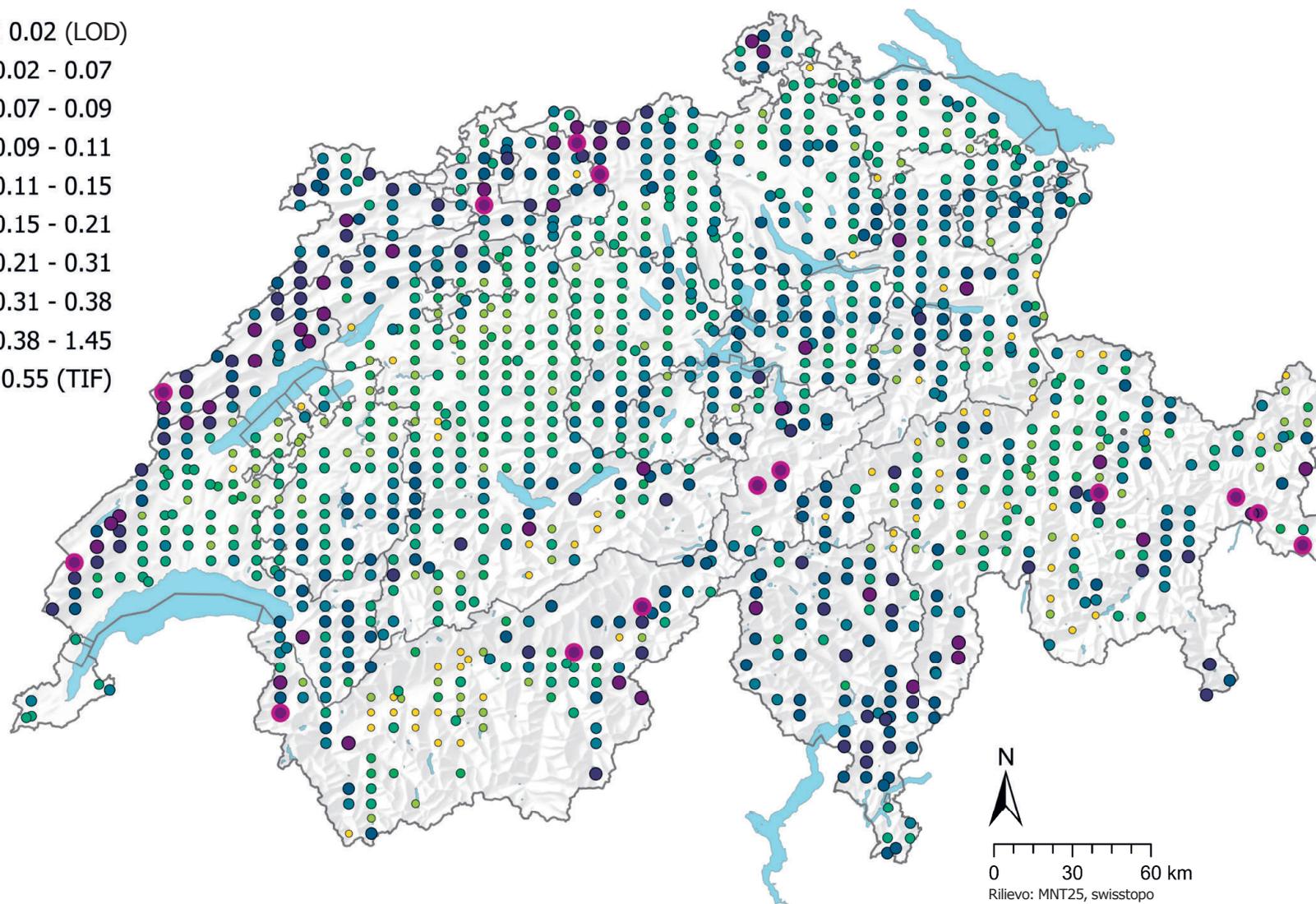


Figura 73 | Distribuzione spaziale delle concentrazioni di tallio (mg/kg di terra fine) misurate nei siti dei programmi MBD, NABO e GEMAS. In caso di più campioni singoli per sito è stata rappresentata la mediana. Per i valori di misurazione al di sotto del limite di rilevabilità (LOD) è stato assegnato il valore di 0.5 LOD. Le classi corrispondono ai quantili di ordine 5%, 10%, 25%, 50%, 75%, 90% e 95%. TIF: Tukey Inner Fence, outlier secondo Reimann et al. (2018). LOD: limite di rilevabilità.

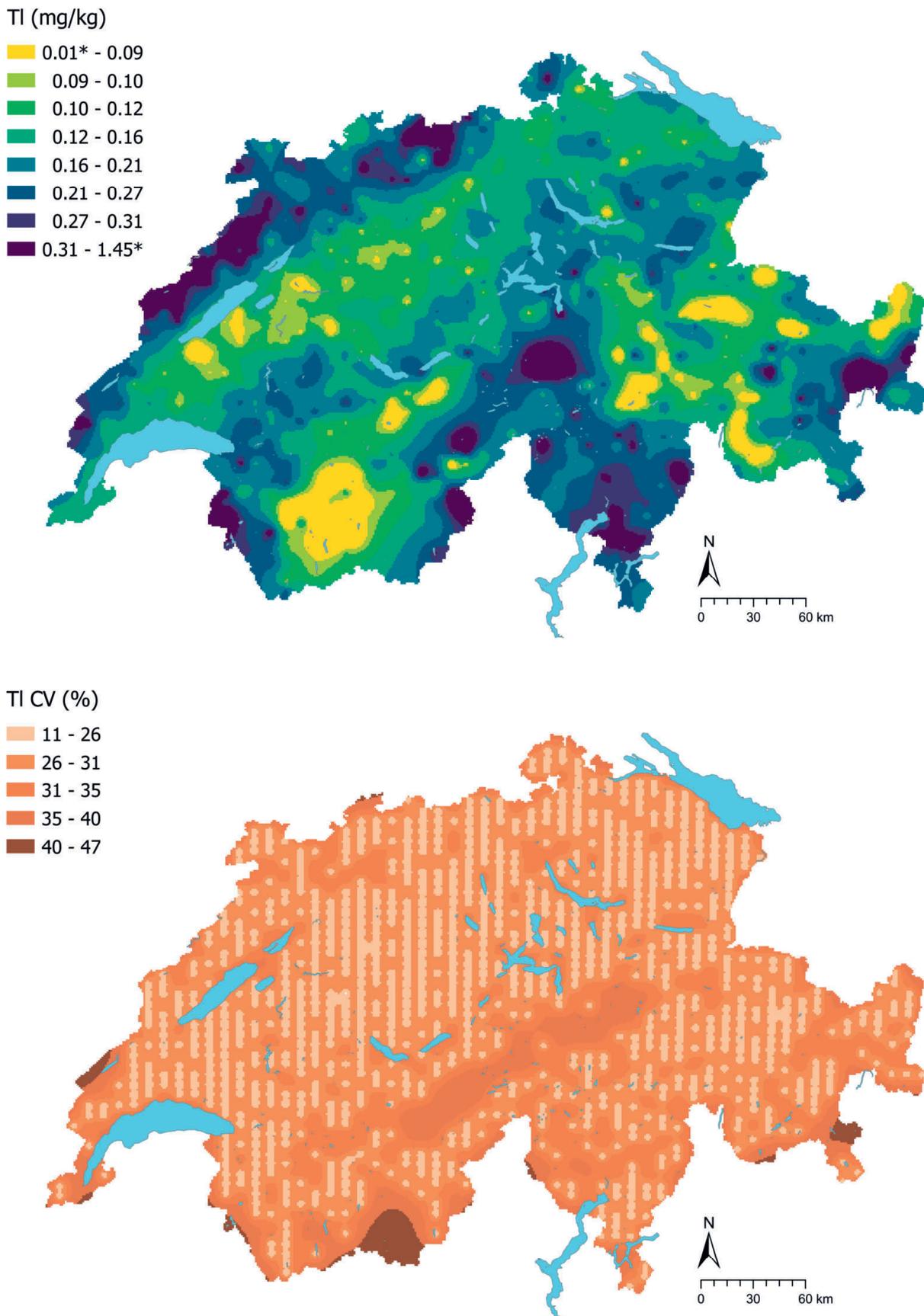


Figura 74 | Concentrazioni interpolate di tallio (mg/kg di terra fine) misurate nei siti dei programmi MBD, NABO e GEMAS (in alto) e coefficiente di variazione (%) delle concentrazioni interpolate (in basso). Le concentrazioni sono state suddivise in otto classi secondo i quantili di ordine 5%, 10%, 25%, 50%, 75%, 90% e 95%. I coefficienti di variazione sono stati suddivisi in cinque classi secondo l'algoritmo Jenks Natural Breaks. L'interpolazione è stata effettuata con il metodo Kriging ordinario (griglia di 1 km × 1 km). Per le classi dei valori interpolati è stato indicato il valore minimo calcolato dal limite di rilevabilità e il valore massimo dei dati puntuali (*).

4.18 Uranio (U)

L'uranio è un metallo radioattivo nella serie degli attinoidi. Alla fine della sua catena di decadimento si formano isotopi stabili di piombo (MacKenzie, 2000). Tra i minerali dell'uranio si annoverano l'uraninite (UO₂) e la brannerite (UTi₂O₆) (Pulford, 2010). I tenori più elevati di uranio si riscontrano nelle rocce acide tra cui il granito, ma possono essere rinvenute concentrazioni significative anche nelle rocce sedimentarie con livelli elevati di sostanza organica (p. es. scisti) e giacimenti di fosfati (p. es. apatite) a causa della precipitazione di U(IV) insolubile (Pulford, 2010). Dall'osservazione dei gruppi litologici-petrografici, l'uranio mostra un pattern distinguibile dagli altri elementi, in quanto le concentrazioni più elevate sono state misurate nei siti attribuiti ai gruppi di rocce gneiss, graniti e sieniti (figura 76). Questo pattern emerge anche dal confronto delle classi litologiche dei basamenti (swisstopo; 2022) e le concentrazioni più elevate sono rinvenute nei siti nelle classi di gneiss a due miche, gneiss occhiadino, orthogneiss e micascisti. Questi risultati potrebbero indicare un'origine geogenica. In Svizzera sono noti giacimenti di uranio fra l'altro sul massiccio delle Aiguilles Rouges nelle Alpi occidentali (Meissner, 2012) nonché nel Basso Vallese lungo la valle del Rodano, nella valle del Reno anteriore, a Ilanz fino all'alta valle di Weisstannen e alla valle della Murg (Gilliéron, 1988; NEROS, 2019). Sono inoltre documentati hotspot anche a Davos, Poschiavo e Bergün (NEROS, 2019). Concentrazioni elevate nel soprassuolo sono state rinvenute pure in alcuni siti dell'Engadina, di Surselva e dell'Alto Vallese, ma anche nella parte occidentale dell'arco giurassiano e a sud delle Alpi (figura 77), mentre tenori relativamente bassi sono stati rilevati sul versante alpino nordoccidentale e in siti delle Alpi centro-orientali.

L'uranio è diventato uno degli elementi più preziosi dal XX secolo, grazie al suo utilizzo per la generazione di energia elettrica e la produzione di armi (Pulford, 2010).

Nel suolo, l'uranio è presente negli stati di ossidazione U(IV) e U(VI) (Pulford, 2010). Secondo Amelung *et al.* (2018d), l'U⁴⁺ rilasciato durante l'erosione dei materiali parentali minerali viene rapidamente ossidato a U⁶⁺, che a sua volta forma complessi di uranile che possono adsorbire sui minerali argillosi, sulla sostanza organica del suolo e sugli ossidi (Mikutta *et al.*, 2016). L'U⁴⁺, stabile in condizioni anaerobiche, può formare legami poco solubili tra cui UO₂, composti di fosfati o solfuri (Amelung *et al.*, 2018d). L'uranio è relativamente immobile nei suoli e la dislocazione è scarsa, la concimazione fosfatica è una delle fonti principali di accumulo di uranio nel soprassuolo (Amelung *et al.*, 2018d; Bigalke *et al.*, 2017). Queste immissioni diffuse soprattutto nelle superfici agricole potrebbero essere uno dei motivi, oltre alle caratteristiche del terreno, per cui il soprassuolo delle aree coltivate presenta tenori di uranio notevolmente più elevati rispetto ai siti boschivi (figura 76). Le differenze con gli altri usi del suolo sono tuttavia irrilevanti.

La mediana delle concentrazioni di uranio nel soprassuolo svizzero è pari a 0.7 mg/kg (tabella 2), quindi rientra nella mediana europea di 0.77 mg/kg per le aree coltivate e di 0.74 mg/kg per le aree prative (Reimann *et al.*, 2014).

Le radiazioni rilasciate durante il decadimento radioattivo dell'uranio rappresentano un rischio per gli organismi viventi, ma nei suoli la tossicità chimica dell'uranio costituisce un rischio più elevato rispetto all'esposizione radioattiva (Sheppard *et al.*, 2005). La concentrazione di uranio nei suoli per la quale non si prevede alcun effetto sugli organismi del suolo e sulle piante (predicted no effect concentration, PNEC) è stimata rispettivamente a 100 mg/kg e 250 mg/kg (Sheppard *et al.*, 2005). Il valore di tolleranza secondo Eikmann e Kloke per i terreni agricoli pari a 10 mg/kg (Herklotz *et al.*, 1996) è superato in quattro siti.

Elemento	Simbolo	Numero atomico	Mediana	5 %	95 %
Uranio	U	92	0.7 mg/kg	0.3 mg/kg	2.0 mg/kg

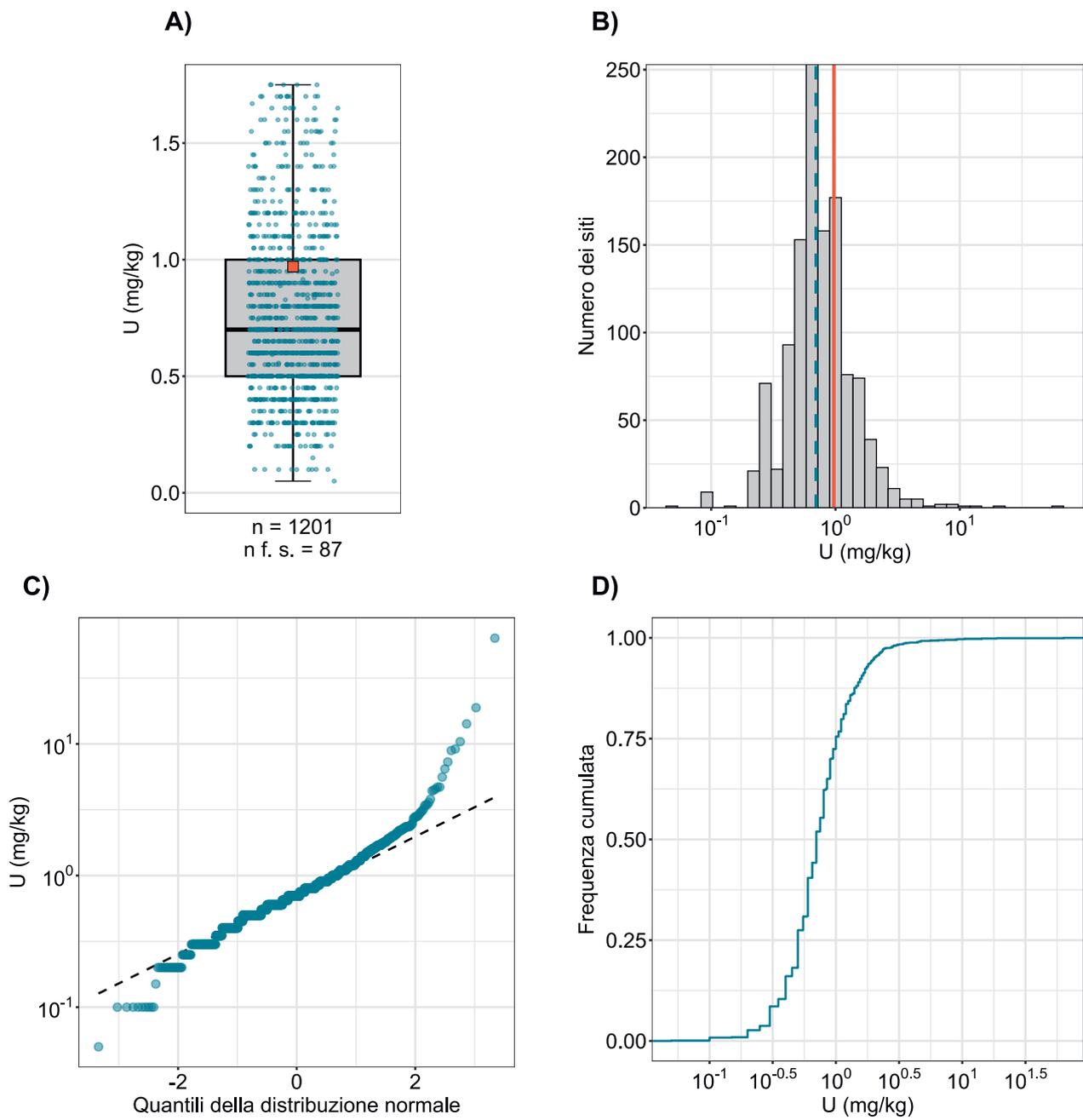


Figura 75 | Distribuzione delle concentrazioni di uranio (mg/kg di terra fine). Per ogni sito è stata attribuita come valore la mediana dei campioni singoli. I valori misurati al di sotto del limite di rilevabilità non sono stati considerati. La serie di dati rappresentata comprende i siti dei programmi MBD, NABO e GEMAS. n = numero totale dei siti, $n \text{ f. s.}$ = siti che si collocano al di fuori della scala o dei baffi.

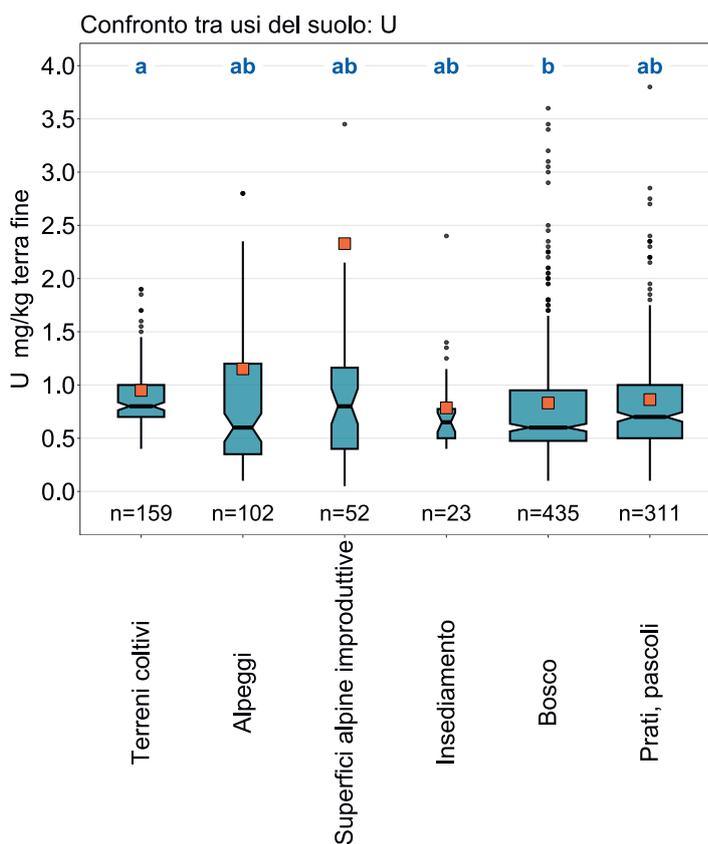
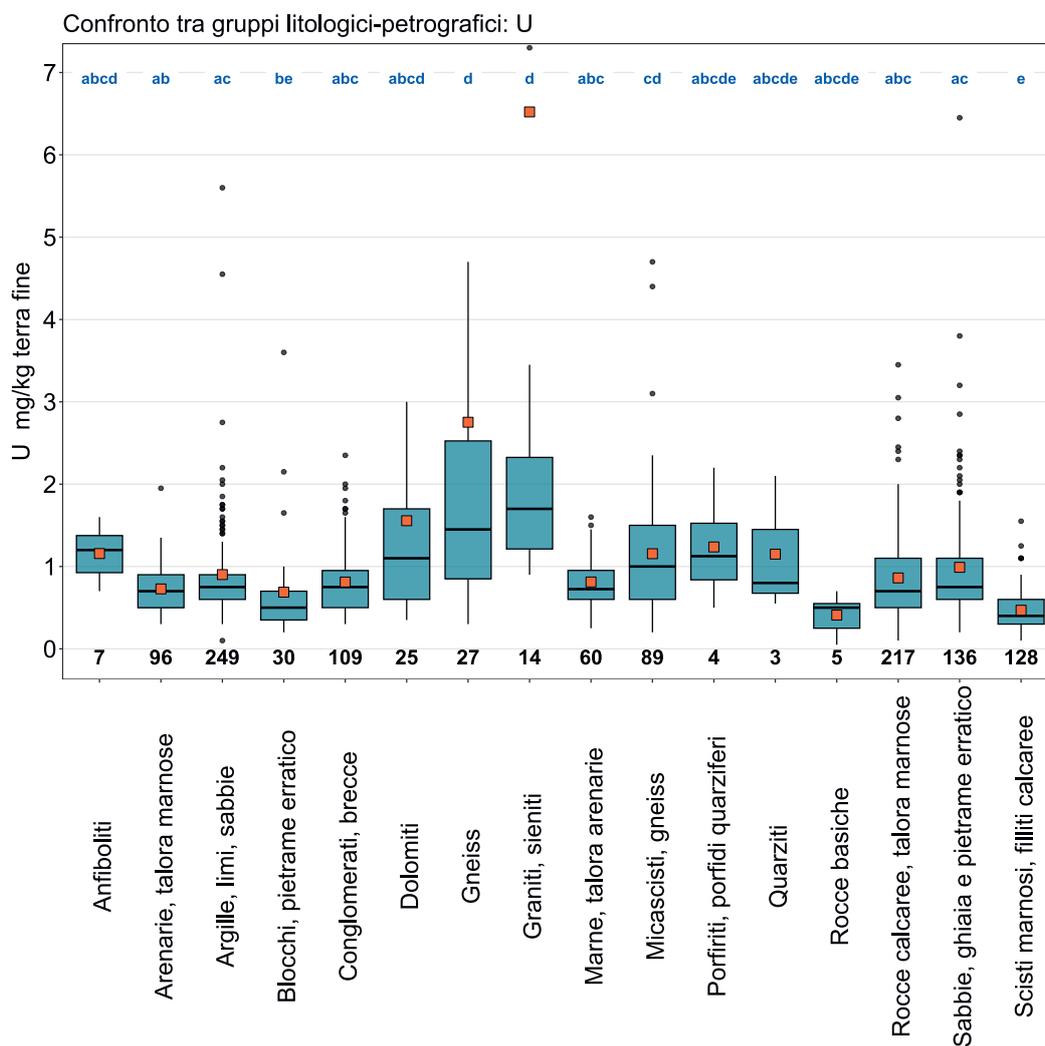


Figura 76 | Confronto delle concentrazioni di uranio (mg/kg di terra fine) tra gli usi principali dei siti MBD rilevati nell'ambito del programma MBD-Z9 (in alto) e tra i gruppi litologici-petrografici della carta semplificata delle materie prime minerali superficiali della Svizzera (1:500000, swisstopo, in basso). Per ogni sito è stata utilizzata per l'analisi la mediana dei campioni singoli (serie di dati dei programmi MBD, NABO e GEMAS). Il numero dei siti per singolo gruppo è riportato sotto i riquadri. Lettere in blu: differenze significative tra i gruppi ($p < 0.001$) basandosi su un test Wilcoxon Rank Sum con aggiustamento del valore p secondo Benjamini e Hochberg. Non sono rappresentati tutti gli outlier. Quadrato arancione: media dei dati.



U (mg/kg)

- ≤ 0.1 (LOD)
- 0.1 - 0.3
- 0.3 - 0.4
- 0.4 - 0.5
- 0.5 - 0.7
- 0.7 - 1.0
- 1.0 - 1.6
- 1.6 - 2.0
- 2.0 - 63.6
- ≥ 2.8 (TIF)

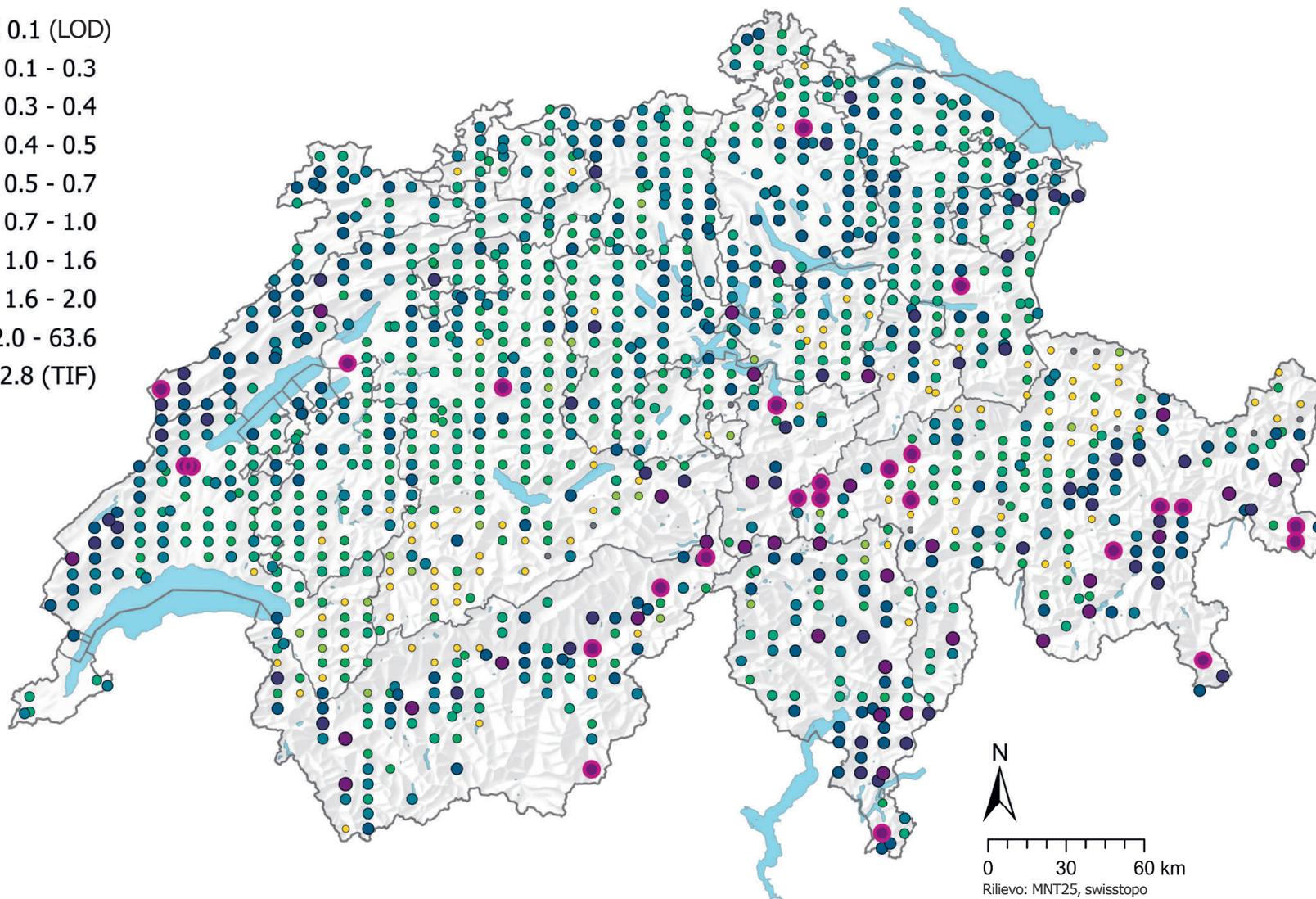
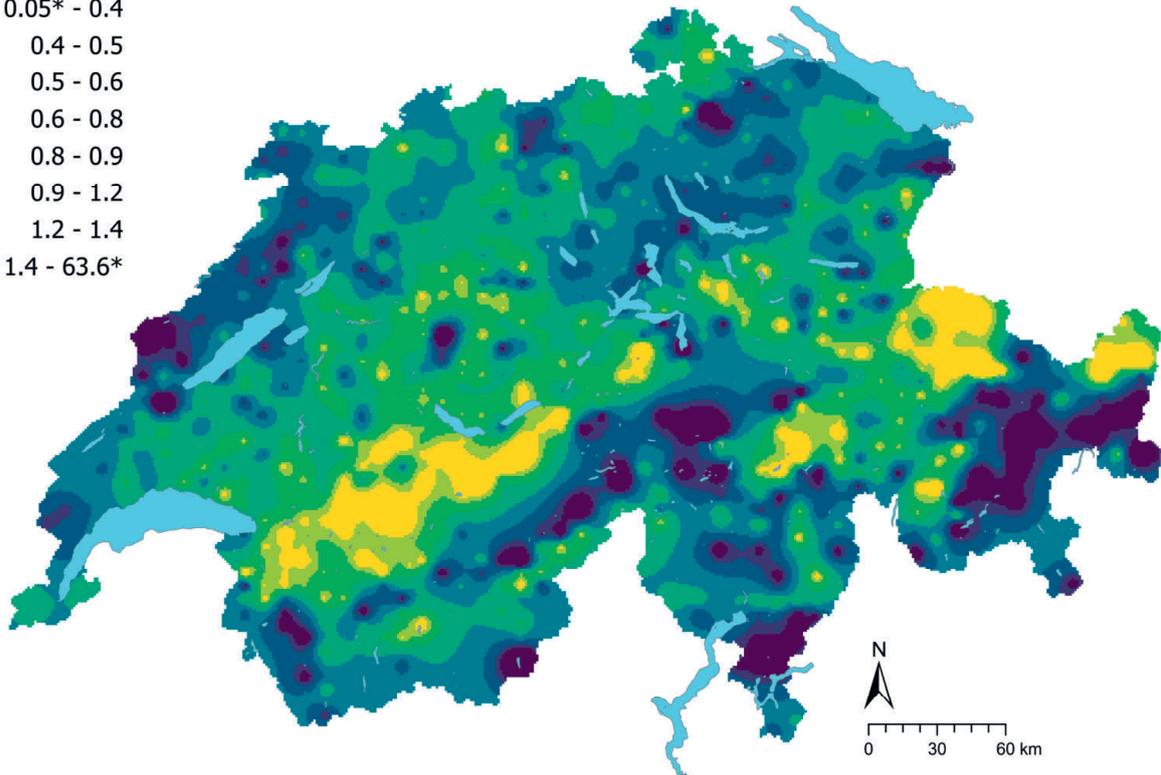
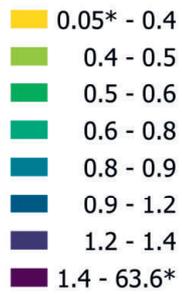


Figura 77 | Distribuzione spaziale delle concentrazioni di uranio (mg/kg di terra fine) misurate nei siti dei programmi MBD, NABO e GEMAS. In caso di più campioni singoli per sito è stata rappresentata la mediana. Per i valori di misurazione al di sotto del limite di rilevabilità (LOD) è stato assegnato il valore di 0.5 LOD. Le classi corrispondono ai quantili di ordine 5%, 10%, 25%, 50%, 75%, 90% e 95%. TIF: Tukey Inner Fence, outlier secondo Reimann et al. (2018). LOD: limite di rilevabilità.

U (mg/kg)



U CV (%)

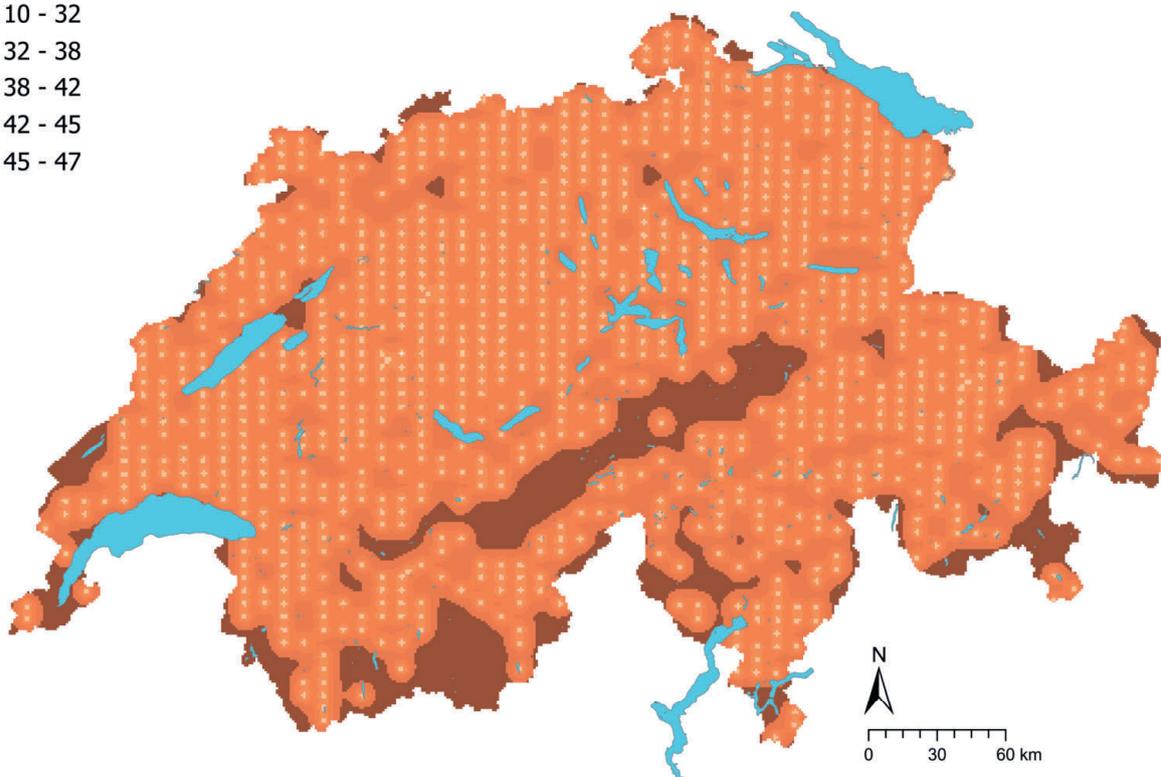
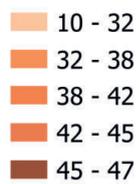


Figura 78 | Concentrazioni interpolate di uranio (mg/kg di terra fine) misurate nei siti dei programmi MBD, NABO e GEMAS (in alto) e coefficiente di variazione (%) delle concentrazioni interpolate (in basso). Le concentrazioni sono state suddivise in otto classi secondo i quantili di ordine 5%, 10%, 25%, 50%, 75%, 90% e 95%. I coefficienti di variazione sono stati suddivisi in cinque classi secondo l'algoritmo Jenks Natural Breaks. L'interpolazione è stata effettuata con il metodo Kriging ordinario (griglia di 1 km x 1 km). Per le classi dei valori interpolati è stato indicato il valore minimo calcolato dal limite di rilevabilità e il valore massimo dei dati puntuali (*).

4.19 Vanadio (V)

Il vanadio è un metallo del quinto gruppo della tavola periodica. L'elemento è essenziale per alcuni organismi viventi e, presumibilmente, anche per l'uomo (Mukherjee *et al.*, 2004). È presente, fra l'altro, nei minerali vanadinite ($Pb_5[VO_4]_3Cl$) e patronite (VS_4) nonché in tracce nei pirosseni, negli anfiboli, nelle miche e nelle apatiti (Pilbeam & Drihem, 2007; Reimann *et al.*, 2014). Sono rinvenute elevate concentrazioni di vanadio nelle rocce mafiche (p. es. basalto, 250 mg/kg) e negli scisti neri (120 mg/kg); inoltre, il vanadio si accumula anche nelle rocce sedimentarie carbonatiche, nel petrolio e nel carbone, grazie alla sua correlazione con il carbonio organico (Breit & Wanty, 1991; Evans & Barabash, 2010; Reimann *et al.*, 2014).

Il vanadio è utilizzato principalmente nelle leghe di acciaio, nella produzione di vetro e ceramica e come componente di medicinali (Evans & Barabash, 2010; Mukherjee *et al.*, 2004).

Nei suoli il vanadio è rinvenuto nei tre stati di ossidazione V(V), V(IV) e V(II) (Evans & Barabash, 2010). Durante l'erosione della roccia madre il processo di ossidazione forma vanadati che presentano un comportamento simile ai fosfati (Evans & Barabash, 2010; Pilbeam & Drihem, 2007). Poiché il vanadio si adsorbe nel suolo, tra l'altro, su ossidi di ferro e alluminio, minerali argillosi e sostanza organica del suolo, l'elemento è ritenuto relativamente immobile (Evans & Barabash, 2010; Pilbeam & Drihem, 2007).

La mediana delle concentrazioni di vanadio misurate nel soprassuolo svizzero è di 32 mg/kg, quindi superiore alla mediana europea di 25 mg/kg (Reimann *et al.*, 2014). È possibile delimitare chiaramente due regioni: le concentrazioni sono particolarmente elevate nell'arco giurassiano e sul Randen, e particolarmente basse nelle Alpi centrali (figura 81). Le analisi condotte su un suolo torboso di oltre 6 metri di spessore nella zona dell'Étang de la Gruère nel Canton Giura hanno dimostrato che la deposizione atmosferica e l'erosione non chimica dei sedimenti sottostanti hanno portato all'accumulo di vanadio e cromo (Krachler *et al.*, 2003). Analogamente al cromo, le concentrazioni di vanadio misurate nei campioni prelevati dal soprassuolo presentano correlazioni molto deboli con parametri che approssimano la deposizione atmosferica ($R^2 = 0.34$, cap. 6.1). L'arricchimento di minerali argillosi causato dalla degradazione meteorica del carbonato potrebbe anche aver portato a un'immobilizzazione simile a quella del cadmio e dello zinco e, di conseguenza, a un accumulo per assorbimento (correlazione con il tenore di argilla: $R^2 = 0.53$, cap. 6.1). Le concentrazioni di vanadio misurate sono inoltre correlate con le concentrazioni di cromo misurate ($R^2 = 0.77$) e denotano una distribuzione analoga tra gli usi del suolo, benché le aree coltivate e i prati e pascoli presentino tenori di vanadio notevolmente più elevati nel soprassuolo rispetto a superfici utilizzate per altri scopi (figura 80). Questa correlazione può essere riconducibile a diversi motivi: immissioni simili (p. es. deposizione atmosferica), incorporazione negli ossidi di ferro nei suoli e un'elevata presenza di origine geogenica nei minerali ferrosi (cap. 6.1). Ulteriori immissioni di vanadio possono verificarsi in agricoltura con l'impiego di concimi a base di fosforo (Evans & Barabash, 2010).

Il valore di tolleranza per le aree agricole di 100 mg/kg è superato in 19 siti, il corrispondente valore d'intervento di 200 mg/kg in tre siti (Herklotz *et al.*, 1996). Il valore di base definito da Eikmann & Kloke (1993), che può essere interpretato come un possibile valore di fondo superiore, geogenico e pedogenico, senza immissioni antropogeniche significative, per il vanadio è fissato a 50 mg/kg (Herklotz *et al.*, 1996). Questo valore di riferimento è superato in 204 siti (17 % del totale).

Elemento	Simbolo	Numero atomico	Mediana	5 %	95 %
Vanadio	V	92	32 mg/kg	12 mg/kg	75 mg/kg

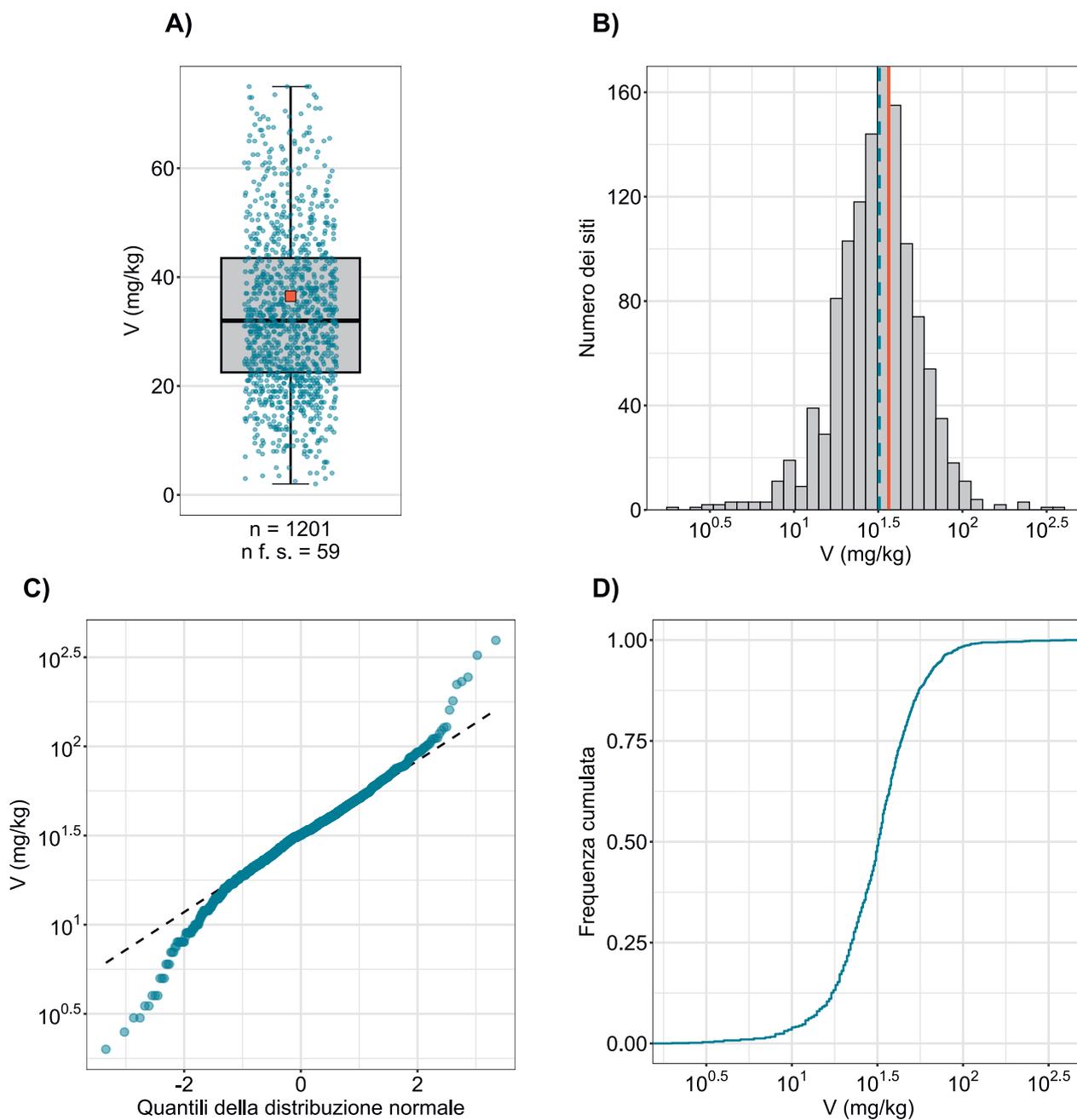


Figura 79 | Distribuzione delle concentrazioni di vanadio (mg/kg di terra fine). Per ogni sito è stata attribuita come valore la mediana dei campioni singoli. I valori misurati al di sotto del limite di rilevabilità non sono stati considerati. La serie di dati rappresentata comprende i siti dei programmi MBD, NABO e GEMAS. n = numero totale dei siti, n f. s. = siti che si collocano al di fuori della scala o dei baffi.

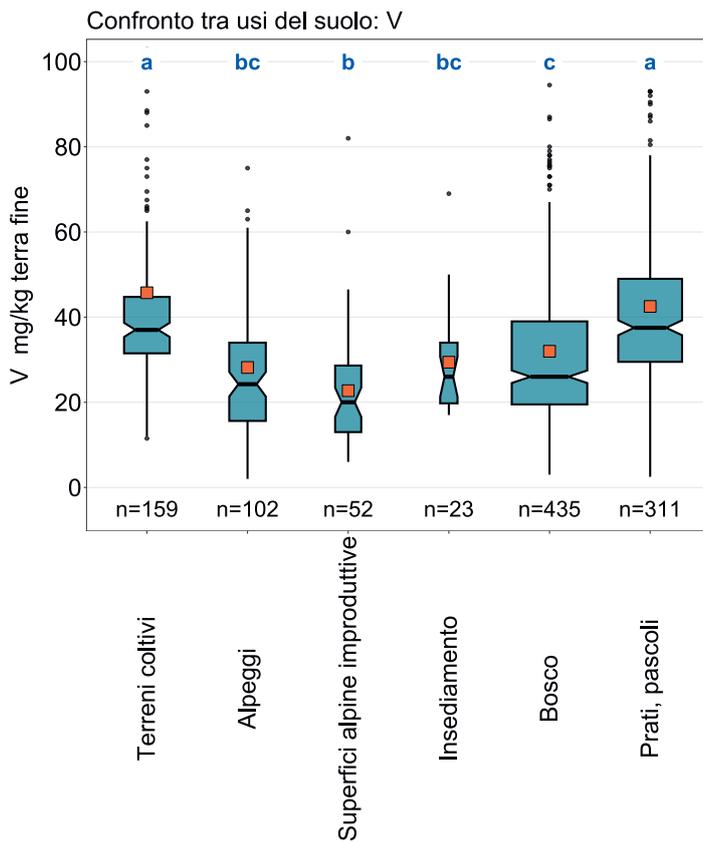
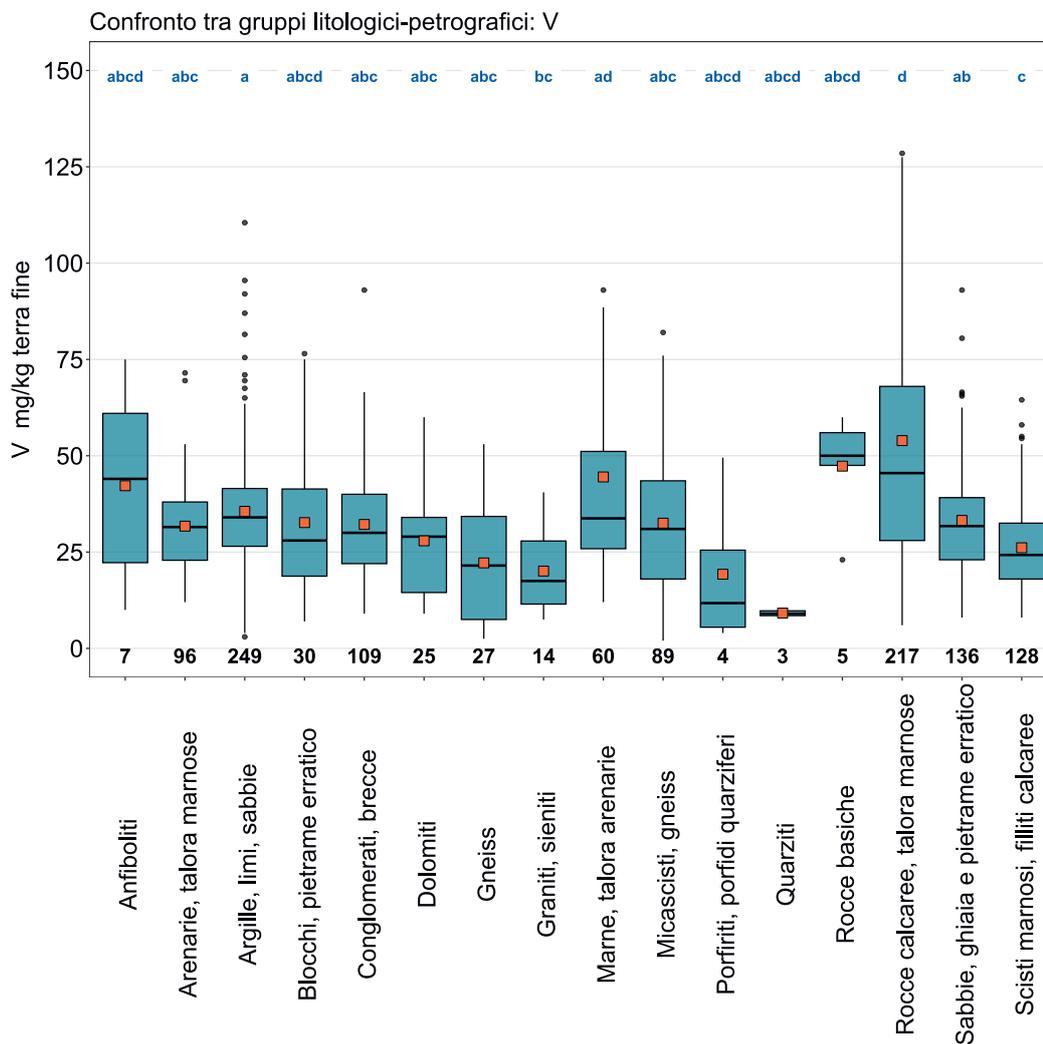


Figura 80 | Confronto delle concentrazioni di vanadio (mg/kg di terra fine) tra gli usi principali dei siti MBD rilevati nell'ambito del programma MBD-Z9 (in alto) e tra i gruppi litologici-petrografici della carta semplificata delle materie prime minerali superficiali della Svizzera (1:500000, swisstopo, in basso). Per ogni sito è stata utilizzata la mediana dei campioni singoli (serie di dati dei programmi MBD, NABO e GEMAS). Il numero dei siti per singolo gruppo è riportato sotto i riquadri. Lettere in blu: differenze significative tra i gruppi ($p < 0.001$) basandosi su un test Wilcoxon Rank Sum con aggiustamento del valore p secondo Benjamini e Hochberg. Non sono rappresentati tutti gli outlier. Quadrato arancione: media dei dati.



V (mg/kg)

- ≤ 1 (LOD)
- 1 - 12
- 12 - 16
- 16 - 23
- 23 - 32
- 32 - 44
- 44 - 61
- 61 - 75
- 75 - 394
- ≥ 117 (TIF)

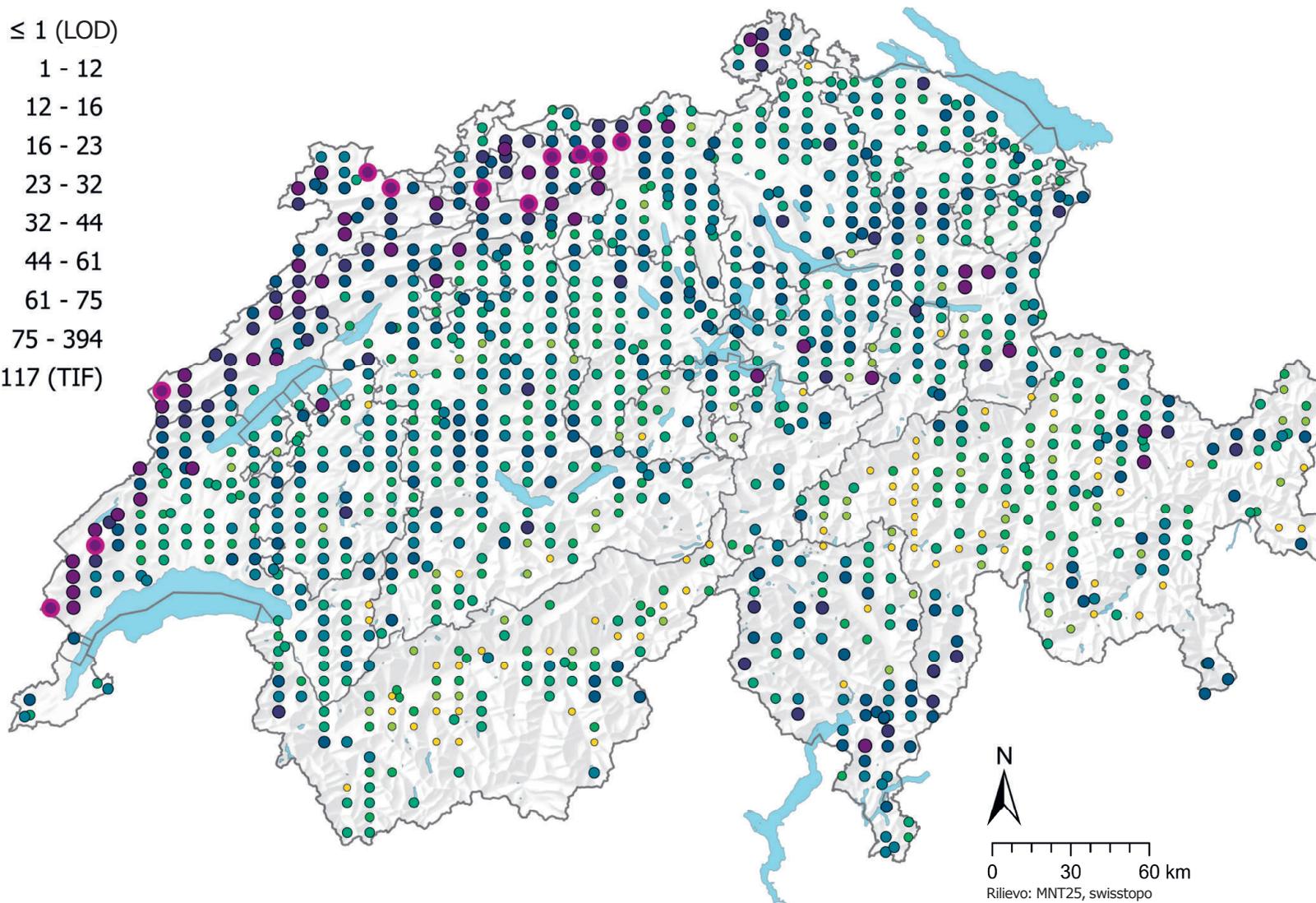


Figura 81 | Distribuzione spaziale delle concentrazioni di vanadio (mg/kg di terra fine) misurate nei siti dei programmi MBD, NABO e GEMAS. In caso di più campioni singoli per sito è stata rappresentata la mediana. Per i valori di misurazione al di sotto del limite di rilevanza (LOD) è stato assegnato il valore di 0.5 LOD. Le classi corrispondono ai quantili di ordine 5%, 10%, 25%, 50%, 75%, 90% e 95%. TIF: Tukey Inner Fence, outlier secondo Reimann et al. (2018). LOD: limite di rilevanza.

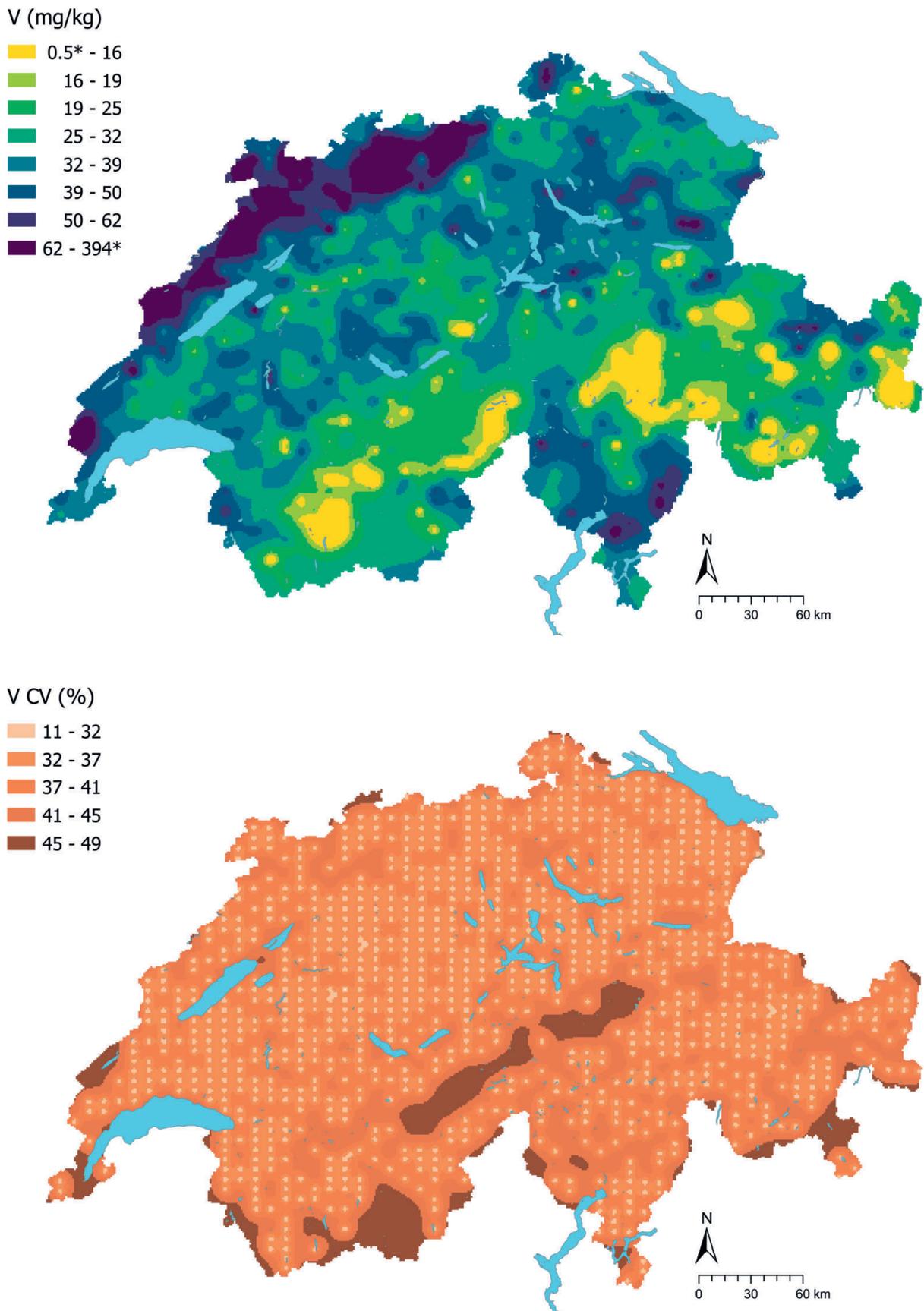


Figura 82 | Concentrazioni interpolate di vanadio (mg/kg di terra fine) misurate nei siti dei programmi MBD, NABO e GEMAS (in alto) e coefficiente di variazione (%) delle concentrazioni interpolate (in basso). Le concentrazioni sono state suddivise in otto classi secondo i quantili di ordine 5%, 10%, 25%, 50%, 75%, 90% e 95%. I coefficienti di variazione sono stati suddivisi in cinque classi secondo l'algoritmo Jenks Natural Breaks. L'interpolazione è stata effettuata con il metodo Kriging ordinario (griglia di 1 km × 1 km). Per le classi dei valori interpolati è stato indicato il valore minimo calcolato dal limite di rilevabilità e il valore massimo dei dati puntuali (*).

4.20 Zinco (Z)

Lo zinco è un metallo essenziale appartenente al dodicesimo gruppo della tavola periodica. La concentrazione di zinco nella crosta terrestre è di circa 70 mg/kg (SGTK *et al.*, 2013). I principali minerali dello zinco includono la sfalerite (blenda di zinco, ZnS), la smithsonite (ZnCO₃) e la zincite (ZnO) (Reimann *et al.*, 2014). Lo zinco è inoltre presente in numerosi altri minerali (p. es. i fosfati), nei silicati di ferro e magnesio (p. es. granati e pirosseni) e in ossidi di ferro (p. es. magnetite) (Tuchschmid, 1995). Le rocce basiche e intermedie (magmatiti basiche 150 mg/kg), le rocce argillose bituminose (200 mg/kg) e il carbone (50 mg/kg) presentano elevate concentrazioni di zinco. Nelle rocce calcaree e nelle dolomie, invece, le concentrazioni sono piuttosto basse con circa 5 mg/kg (Tuchschmid, 1995). Le concentrazioni di zinco misurate nel soprassuolo sono correlate soprattutto con quelle di piombo, ferro, nichel e cobalto (cap. 6.1), il che potrebbe indicare un'origine parzialmente geogenica, poiché questi elementi sono fortemente legati nelle rocce (Tuchschmid, 1995). In Svizzera i giacimenti di minerali di piombo e zinco si trovano principalmente nelle Alpi, per esempio nelle rocce calcaree e nelle dolomie risalenti al Triassico medio nei Grigioni (Kündig *et al.*, 1997; SGTK *et al.*, 2013).

Lo zinco viene utilizzato per proteggere dalla corrosione (zincatura), nelle leghe, nelle pressofusioni, nelle tubature, ecc. (SGTK *et al.*, 2013). Nelle aree urbane le emissioni di zinco provengono soprattutto dall'abrasione degli pneumatici e delle pastiglie dei freni (Reimann *et al.*, 2014).

Nei suoli lo zinco è presente nella soluzione circolante, dove la concentrazione di zinco disciolto dipende fortemente dal valore del pH, oppure è adsorbito (p. es. sui minerali argillosi), legato organicamente, associato a carbonati o fissato negli ossidi (Amelung *et al.*, 2018b; Jacquat *et al.*, 2009; Jacquat *et al.*, 2011).

L'intervallo medio di concentrazione dello zinco nel soprassuolo in Svizzera è compreso tra 48 e 83 mg/kg (25–50 %, tabella 2), quindi nell'intervallo di oscillazione dei suoli poco o non contaminati (10–80 mg/kg; Amelung *et al.*, 2018a). Sono stati misurati tenori elevati di zinco in particolare nel soprassuolo dell'arco giurassiano (figura 85). Dal confronto tra i gruppi litologici-petrografici emerge che i tenori di zinco significativamente più elevati sono stati misurati nei siti attribuiti al gruppo delle rocce calcaree (figura 84). Così come per il cadmio e il vanadio, oltre che alle fonti geogeniche e antropogeniche, ciò potrebbe essere attribuito ad un arricchimento di minerali argillosi causato dall'erosione delle rocce carbonatiche, che possono immobilizzare lo zinco mediante processi di assorbimento (correlazione con il tenore di argilla: $R^2 = 0.50$, cap. 6.1). Nei Grigioni si trovano siti con tenori relativamente bassi.

Rispetto ad altri usi del suolo, le concentrazioni di zinco misurate sono notevolmente elevate nei prati e pascoli (figura 84). Ciò potrebbe essere dovuto all'impiego di concimi aziendali, che ha portato a un incremento delle concentrazioni di zinco nella campicoltura e nelle superfici prative utilizzate in modo intensivo nei siti della rete NABO nel periodo dal 1985 al 2009 (Gubler *et al.*, 2015). Oltre ai concimi aziendali, anche la deposizione atmosferica può provocare un accumulo di zinco nei suoli, come è stato osservato per esempio in Inghilterra e nel Galles (Nicholson *et al.*, 2003).

Lo zinco è un micronutriente le cui basse concentrazioni nei suoli causano sintomi di carenza, ma a tenori elevati può essere tossico per le piante e i microrganismi (Amelung *et al.*, 2018a). Secondo Amelung *et al.* (2018a), a partire da un valore limite di 150 mg/kg nei suoli sabbiosi e nei suoli con un valore del pH compreso tra 5 e 6 è prevedibile un effetto fitotossico che tuttavia è fortemente influenzato dalla disponibilità nelle piante. Gli autori riferiscono che non è nota una tossicità cronica dello zinco nell'uomo dovuta all'assunzione di alimenti. Il valore di tolleranza per i terreni agricoli secondo Eikmann & Kloke (1993) si colloca a 300 mg/kg ed è stato superato in tre siti.

Elemento	Simbolo	Numero atomico	Mediana	5 %	95 %
Zinco	Zn	30	64 mg/kg	27 mg/kg	128 mg/kg

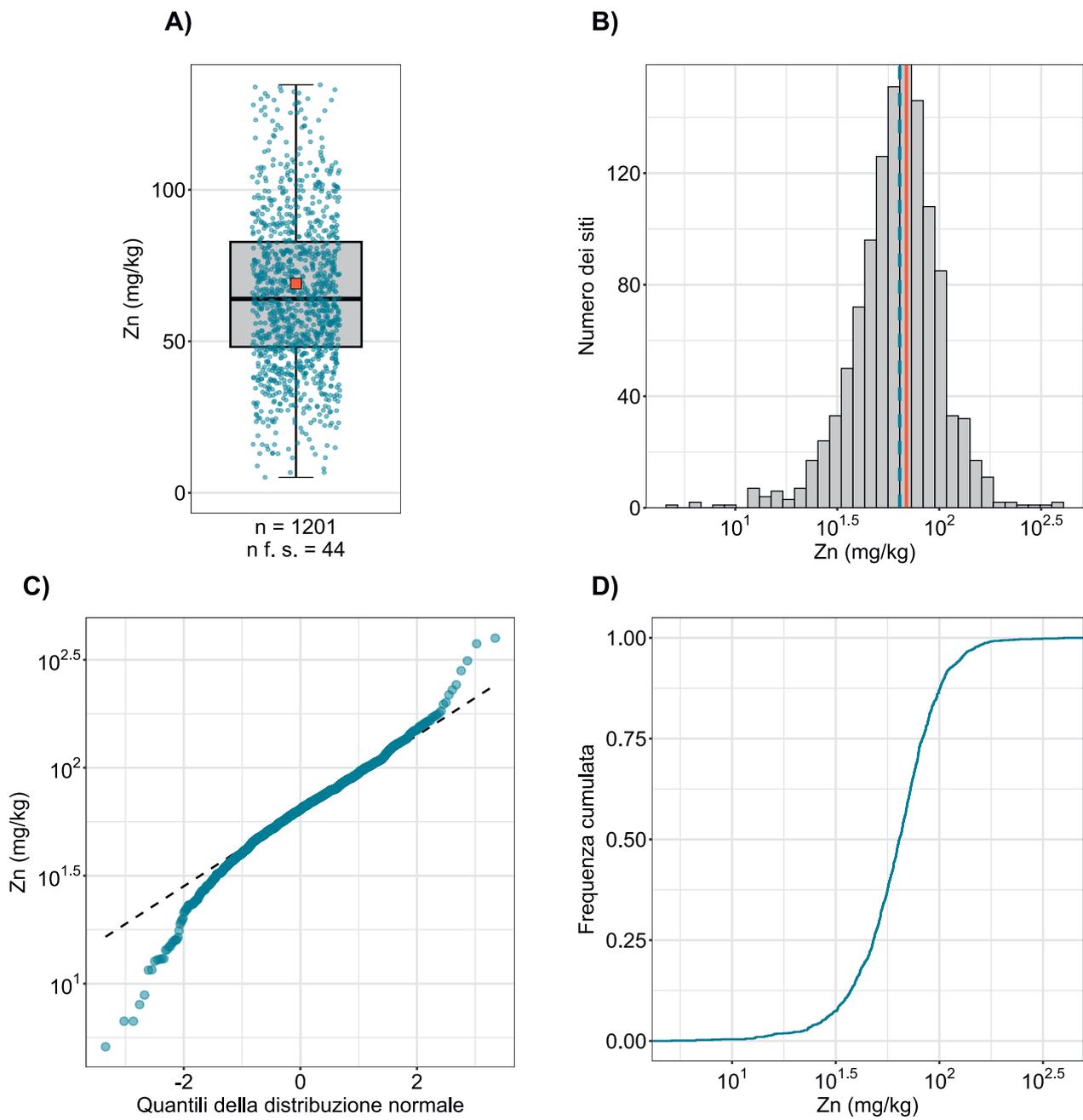


Figura 83 | Distribuzione delle concentrazioni di zinco (mg/kg di terra fine). Per ogni sito è stata attribuita come valore la mediana dei campioni singoli. La serie di dati rappresentata comprende i siti dei programmi MBD, NABO e GEMAS. n = numero totale dei siti, n f. s. = siti che si collocano al di fuori della scala o dei baffi.

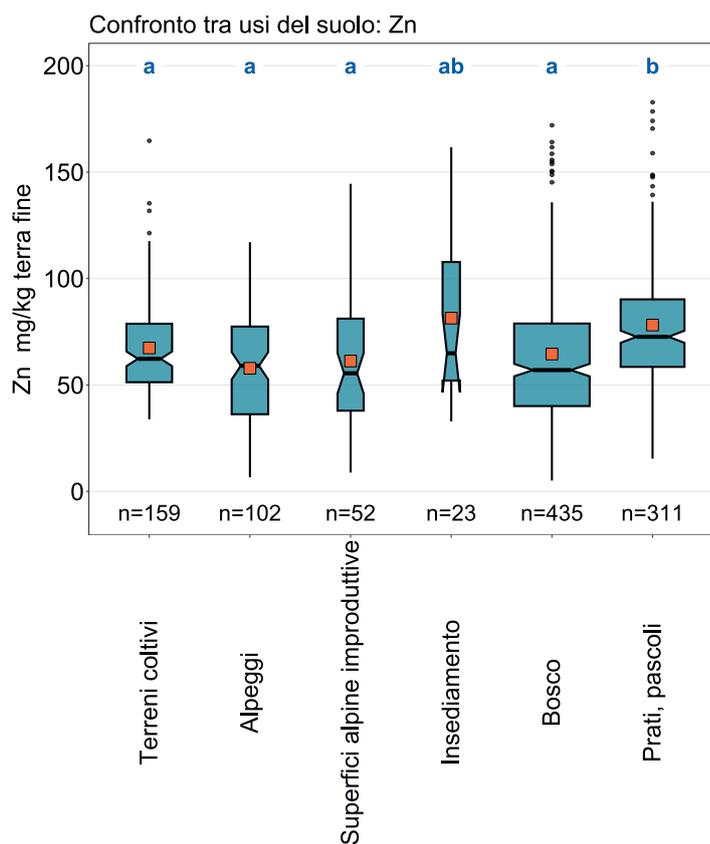
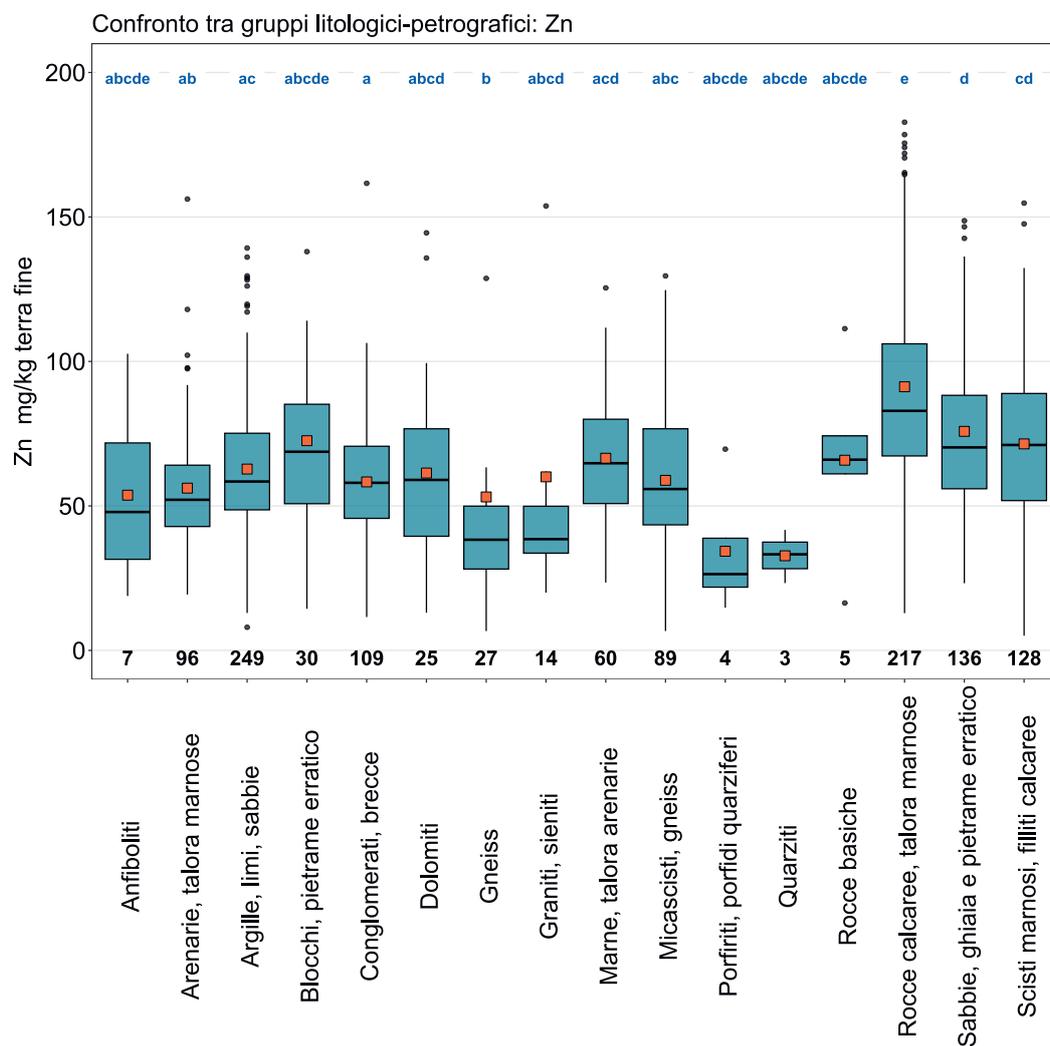


Figura 84 | Confronto delle concentrazioni di zinco (mg/kg di terra fine) tra gli usi principali dei siti MBD rilevati nell'ambito del programma MBD-Z9 (in alto) e tra i gruppi litologici-petrografici della carta semplificata delle materie prime minerali superficiali della Svizzera (1:500000, swisstopo, in basso). Per ogni sito è stata utilizzata per l'analisi la mediana dei campioni singoli (serie di dati dei programmi MBD, NABO e GEMAS). Il numero dei siti per singolo gruppo è riportato sotto i riquadri. Lettere in blu: differenze significative tra i gruppi ($p < 0.001$) basandosi su un test Wilcoxon Rank Sum con aggiustamento del valore p secondo Benjamini e Hochberg. Non sono rappresentati tutti gli outlier. Quadrato arancione: media dei dati.



Zn (mg/kg)

- ≤ 0.1 (LOD)
- 0.1 - 28
- 28 - 35
- 35 - 48
- 48 - 64
- 64 - 83
- 83 - 106
- 106 - 128
- 128 - 398
- ≥ 187 (TIF)

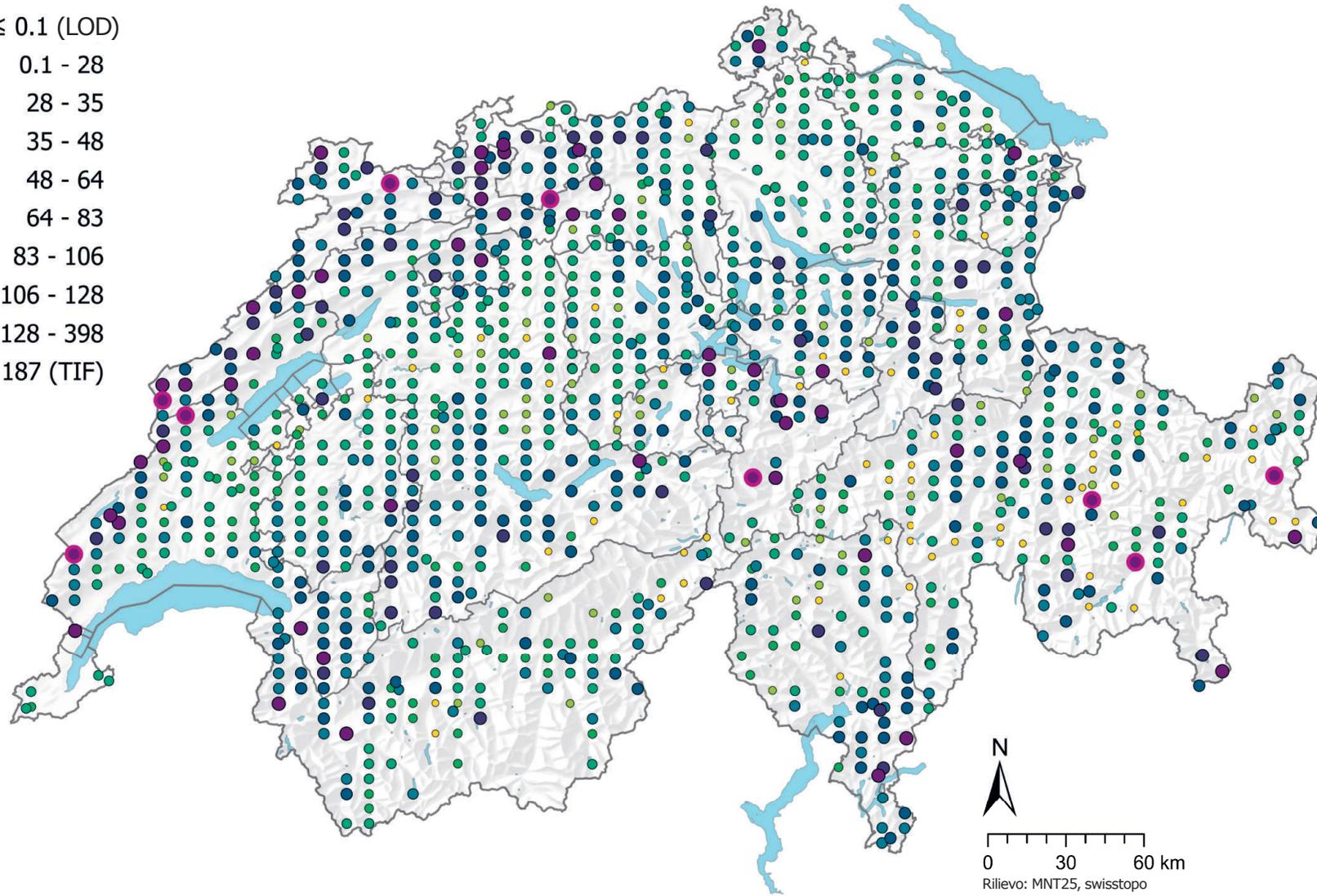
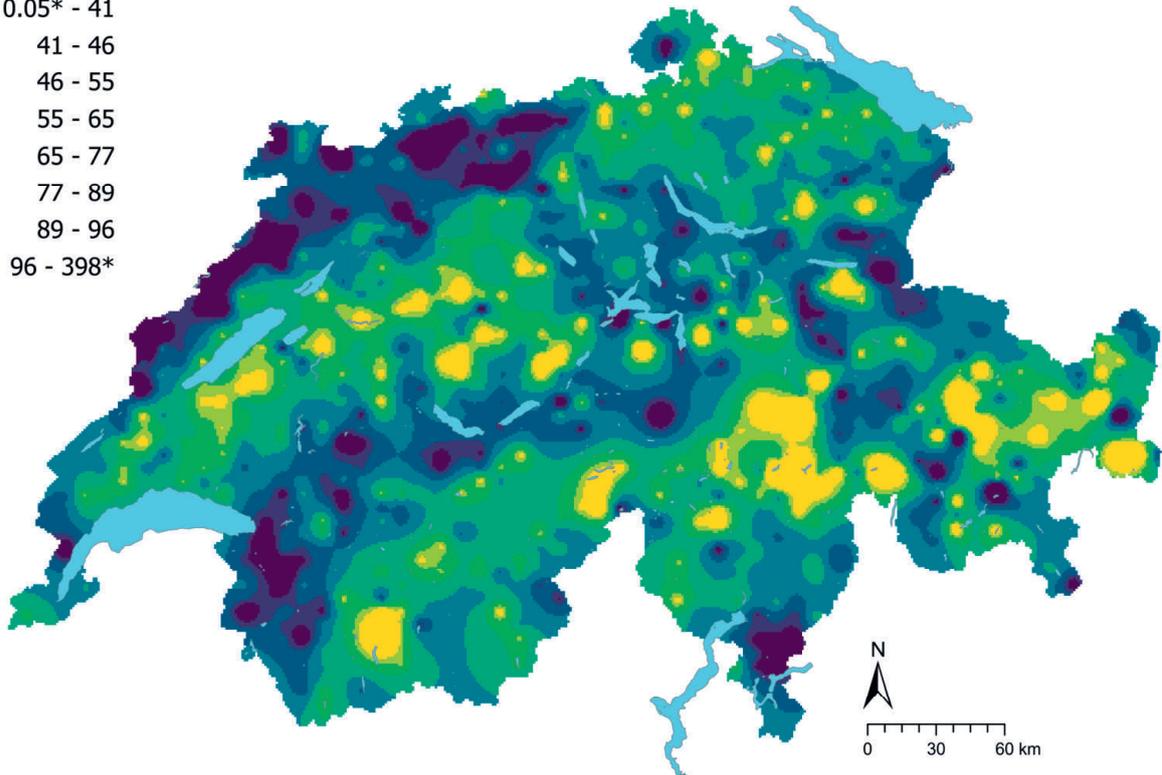
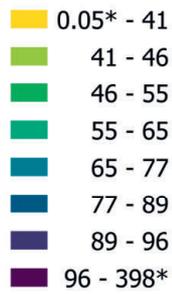


Figura 85 | Distribuzione spaziale delle concentrazioni di zinco (mg/kg di terra fine) misurate nei siti dei programmi MBD, NABO e GEMAS. In caso di più campioni singoli per sito è stata rappresentata la mediana. Le classi corrispondono ai quantili di ordine 5%, 10%, 25%, 50%, 75%, 90% e 95%. TIF: Tukey Inner Fence, outlier secondo Reimann et al. (2018). LOD: limite di rilevabilità.

Zn (mg/kg)



Zn CV (%)

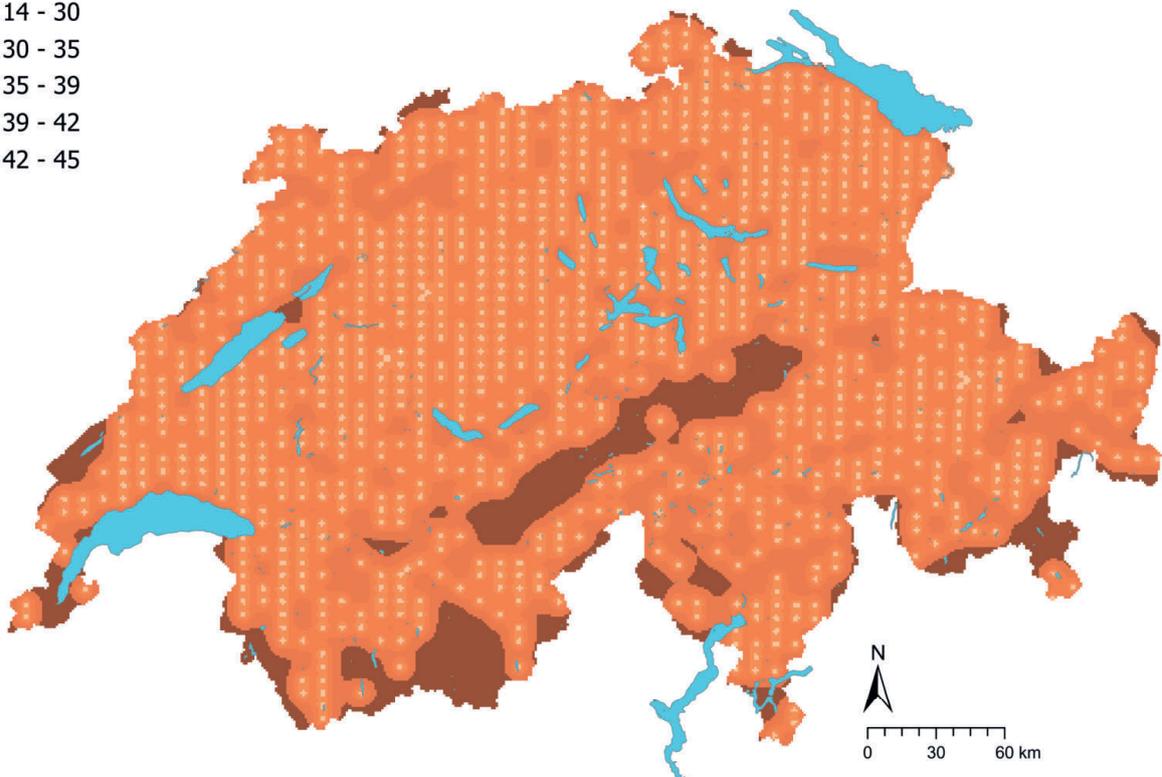
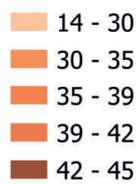


Figura 86 | Concentrazioni interpolate di zinco (mg/kg di terra fine) misurate nei siti dei programmi MBD, NABO e GEMAS (in alto) e coefficiente di variazione (%) delle concentrazioni interpolate (in basso). Le concentrazioni sono state suddivise in otto classi secondo i quantili di ordine 5%, 10%, 25%, 50%, 75%, 90% e 95%. I coefficienti di variazione sono stati suddivisi in cinque classi secondo l'algoritmo Jenks Natural Breaks. L'interpolazione è stata effettuata con il metodo Kriging ordinario (griglia di 1 km x 1 km). Per le classi dei valori interpolati è stato indicato il valore minimo calcolato dal limite di rilevabilità e il valore massimo dei dati puntuali (*).

5 Parametri pedologici dei suoli superficiali svizzeri

Nei campioni di suolo delle serie di dati MBD, NABO, GEMAS e UB sono stati spesso misurati non solo le concentrazioni di elementi, ma anche ulteriori parametri pedologici, come il carbonio organico totale (TOC), l'azoto totale (TN), il valore del pH e la granulometria (cap. 2). I risultati di queste analisi sono riportati nella tabella 3 e nei capitoli seguenti.

Per i parametri del valore del pH, dell'azoto totale, del carbonio organico totale e del rapporto C/N esistono già mappe modellizzate per la Svizzera basate sulla serie di dati MBD (Descombes *et al.*, 2020), pertanto si è rinunciato a un'interpolazione.

Tabella 3 | Mediane, quantili, massimi, minimi e deviazioni medie assolute dalla mediana (MAD) dei parametri pedologici misurati nel soprassuolo (0–20 cm). Sono elencati i risultati della serie di dati combinata, così come i risultati ottenuti nei siti dei programmi MBD, NABO e GEMAS. Per ogni sito, nella valutazione dei dati è considerata la mediana di tutti i campioni singoli. La colonna n contiene il numero di dati di misurazione sui quali si basa la valutazione. TOC: carbonio organico totale, CSC: capacità di scambio cationico, TC: carbonio totale, TN: azoto totale. Saturazione basica (Agroscope, 2020c), carbonato di calcio (Agroscope, 2020b), CSC potenziale (Agroscope, 2020c, d, e) e granulometria della terra fine (KOF) (Agroscope, 2020a): metodi di riferimento svizzeri dell'istituto di ricerca federale Agroscope.

	Metodo di misurazione	Unità	Tutti i siti		MBD, NABO, GEMAS								
			Mediana	n	Mediana	n	5 %	25 %	75 %	95 %	Min	Max	MAD
Saturazione basica	Valore di calcolo, secondo Agroscope (2020c)	%	65	210	65	210	4	30	87	100	1	100	38
Carbonato di calcio CaCO ₃	Secondo Agroscope (2020b), incl. MgCO ₃	Pond. %	3.2	496	3	496	0.1	0.4	16.4	39.2	0.0	90.8	4.6
Rapporto C/N	Valore di calcolo	–	11	1173	11	1173	8	10	15	21	3	68	3
Tenore di humus	Tenore di humus dalla granulometria	Pond. %	5.45	2137	6	1078	2.4	4.4	9.9	20.5	0.2	102.1	3.6
CSC effettiva	Ca + Mg + K + Na, secondo ISO/DIS 11260:2017	cmol/kg	17	421	17	421	7	12	24	35	2	47	8
CSC potenziale	Ca + Mg + K + Na + H, secondo Agroscope (2020c, d, e)	cmol/kg	22	520	22	520	10	17	30	43	0	104	9
Classe granulometrica	Classe granulometrica CH 1–13	–	6	933	6	933	3	4	6	9	1	13	1
pH	Estrazione in soluzione di CaCl ₂ 0.01 M per 2 ore	–	6.2	3729	5.6	1183	3.5	4.5	6.8	7.4	2.7	8.0	1.7
Densità apparente della terra fine	KOF (Agroscope, 2020a)	kg/dm ³	0.82	1183	0.82	1183	0.33	0.60	1.02	1.27	0.08	3.77	0.32
Tenore di sabbia	In terra fine minerale, secondo la KOF	%	48	969	48	969	21	36	59	72	7	86	17
Tenore di silt	Secondo la KOF	%	31	976	31	976	18	25	36	47	11	74	8
TC	Combustione a secco	%	4.2	1172	4.2	1172	1.5	2.8	6.4	12.4	0.2	51.8	2.5
TC pool di 20 cm	Riserva 0–20 cm di TC	t/ha	67	513	67	513	34	52	89	124	18	268	27
TN	Combustione a secco	%	0.32	1172	0.32	1172	0.14	0.23	0.45	0.77	0.02	2.34	0.17
TN pool di 20 cm	Riserva 0–20 cm di TN	t/ha	5.0	1171	5.0	1171	2.2	3.7	6.5	9.1	0.2	54.4	2.1
TOC	TC; pH > 6.5: TOC = TC – CaCO ₃ × 0.12	%	3.8	1173	3.8	1173	1.4	2.5	5.5	11.7	0.1	51.8	2.0
TOC pool di 20 cm	Riserva 0–20 cm di TOC	t/ha	61	1172	61	1172	29	47	76	104	2	780	21
Tenore di argilla	Secondo la KOF	%	19.5	976	19.5	976	7.5	14.0	27.7	41.0	0.5	60.2	9.6
Sostanza secca	Acqua residua a 40 °C nei campioni essiccati rispetto all'essiccazione a 105 °C	%	98	1078	98	1078	95	97	98	99	90	100	1

5.1 Valore del pH

La maggior parte dei dati relativi al pH proviene da campioni del soprassuolo, poiché questo valore è stato misurato in quasi tutti i siti per i quali sono stati rilevati valori di concentrazione secondo l'O suolo. La mediana del valore del pH di tutti i siti (3729) è 6.2, che corrisponde a «neutro» in base alla classificazione dei suoli della Svizzera (SSP, 2010). Se l'osservazione si limitasse alle serie di dati dei programmi MBD e NABO (1183 siti), la mediana del valore del pH del soprassuolo scende a 5.6, corrispondente alla classe «debolmente acido».

A differenza delle concentrazioni degli elementi, il pH presenta una distribuzione asimmetrica a sinistra, composta da numerose distribuzioni sottostanti (figura 88). L'intervallo alcalino può essere chiaramente delimitato nell'istogramma.

I siti con un pH elevato si trovano soprattutto nella Svizzera settentrionale, occasionalmente nell'Altopiano, nelle Alpi e nella valle del Reno (figura 89). La distribuzione è influenzata sia dalla roccia madre calcarea così come dalla calcinazione dei suoli in agricoltura. Tuttavia, l'azione tampone contro le immissioni acide nel soprassuolo indotta dai carbonati è limitata: non appena i carbonati sono disciolti, il pH diminuisce relativamente in fretta (Amelung *et al.*, 2018c). Questo fenomeno avviene anche nella parte nordoccidentale dell'arco giurassiano, dove il valore del pH del soprassuolo risulta già «debolmente acido» nonostante le rocce madri calcaree.

Nelle superfici coltivate e negli insediamenti si rinvergono i valori del pH di gran lunga più elevati, invece quelli più bassi riguardano i siti boschivi e gli alpeggi (figura 87).

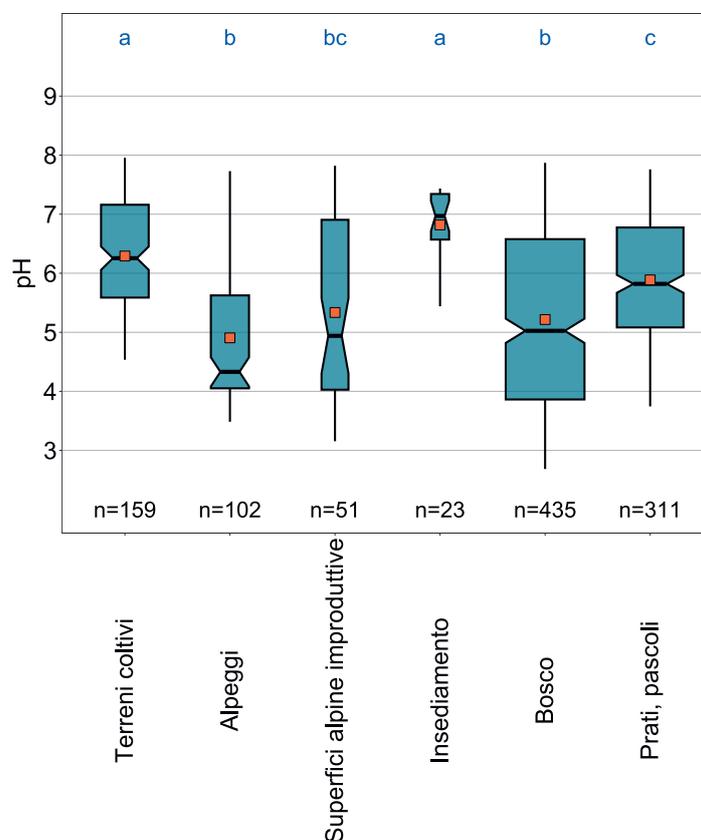


Figura 87 | Confronto del valore del pH tra i principali usi mappati dei siti MBD. Per ogni sito è stata utilizzata la mediana dei campioni singoli per l'analisi. Il numero dei siti per singolo gruppo è riportato sotto i box. Lettere in blu: differenze significative tra i gruppi ($p < 0.001$) basandosi su un test Wilcoxon Rank Sum con aggiustamento del valore p secondo Benjamini e Hochberg.

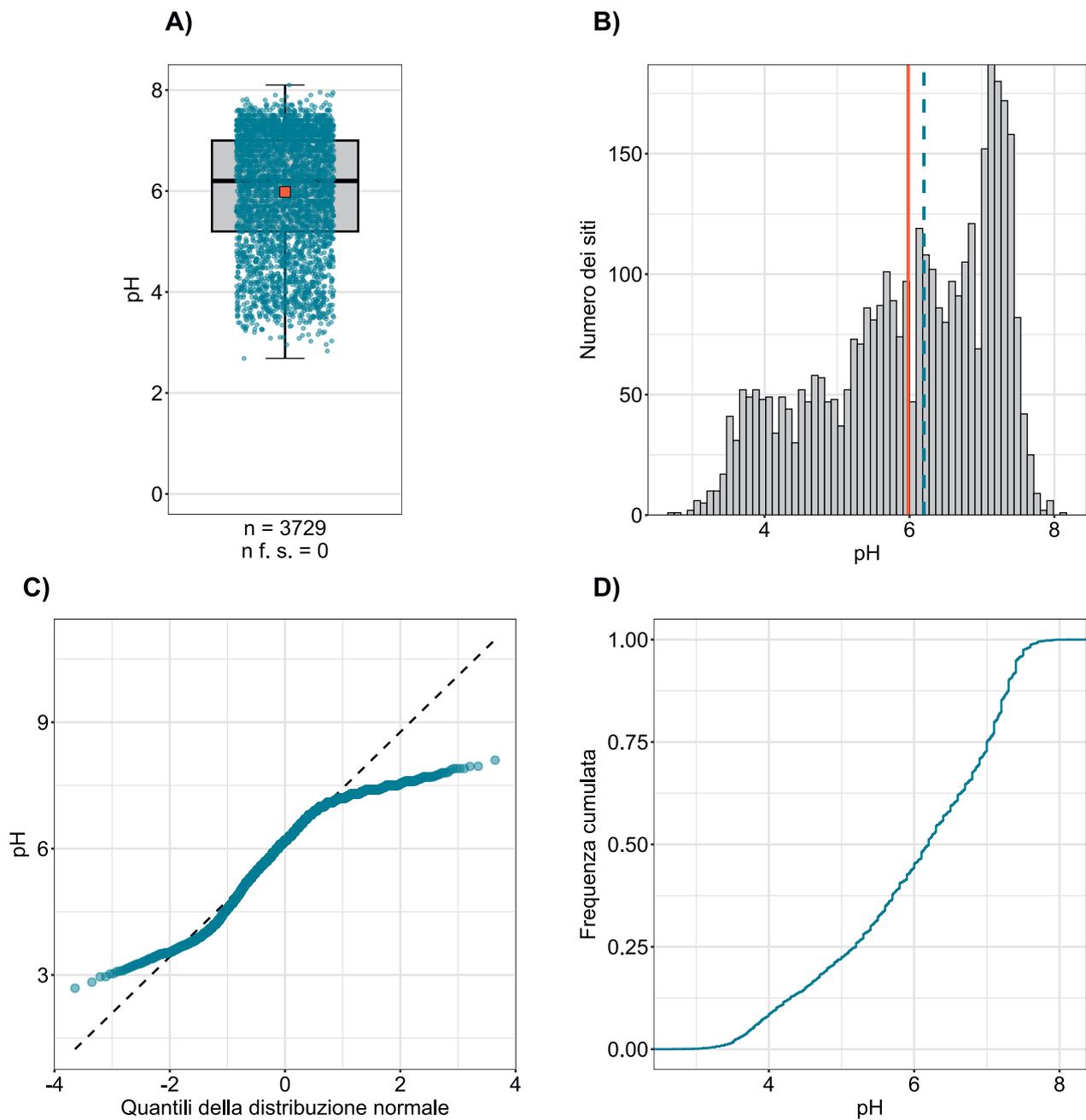


Figura 88 | Distribuzione del valore del pH. Per ogni sito è stata attribuita come valore la mediana dei campioni singoli. La serie di dati rappresentata comprende i siti dei programmi MBD, NABO e UB. n = numero totale dei siti, $n \text{ f. s.}$ = siti che si collocano al di fuori della scala o dei baffi.

pH

- Molto fortemente acido
- Fortemente acido
- Acido
- Debolmente acido
- Neutro
- Debolmente alcalino
- Alcalino
- Fortemente alcalino

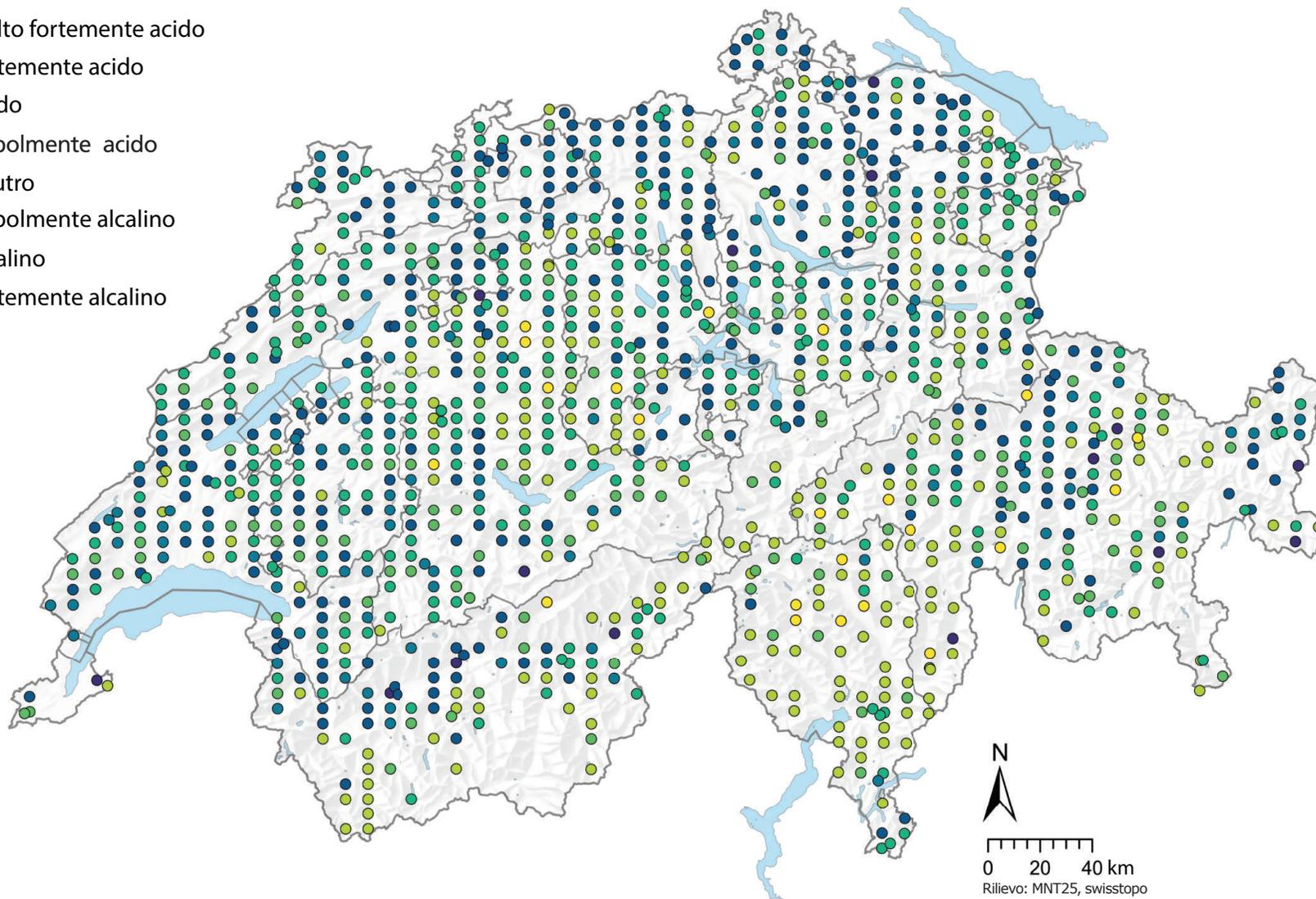


Figura 89 | Distribuzione spaziale del valore del pH misurata in una soluzione di CaCl₂ dei campioni di suolo MBD e NABO. In caso di più campioni singoli per sito è stata rappresentata la mediana. Il valore del pH in base alla classificazione dei suoli svizzeri (SSP, 2010) è stato suddiviso nelle seguenti classi: molto fortemente acido < 3.3, fortemente acido 3.3–4.3, acido 4.4–5.0, debolmente acido 5.1–6.1, neutro 6.2–6.7, leggermente alcalino 6.8–7.6, alcalino 7.7–8.2 e fortemente alcalino > 8.2.

5.2 Carbonio organico

La mediana del carbonio organico totale (TOC) nel soprassuolo svizzero è pari al 3.8% (tabella 3, figura 91). Nell'ipotesi che il TOC corrisponda approssimativamente alla sostanza organica del suolo (humus) in base alla conversione secondo Gubler *et al.* (2018), la mediana del TOC in base alla classificazione dei suoli svizzeri (SSP, 2010) rientra nell'intervallo dei tenori in humus.

Nell'Altopiano i tenori di TOC sono bassi (figura 92). In particolare, le superfici coltivate presentano le concentrazioni più basse rispetto ad altri usi del suolo (figura 90). Per il calcolo del TOC, con un valore di pH <6.5, il tenore del carbonato di calcio non è stato sottratto dal carbonio organico totale; tuttavia, anche nei suoli agricoli calcinati i valori del pH possono essere inferiori a 6.5 (Amelung *et al.*, 2018c). Non è dunque da escludere che in alcune aree coltivate il tenore di TOC sia ancora inferiore. I tenori di TOC significativamente più elevati sono stati misurati nei siti boschivi, dove va notato che è stato campionato anche lo strato organico nella profondità 0–20 cm del suolo.

Non è interessante soltanto il tenore di carbonio organico, ma anche la riserva di carbonio nel soprassuolo, soprattutto in considerazione del sequestro del carbonio e della perdita di fertilità dei suoli dovuta al loro degrado. La riserva di TOC presenta una distribuzione spaziale analoga al tenore di TOC (figura 93). Valori particolarmente bassi sono rinvenuti non solo nell'Altopiano, ma anche nelle regioni subalpine e alpine. La riserva di TOC registra i livelli minimi nelle aree coltivate e massimi nei prati e pascoli. Questi risultati sono in linea con gli studi sinora condotti, per esempio Guillaume *et al.* (2022).

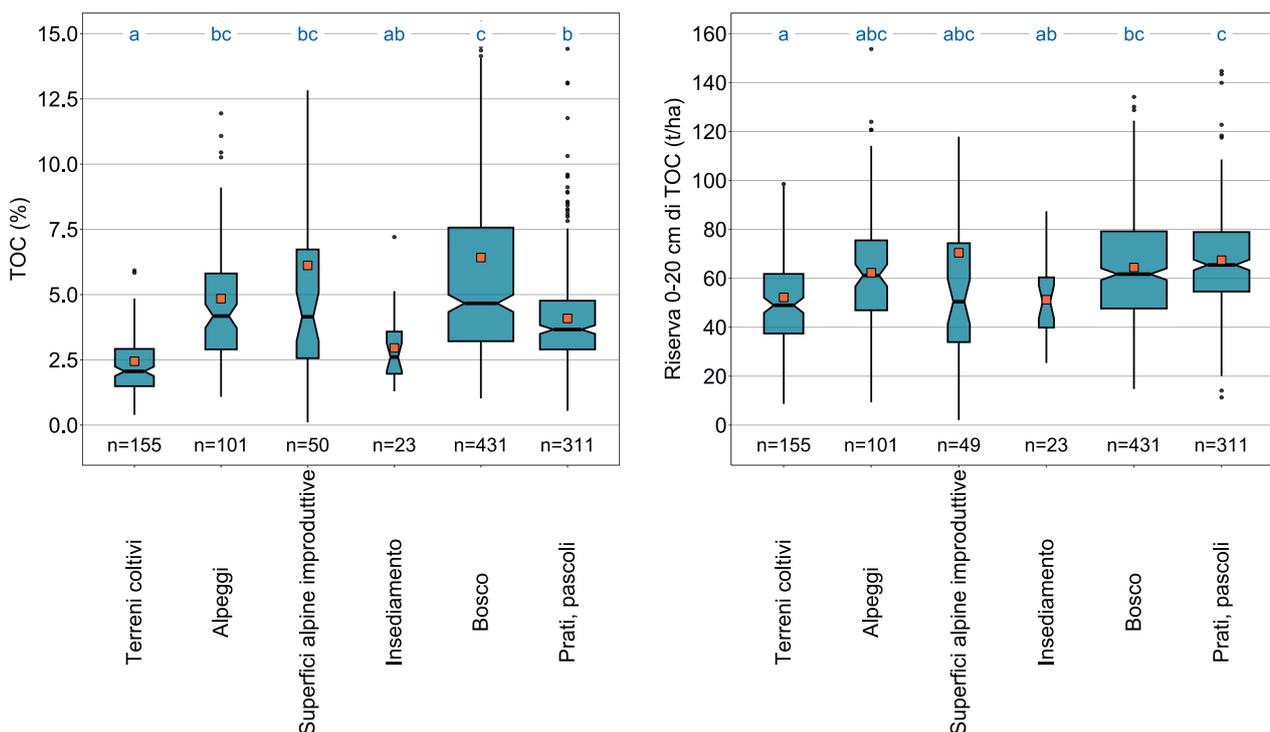


Figura 90 | Confronto del carbonio organico totale (TOC, %) e della riserva di TOC (t/ha) a una profondità di 0–20 cm del soprassuolo tra i principali usi mappati dei siti MBD. Per ogni sito è stata utilizzata la mediana dei campioni singoli per l'analisi. Il numero dei siti per singolo gruppo è riportato sotto i box, ma non sono rappresentati tutti gli outlier. Lettere in blu: differenze significative tra i gruppi ($p < 0.001$) basandosi su un test Wilcoxon Rank Sum con aggiustamento del valore p secondo Benjamini e Hochberg. È rappresentato il 99.5% dei dati puntuali. Quadrato arancione: media dei dati.

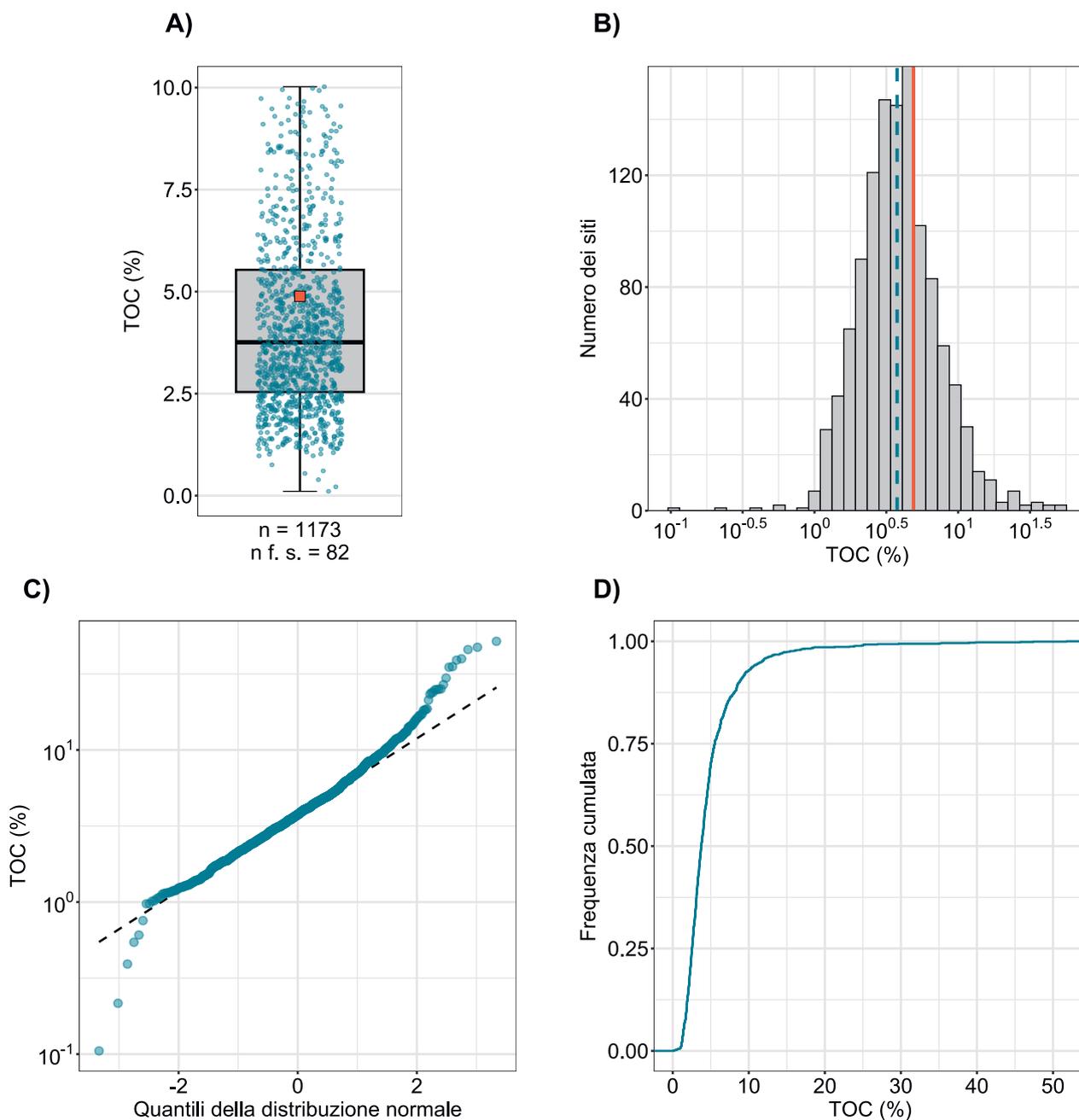


Figura 91 | Distribuzione del carbonio organico totale (TOC, %). Per ogni sito è stata attribuita come valore la mediana dei campioni singoli. La serie di dati rappresentata comprende i siti dei programmi MBD e NABO. n = numero totale dei siti, $n \text{ f. s. }$ = siti che si collocano al di fuori della scala o dei baffi.

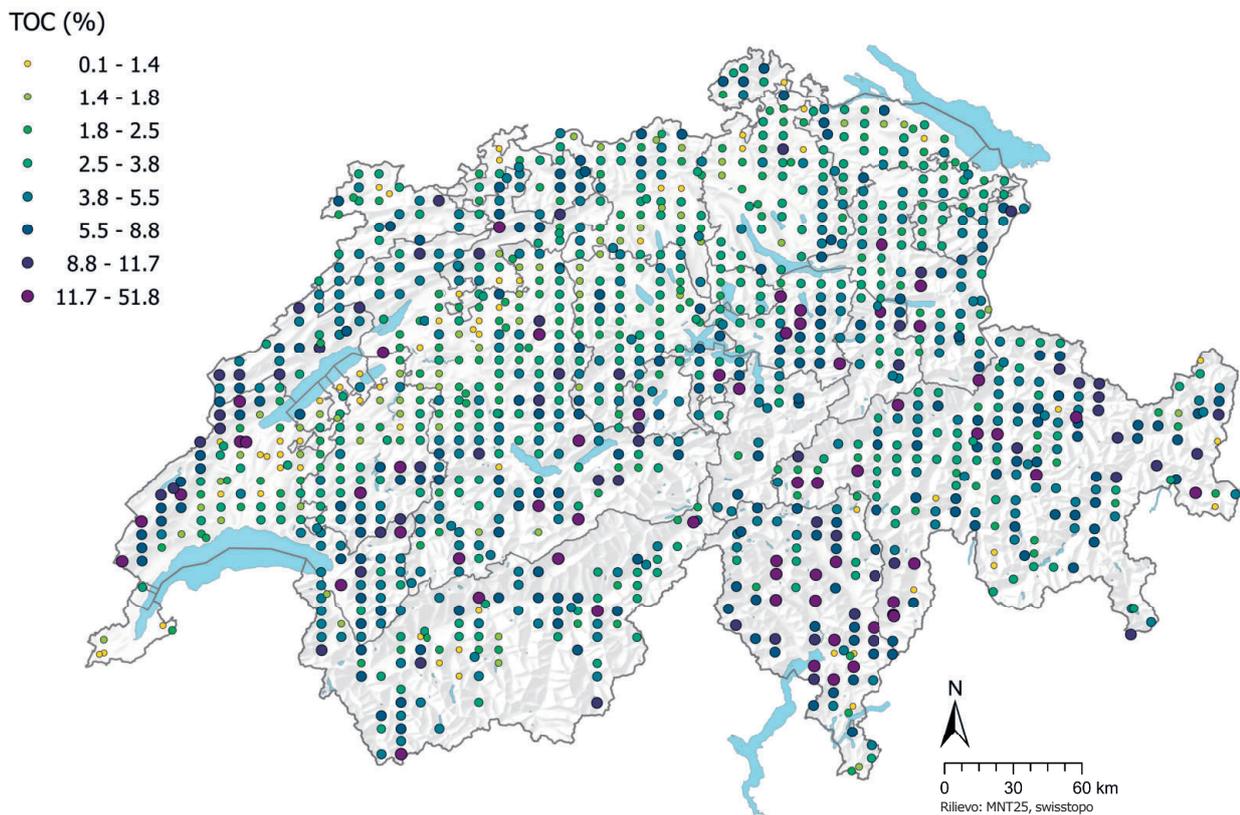


Figura 92 | Distribuzione spaziale del carbonio organico totale (TOC, %) misurato nei campioni di suolo dei programmi MBD e NABO. In caso di più campioni singoli per sito è stata rappresentata la mediana. Le classi corrispondono ai quantili di ordine 5 %, 10 %, 25 %, 50 %, 75 %, 90 % e 95 %.

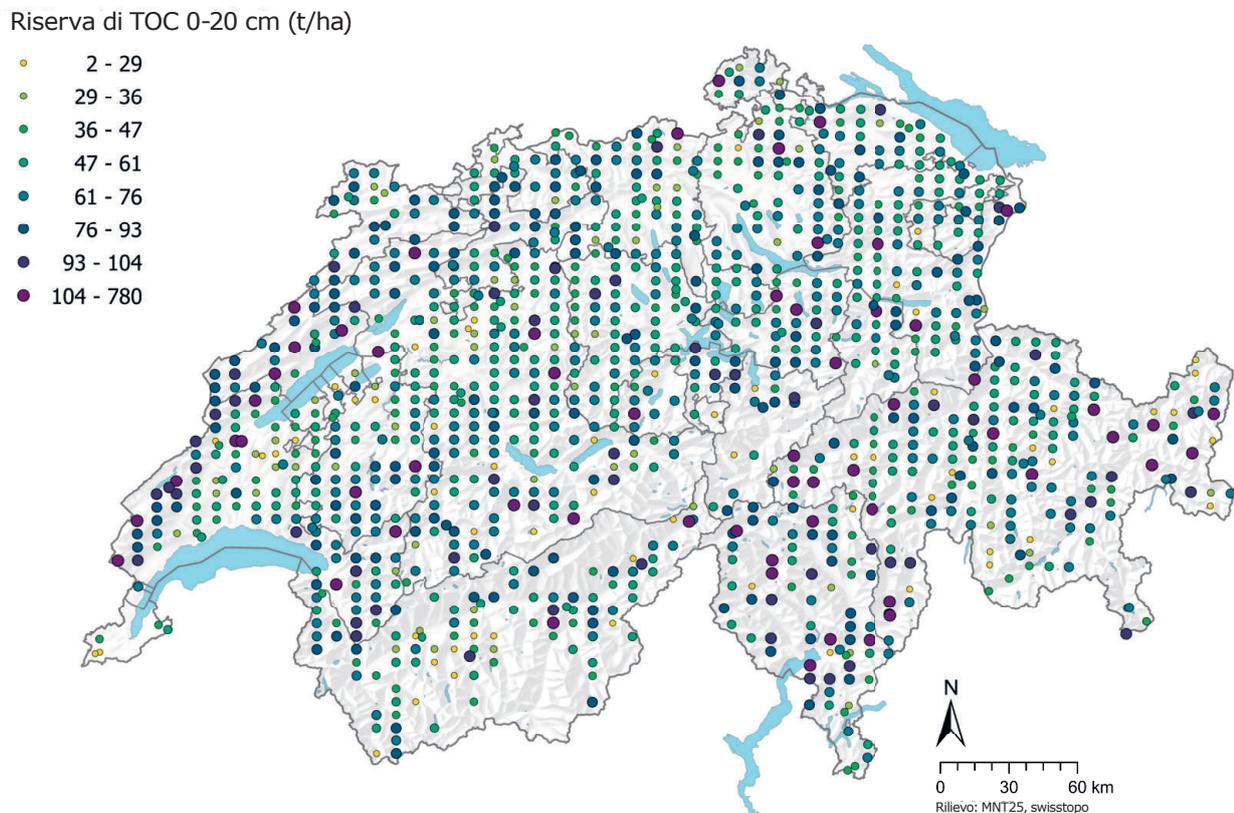


Figura 93 | Distribuzione spaziale della riserva di TOC (t/ha) calcolata sulle concentrazioni di TOC dei siti dei programmi MBD e NABO (a 0–20 cm di profondità). In caso di più campioni singoli per sito è stata rappresentata la mediana dei campioni singoli. Le classi corrispondono ai quantili di ordine 5 %, 10 %, 25 %, 50 %, 75 %, 90 % e 95 %.

5.3 Azoto

L'azoto è un nutriente fondamentale per la crescita delle piante, ma l'eccesso causato dalla concimazione e dalle immissioni atmosferiche può provocare la perdita di biodiversità, l'eutrofizzazione e l'acidificazione dei suoli (UFAM, 2017). Su tutti i siti è stata misurata la mediana dell'azoto totale (TN) pari allo 0.32 % nel soprassuolo (tabella 3, figura 94). Secondo Amelung *et al.* (2018b) le concentrazioni di TN negli orizzonti di lavorazione dei suoli minerali in un clima temperato/umido sono equivalenti allo 0.07–0.2% e quindi leggermente inferiori alla mediana del soprassuolo svizzero. Così come per il TOC, basse concentrazioni di TN sono frequenti nelle superfici coltivate dell'Altopiano (figura 95), il che non sorprende, dato che da un lato l'azoto viene eliminato con il raccolto e sostituito dal concime, dall'altro l'azoto è legato anche alla sostanza organica del suolo. Nella parte nordoccidentale dell'arco giurassiano, nelle Prealpi e in Ticino i tenori di azoto sono relativamente elevati, il che potrebbe indicare apporti atmosferici, soprattutto in Ticino.

Il rapporto tra carbonio e azoto (C/N) può essere utilizzato come valore di approssimazione della degradabilità della sostanza organica del suolo (Amelung *et al.*, 2018c). I terreni coltivati e quelli inerbati presentano generalmente un rapporto C/N < 10–15, i terreni boschivi fortemente acidificati 25–38 e le torbiere alte 40–60 (Amelung *et al.*, 2018b). Con un basso rapporto C/N < 25, per esempio con organismi del suolo morti (5–8), l'azoto potenzialmente disponibile per le piante viene rilasciato durante la decomposizione (Amelung *et al.*, 2018b).

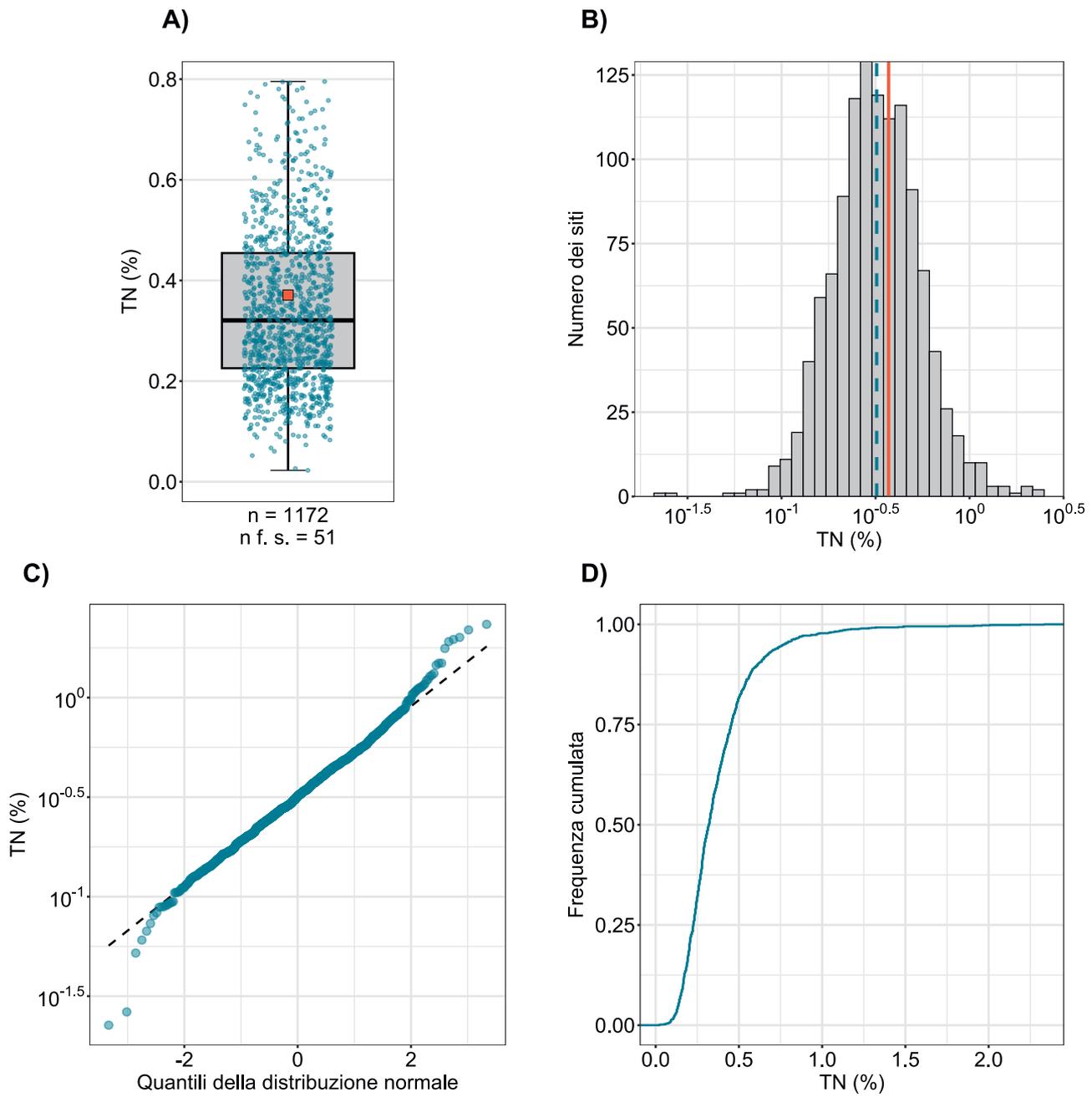


Figura 94 | Distribuzione dell'azoto totale (TN, %). Per ogni sito è stata attribuita come valore la mediana dei campioni singoli. La serie di dati rappresentata comprende i siti dei programmi MBD e NABO. n = numero totale dei siti, $n \text{ f. s. }$ = siti che si collocano al di fuori della scala o dei baffi.

TN (%)

- 0.02 - 0.14
- 0.14 - 0.16
- 0.16 - 0.23
- 0.23 - 0.32
- 0.32 - 0.45
- 0.45 - 0.61
- 0.61 - 0.77
- 0.77 - 2.33

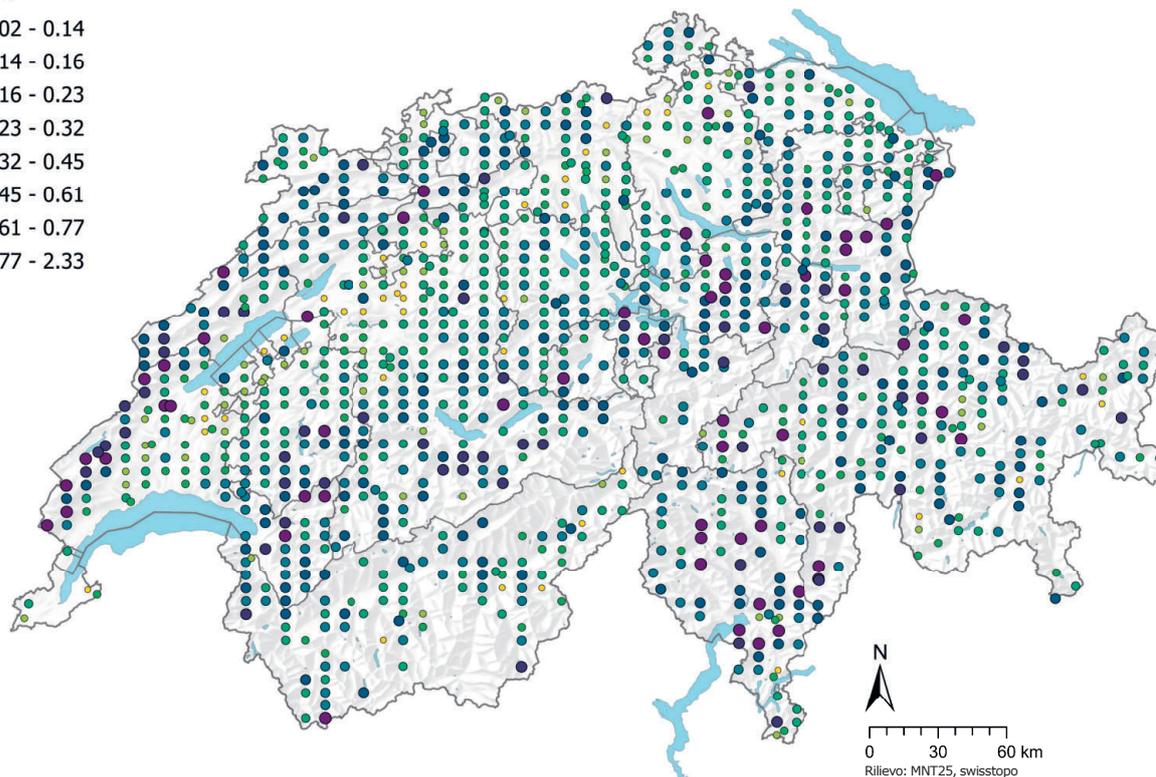


Figura 95 | Distribuzione spaziale dell'azoto totale (TN, %) misurato nei campioni di suolo dei programmi MBD e NABO. In caso di più campioni singoli per sito è stata rappresentata la mediana. Le classi corrispondono ai quantili di ordine 5%, 10%, 25%, 50%, 75%, 90% e 95%.

Rapporto C/N

- 3.0 - 8.5
- 8.5 - 8.8
- 8.8 - 9.6
- 9.6 - 11.3
- 11.3 - 14.6
- 14.6 - 17.9
- 17.9 - 20.6
- 20.6 - 67.9

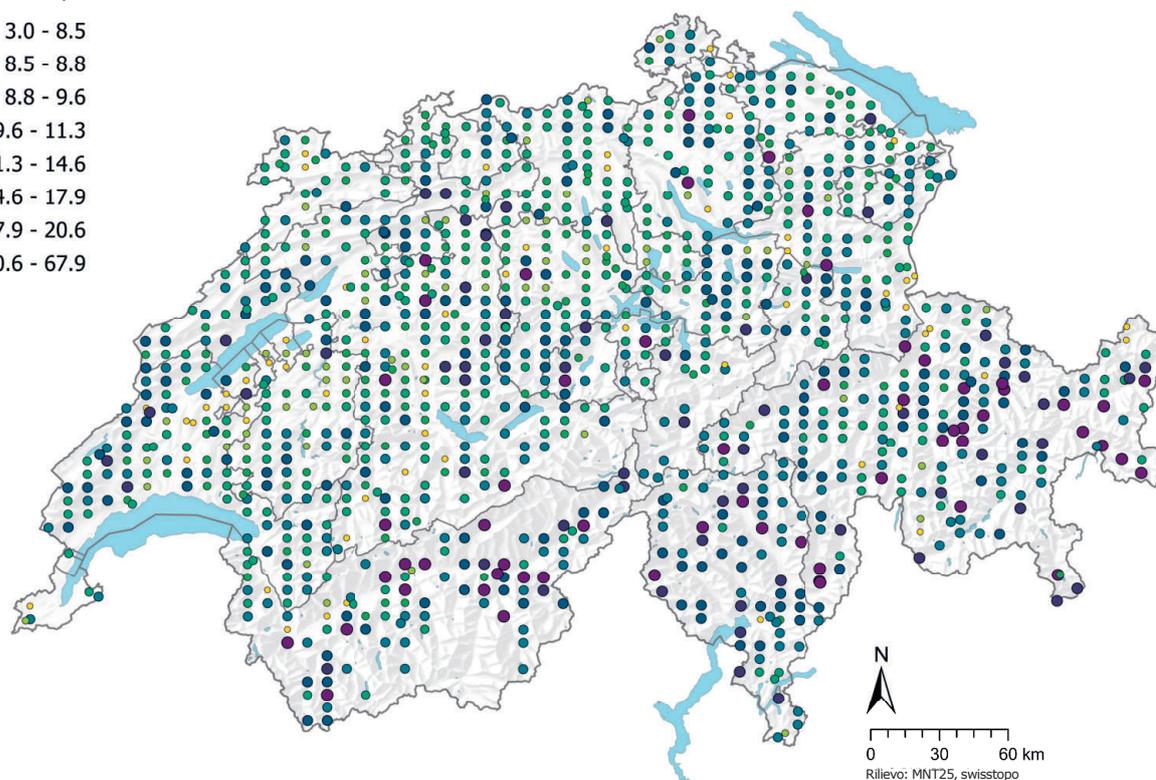


Figura 96 | Distribuzione spaziale del rapporto C/N calcolato sulle concentrazioni di carbonio totale e azoto totale nei campioni di suolo dei programmi MBD e NABO. In caso di più campioni singoli per sito è stata rappresentata la mediana. Le classi corrispondono ai quantili di ordine 5%, 10%, 25%, 50%, 75%, 90% e 95%.

5.4 Tessitura della terra fine

Le classi granulometriche della terra fine minerale sono state derivate dal tenore di argilla, sabbia e silt in base alla classificazione dei suoli svizzeri (SSP, 2010) e rappresentate nella figura 100. In Vallese, in Ticino e nei Grigioni dominano i suoli sabbiosi, mentre nella Svizzera nordoccidentale e nelle Prealpi settentrionali prevalgono i suoli argillosi e limosi. L'Altopiano è caratterizzato da suoli limosi.

Il tenore di argilla misurato è stato indicato separatamente, poiché i minerali argillosi possono esercitare una forte influenza sull'immobilizzazione dei metalli pesanti e di altri oligoelementi nei suoli mediante processi di assorbimento. I minerali argillosi, per esempio, possono legare fortemente i cationi Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+} a seconda del valore del pH. Oltre a questi processi di immobilizzazione, le stesse rocce argillose possono fungere da fonte, per esempio quelle bituminose contengono tenori di cadmio da elevati a molto elevati (Tuchschmid, 1995). Nei campioni del soprassuolo la mediana è pari al 20% circa, quindi si colloca nei terreni limosi (tabella 3, figura 98). Tenori di argilla relativamente elevati sono rinvenuti nell'arco giurassiano e nelle Prealpi settentrionali (figura 101) di conseguenza il tenore di sabbia nel soprassuolo di queste regioni è modesto (figura 103).

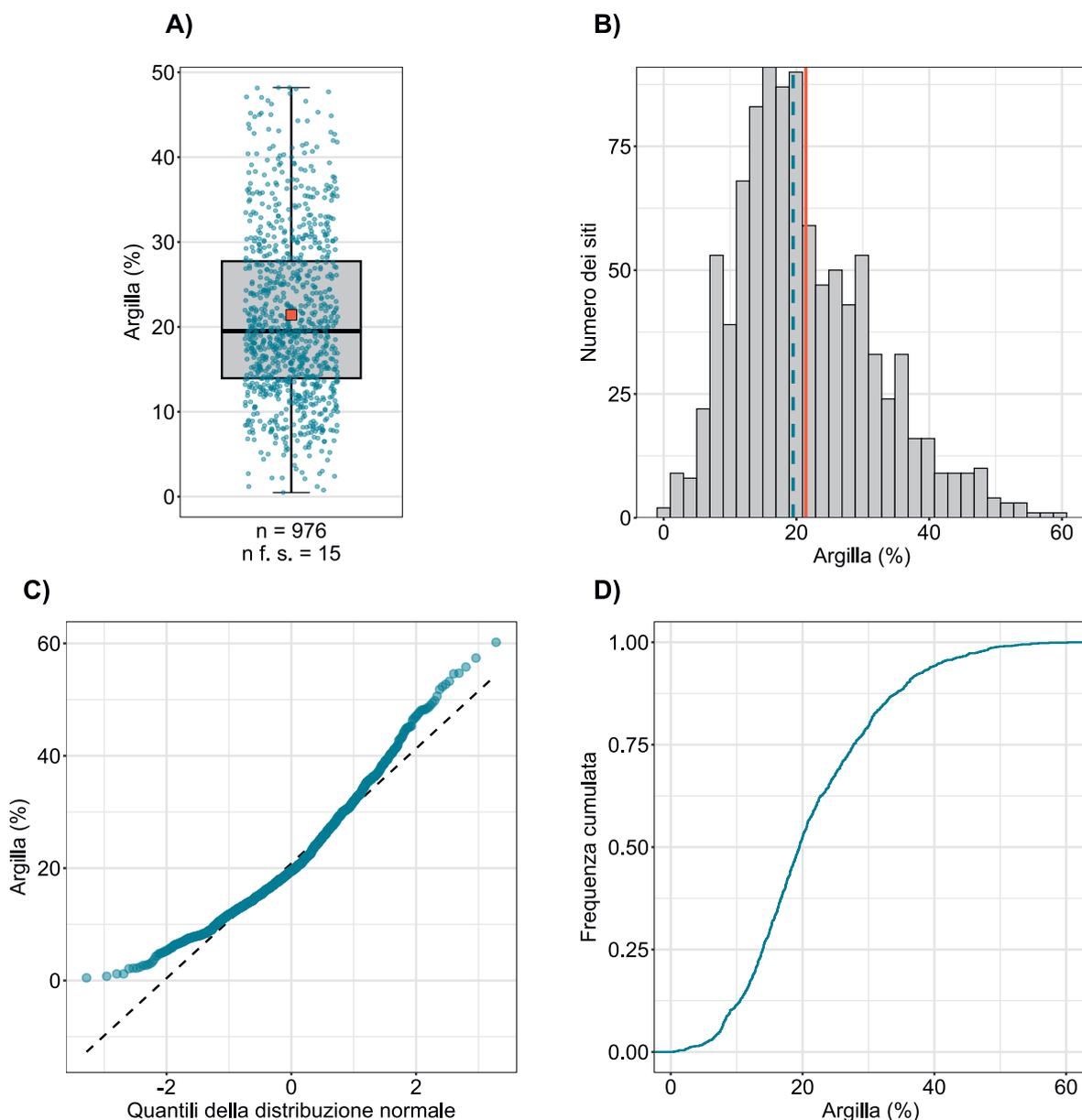


Figura 97 | Distribuzione del tenore di argilla (%). Per ogni sito è stata attribuita come valore la mediana dei campioni singoli. La serie di dati rappresentata comprende i siti dei programmi MBD e NABO. n = numero totale dei siti, $n \text{ f. s.}$ = siti che si collocano al di fuori della scala o dei baffi.

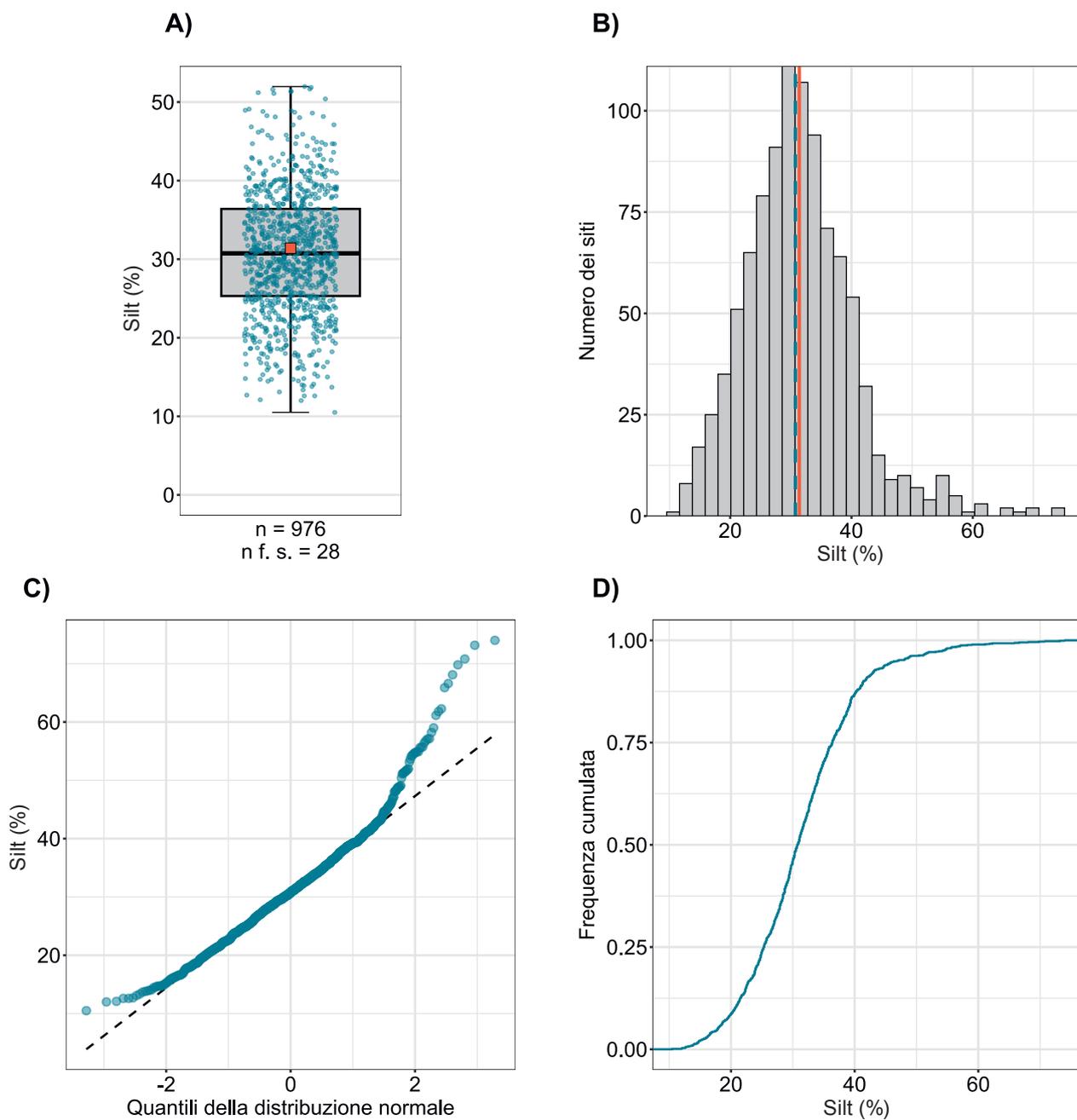


Figura 98 | Distribuzione del tenore di silt (%). Per ogni sito è stata attribuita come valore la mediana dei campioni singoli. La serie di dati rappresentata comprende i siti dei programmi MBD e NABO. n = numero totale dei siti, n f. s. = siti che si collocano al di fuori della scala o dei baffi.

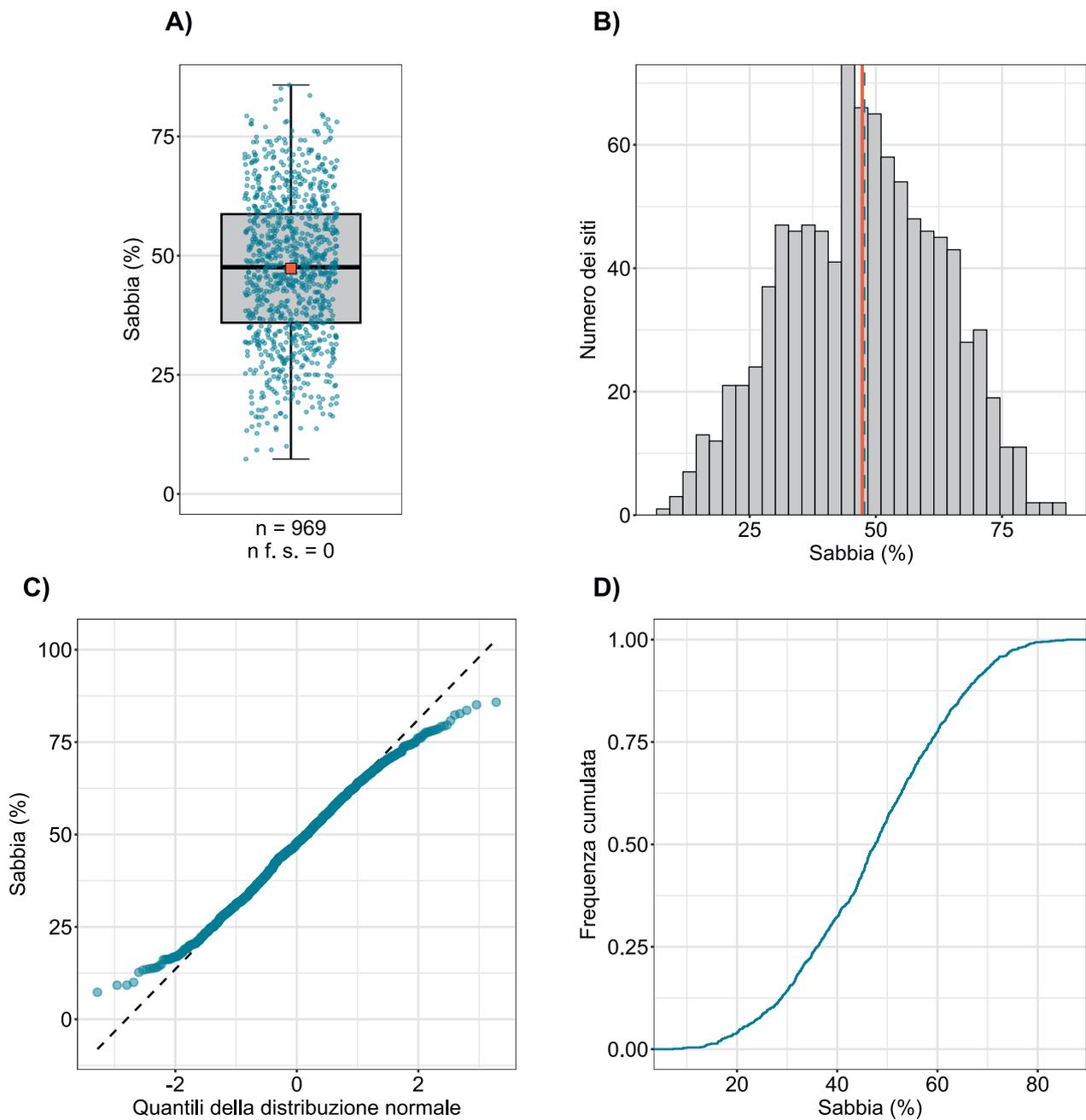


Figura 99 | Distribuzione del tenore di sabbia (%). Per ogni sito è stata attribuita come valore la mediana dei campioni singoli. La serie di dati rappresentata comprende i siti dei programmi MBD e NABO. n = numero totale dei siti, n f. s. = siti che si collocano al di fuori della scala o dei baffi.

Classe granulometrica della terra fine

- Sabbia
- Sabbia siltosa
- Sabbia limosa
- Suolo sabbioso limoso
- Suolo limoso sabbioso
- Suolo limoso
- Suolo limoso argilloso
- Argilla limosa
- Argilla
- Silt sabbioso
- Silt
- Silt limoso
- Silt argilloso

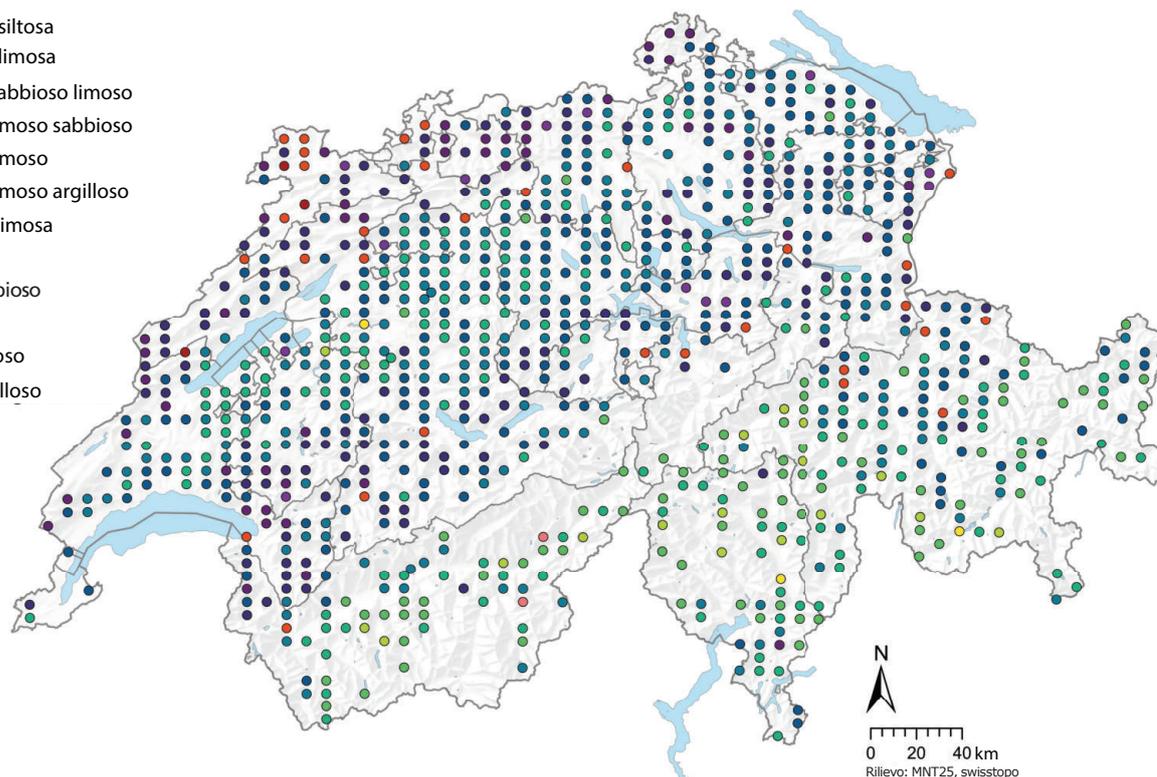


Figura 100 | Distribuzione spaziale delle classi granulometriche della terra fine (siti dei programmi MBD e NABO). In caso di più campioni singoli per sito è stata rappresentata la mediana. La classe granulometrica è stata calcolata sul tenore di argilla e di silt misurato in base alla classificazione dei suoli svizzeri (SSP, 2010).

Tenore di argilla (%)

- 0.5 - 7.5
- 7.5 - 9.0
- 9.0 - 14.0
- 14.0 - 19.5
- 19.5 - 27.7
- 27.7 - 35.8
- 35.8 - 41.0
- 41.0 - 60.2

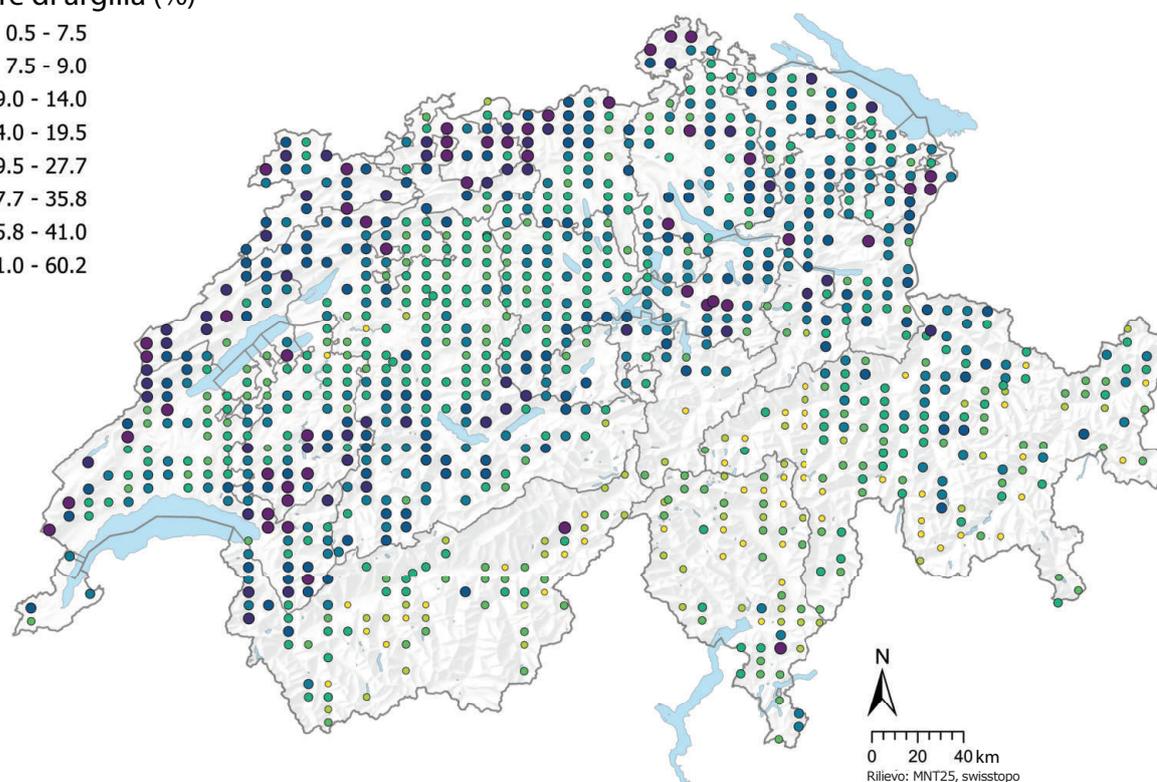


Figura 101 | Distribuzione spaziale del tenore di argilla (%) misurato nei campioni di suolo dei programmi MBD e NABO. In caso di più campioni singoli per sito è stata rappresentata la mediana dei campioni singoli. Le classi corrispondono ai quantili di ordine 5 %, 10 %, 25 %, 50 %, 75 %, 90 % e 95 %.

Tenore di silt (%)

- 10.5 - 17.9
- 17.9 - 20.7
- 20.7 - 25.3
- 25.3 - 30.7
- 30.7 - 36.4
- 36.4 - 41.4
- 41.4 - 46.9
- 46.9 - 74.0

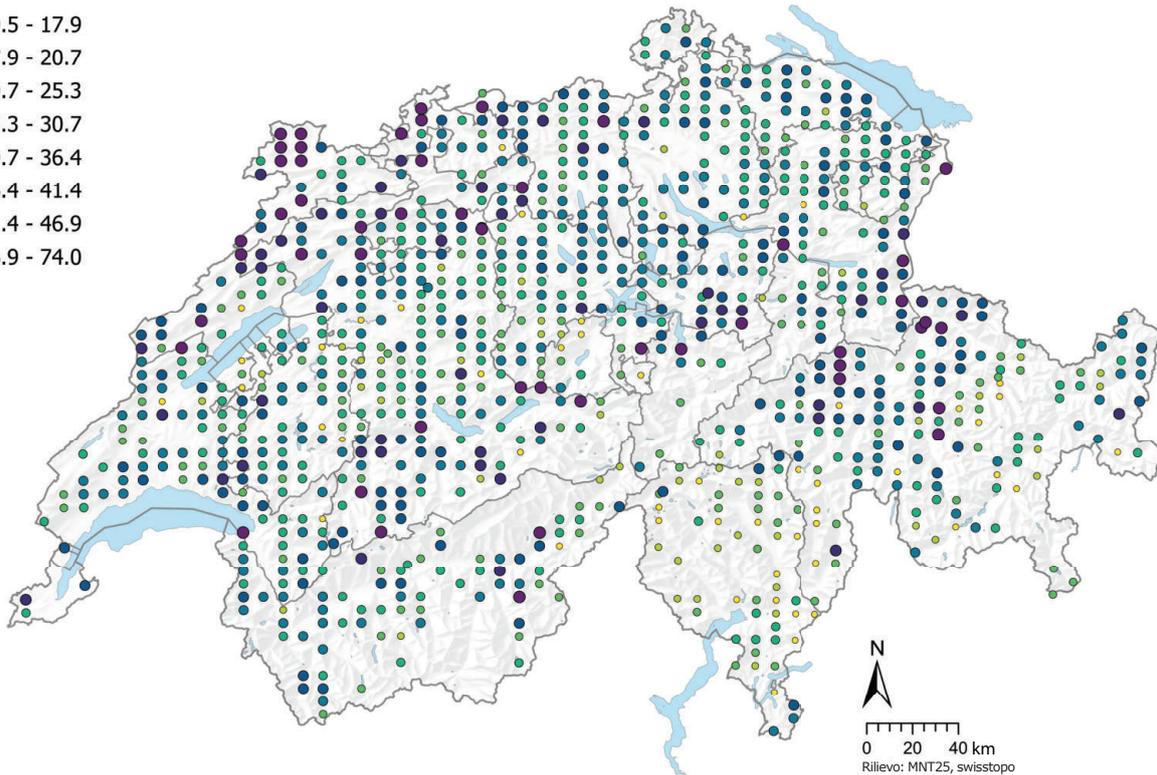


Figura 102 | Distribuzione spaziale del tenore di silt (%) misurato nei campioni di suolo dei programmi MBD e NABO. In caso di più campioni singoli per sito è stata rappresentata la mediana. Le classi corrispondono ai quantili di ordine 5%, 10%, 25%, 50%, 75%, 90% e 95%.

Tenore di sabbia (%)

- 7.3 - 21.1
- 21.1 - 26.8
- 26.8 - 35.9
- 35.9 - 47.6
- 47.6 - 58.7
- 58.7 - 67.5
- 67.5 - 71.8
- 71.8 - 85.8

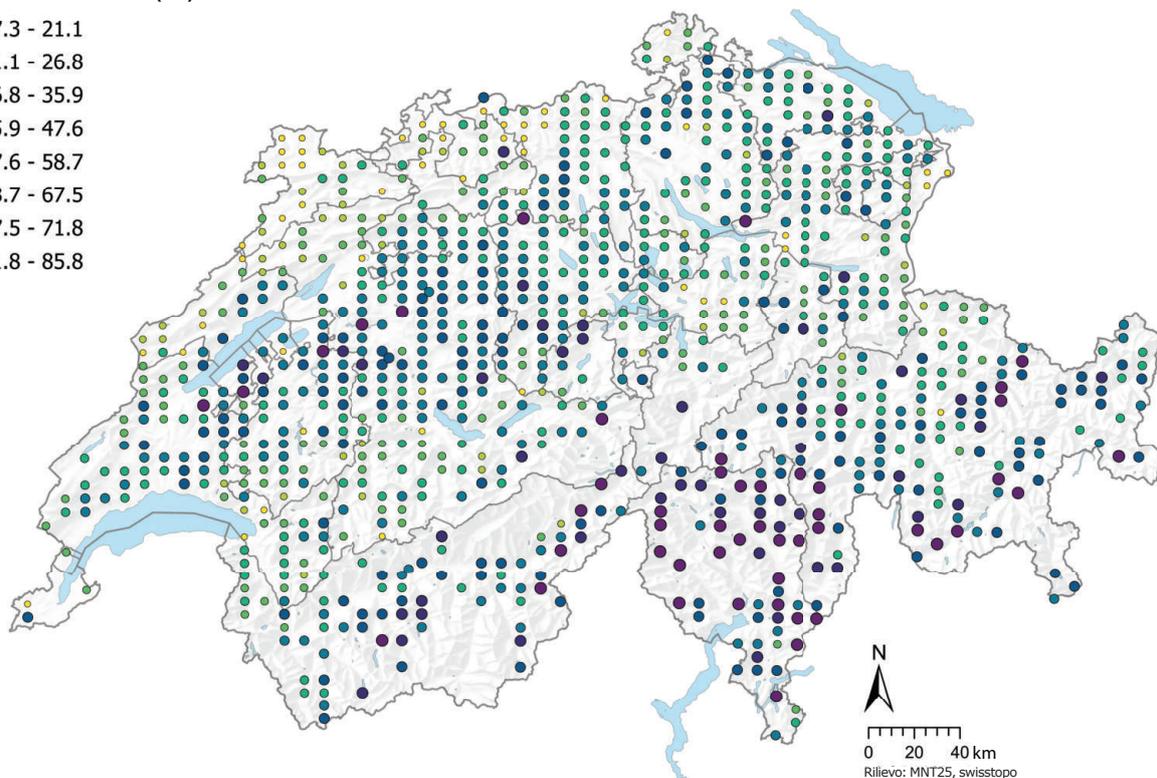


Figura 103 | Distribuzione spaziale del tenore di sabbia (%) misurato nei campioni di suolo dei programmi MBD e NABO. In caso di più campioni singoli per sito è stata rappresentata la mediana. Le classi corrispondono ai quantili di ordine 5%, 10%, 25%, 50%, 75%, 90% e 95%.

6 Potenziali fattori di influenza

Nei capitoli seguenti sono sintetizzati i risultati dell'analisi multivariata dei dati con le correlazioni tra le concentrazioni di elementi, una selezione dei parametri pedologici misurati e alcuni dati complementari. Saranno discussi gli approcci interpretativi alle possibili fonti geogeniche delle concentrazioni di elementi nonché i processi che le influenzano nei suoli. Si precisa che una correlazione non equivale a una causalità.

6.1 Correlazioni

La maggior parte degli elementi ha una correlazione positiva con altri elementi che si differenzia notevolmente da 0 (tabella 4), tuttavia sono fortemente correlate tra loro solo le concentrazioni di cobalto, ferro, nichel, cromo e vanadio ($R^2 > 0.7$; Matschullat *et al.*, 2018). La stretta correlazione tra le concentrazioni di cobalto, nichel e cromo emerge anche nell'analisi fattoriale e nel confronto dei principali gruppi litologici-petrografici dei singoli elementi e potrebbe indicare un'origine geogenica. La correlazione positiva tra cobalto, nichel e cromo è in linea con lo studio condotto da Tuchschnid (1995). Secondo l'autore, il cobalto è rinvenuto come elemento in traccia nei silicati ricchi di ferro che formano le rocce, tra cui olivine e pirosseni, ed è geochimicamente molto affine al nichel. La correlazione positiva tra cromo e vanadio potrebbe essere spiegata anche dal fatto che i due elementi possono essere incorporati durante la formazione di ossidi di ferro (Amelung *et al.*, 2018a) e si trovano principalmente nei minerali (mafici) ferrosi (p. es. pirosseni e anfiboli) (Coyte & Vengosh, 2020; Tuchschnid, 1995). Simili correlazioni tra le concentrazioni di cromo e vanadio nei suoli sono state osservate anche nell'Atlante geochimico dei suoli dell'Inghilterra e del Galles (Rawlins *et al.*, 2012).

Le concentrazioni di calcio presentano una correlazione molto forte con il valore del pH e le concentrazioni di carbonato di calcio (tabella 5). L'erosione chimica dei carbonati di calcio è dipendente dal pH con la risultante mobilitazione di Ca^{2+} nella soluzione circolante (Amelung *et al.*, 2018c) e si riflette nei risultati delle correlazioni, nell'analisi fattoriale e nel confronto tra i principali gruppi litologici-petrografici. Esiste una correlazione altrettanto forte tra le concentrazioni di zolfo e i parametri pedologici che servono come approssimazione della sostanza organica del suolo (tenore di humus, TN e TC). Secondo Eriksen (2009), oltre il 95% dello zolfo presente nel suolo è organicamente legato. Anche il piombo, il cadmio e il mercurio sono correlati, seppure debolmente, con i parametri pedologici che descrivono la sostanza organica del suolo. I possibili processi che potrebbero spiegare queste correlazioni sono sia l'incorporazione diretta nelle molecole organiche mediante processi biochimici sia l'assorbimento. Oltre ai minerali argillosi, le sostanze umiche costituiscono altri importanti sorbenti, in particolare di cationi, nei suoli (Amelung *et al.*, 2018c). Secondo gli autori, la carica negativa variabile della sostanza organica del suolo contribuisce in misura significativa alla capacità di scambio cationico, soprattutto nel soprassuolo.

La maggior parte degli elementi presenta una correlazione debolmente negativa con il tenore di sabbia e debolmente positiva con il tenore di argilla. Ciò potrebbe riflettere l'importanza dei minerali argillosi come sorbenti, in particolare di cationi, nella soluzione circolante. Nei suoli con un elevato tenore di sabbia questa ritenzione per assorbimento risulta molto inferiore, il che spiega la correlazione negativa. Dai risultati emerge che le concentrazioni di elementi nel soprassuolo sono influenzate non solo dalla fonte, ma anche da processi di immobilizzazione.

A differenza dei parametri misurati nei campioni di suolo, le concentrazioni di elementi denotano una correlazione molto debole o nulla con i geodati complementari (tabella 6 in allegato). Il cromo ha una correlazione negativa molto debole con la pendenza e l'altitudine sul livello del mare. Il tallio e il vanadio presentano una correlazione positiva molto debole con variabili che riflettono la deposizione atmosferica. La correlazione tra le concentrazioni di tallio e i dati modellizzati della deposizione di piombo è significativa, ma debole.

Tabella 4 | Coefficiente di correlazione per ranghi R² secondo Spearman delle concentrazioni di elementi misurate (mg/kg di terra fine) nelle digestioni in acqua regia dei campioni singoli delle serie di dati MBD e NABO. I livelli di significatività sono contrassegnati con un asterisco: *** per una significatività molto elevata (p < 0.001), ** per una significatività elevata (0.001 < p < 0.01), * per una significatività (0.01 < p < 0.1) e nessun asterisco per l'assenza di significatività (p > 0.1).

R ²	As	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Hg	Mg	Mn	Mo	Na	Ni	Pb	S	Sb	Tl	U	V	Zn
As		***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	**	***	***	***	***	***	***	***	***
Ca	0.25		***	***	***	***	*	**	***	***	**		***	**	***	***		**	***	***
Cd	0.41	0.54		***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***
Co	0.50	0.21	0.34		***	***	***	***	***	***	***	*	***	***	***	***	***	**	***	***
Cr	0.28	0.23	0.34	0.61		***	***	***	***	***	***	*	***	***	**	***	***	***	***	***
Cu	0.25	0.29	0.26	0.58	0.42		***		***	***	**	***	***	***	***	***		***	***	***
Fe	0.56	0.06	0.35	0.84	0.58	0.46		***	***	***	***	**	***	***	***	***	***	***	***	***
Hg	0.15	0.07	0.40	0.10	0.17	0.06	0.15		**	***	***	***	***	***	***	***	***		***	***
Mg	0.22	0.35	0.11	0.52	0.42	0.53	0.43	-0.08		***	***	***	***		**	***	***	***	***	***
Mn	0.35	0.25	0.40	0.63	0.51	0.43	0.48	0.15	0.27		***		***	***		***	***	**	***	***
Mo	0.51	0.09	0.41	0.25	0.16	0.12	0.35	0.22	0.11	0.23			***	***	***	***	***	***	***	***
Na	-0.05	0.05	-0.18	0.07	0.06	0.28	0.10	-0.19	0.35	-0.04	0.01		*	***	*	*		***		
Ni	0.37	0.37	0.37	0.84	0.72	0.65	0.65	0.10	0.56	0.62	0.16	0.07		***	**	***	***		***	***
Pb	0.41	0.08	0.57	0.35	0.24	0.23	0.45	0.59	0.06	0.28	0.42	-0.14	0.24		***	***	***	***	***	***
S	0.24	0.36	0.55	0.10	0.09	0.13	0.22	0.36	0.09	0.05	0.29	-0.07	0.08	0.45		***	***	***	***	***
Sb	0.51	0.14	0.38	0.31	0.16	0.31	0.33	0.45	0.22	0.30	0.40	-0.05	0.28	0.58	0.26		***	***	***	***
Tl	0.38	0.01	0.46	0.30	0.31	0.07	0.40	0.34	0.10	0.20	0.49	-0.03	0.16	0.56	0.28	0.25		***	***	***
U	0.32	0.08	0.21	0.09	0.25	0.12	0.11	0.06	0.26	0.09	0.40	0.17	0.06	0.18	0.12	0.19	0.44		***	***
V	0.35	0.18	0.48	0.47	0.77	0.28	0.58	0.24	0.24	0.45	0.30	0.01	0.45	0.37	0.27	0.17	0.51	0.32		***
Zn	0.48	0.32	0.65	0.67	0.48	0.56	0.68	0.29	0.34	0.50	0.35	0.05	0.59	0.60	0.38	0.36	0.45	0.17	0.51	

Tabella 5 | Coefficiente di correlazione per ranghi R² secondo Spearman delle concentrazioni di elementi misurate e dei parametri pedologici nei campioni singoli delle serie di dati MBD e NABO. SB: saturazione basica (%); CaCO₃: tenore di carbonato di calcio (%); rapporto C/N (-); tenore di humus (%), CSCeff e CSCpot: capacità di scambio cationico effettiva e potenziale (cmol/kg); classe granulometrica dei suoli svizzeri (-); valore di pH (-); tenore di sabbia (%); tenore di silt (%); TC: carbonio totale(%); TC 20: riserva di carbonio totale a una profondità di 0–20 cm (t/ha); TN: azoto totale TN (%); TN 20: riserva di azoto totale a una profondità di 0–20 cm T(t/ha); TOC: carbonio organico totale(%); TOC 20: riserva di carbonio organico totale a una profondità di 0–20 cm (t/ha); e tenore di argilla (%).

R ²	SB	CaCO ₃	Rapporto C/N	Humus	CSCeff	CSCpot	Granul.	pH	Sabbia	Silt	TC	TC 20	TN	TN 20	TOC	TOC 20	Argilla
As	0.10	-0.04	-0.13	0.13	0.35	0.16	0.35	0.22	-0.37	0.22	0.14	0.14	0.24	0.26	0.14	0.17	0.36
Ca	0.89	0.91	-0.19	0.12	0.70	0.20	0.33	0.90	-0.30	0.07	0.37	0.50	0.24	0.29	0.13	0.19	0.37
Cd	0.31	0.06	-0.14	0.37	0.60	0.51	0.55	0.41	-0.47	0.14	0.41	0.44	0.54	0.48	0.39	0.42	0.55
Co	0.13	-0.29	-0.26	-0.00	0.33	0.16	0.44	0.20	-0.44	0.26	-0.04	0.05	0.14	0.25	0.01	0.07	0.40
Cr	0.24	-0.28	-0.33	-0.05	0.37	0.19	0.45	0.20	-0.40	0.13	-0.09	0.11	0.12	0.37	-0.04	0.15	0.45
Cu	0.37	-0.13	-0.40	-0.12	0.19	-0.05	0.24	0.36	-0.19	0.15	-0.10	0.08	0.05	0.27	-0.13	0.02	0.17
Fe	-0.09	-0.35	-0.17	0.15	0.28	0.28	0.40	0.03	-0.41	0.21	0.08	0.08	0.28	0.28	0.17	0.18	0.40
Hg	-0.07	-0.09	0.25	0.47	0.27	0.57	0.32	-0.10	-0.23	0.03	0.42	0.29	0.46	0.22	0.49	0.42	0.31
Mg	0.31	0.25	-0.15	-0.04	0.16	-0.06	0.04	0.35	-0.04	0.03	0.08	0.17	0.02	0.10	-0.04	0.01	0.03
Mn	0.25	-0.23	-0.41	-0.15	0.29	0.04	0.38	0.30	-0.35	0.22	-0.17	-0.02	0.05	0.27	-0.14	-0.01	0.36
Mo	0.00	-0.05	0.04	0.24	0.24	0.28	0.22	0.02	-0.23	0.07	0.23	0.22	0.29	0.20	0.27	0.24	0.26
Na	0.18	0.09	-0.10	-0.16	-0.20	-0.28	-0.24	0.10	0.20	-0.06	-0.12	-0.09	-0.15	-0.06	-0.16	-0.13	-0.27
Ni	0.38	-0.20	-0.34	-0.09	0.43	0.09	0.45	0.39	-0.43	0.22	-0.07	0.10	0.08	0.29	-0.08	0.06	0.44
Pb	-0.05	-0.22	0.08	0.44	0.33	0.52	0.43	-0.06	-0.38	0.16	0.38	0.30	0.53	0.34	0.47	0.42	0.41
S	0.17	0.21	0.01	0.69	0.51	0.62	0.33	0.20	-0.28	0.02	0.74	0.70	0.86	0.61	0.73	0.69	0.37
Sb	-0.01	-0.10	0.04	0.26	0.17	0.23	0.23	0.09	-0.16	0.09	0.24	0.20	0.29	0.18	0.26	0.23	0.18
Tl	-0.12	-0.17	0.11	0.31	0.26	0.46	0.37	-0.11	-0.33	0.05	0.26	0.19	0.35	0.25	0.34	0.32	0.38
U	0.08	-0.11	-0.06	0.04	0.12	0.05	-0.01	0.06	-0.03	-0.04	0.02	0.10	0.06	0.14	0.03	0.10	0.04
V	0.10	-0.24	-0.29	0.11	0.34	0.37	0.51	0.12	-0.45	0.14	0.07	0.20	0.30	0.46	0.13	0.29	0.53
Zn	0.18	-0.20	-0.28	0.20	0.44	0.30	0.49	0.25	-0.50	0.26	0.16	0.21	0.40	0.44	0.21	0.27	0.50

6.2 Analisi fattoriale

Con i quattro fattori rappresentati si spiega il 43 % della varianza. Per l'analisi sono stati considerati complessivamente dieci fattori che insieme spiegano il 76 % della varianza totale. I singoli carichi fattoriali (loading) delle variabili sono rappresentati nella figura 104. Un approccio interpretativo dell'analisi fattoriale consiste nel raggruppare variabili con carichi fattoriali simili. La maggior parte degli elementi forma un gruppo con carichi elevati al fattore 1, dove sono ravvicinati in particolare cobalto e nichel. Così come per le correlazioni, ciò potrebbe indicare l'origine geogenica dei due elementi.

Oltre alla correlazione e all'analisi fattoriale, anche il confronto tra i gruppi litologici-petrografici semplificati suggerisce l'esistenza di un nesso stretto, probabilmente di natura geogenica, tra le concentrazioni di cobalto e nichel (v. capitolo sui singoli elementi). Insieme al cromo, entrambi gli elementi presentano concentrazioni molto elevate nella classe delle rocce basiche, in linea con le descrizioni di Tuchschnid (1995) secondo cui le concentrazioni di elementi sono particolarmente collegate ai tenori di ferro e magnesio delle diverse litofacies. I due elementi mostrano concentrazioni elevate anche nel gruppo delle rocce basiche, tuttavia le differenze non sono significative poiché solo cinque siti rientrano in questa classe. Anche Ma & Hooda (2010) riferiscono che i tenori geogenicamente elevati di cromo, cobalto e nichel nei suoli possono essere spiegati con la presenza di rocce madri mafiche e ultramafiche; sono ipotizzabili elevate concentrazioni di cromo e nichel in particolare nel materiale parentale contenente serpentinite. Altri elementi, tra cui cromo, rame, ferro, alluminio, zinco, manganese e magnesio, rientrano in un intervallo simile. Si presume dunque che il fattore 1 possa rappresentare la mineralogia e/o i processi di assorbimento su ossidi di ferro.

Anche il cadmio e il piombo sono molto vicini sui fattori 1 e 2 e pure il tenore di argilla presenta carichi simili, il che potrebbe indicare come fonte processi di assorbimento su minerali argillosi e/o rocce argillose.

A differenza di altri elementi, lo zolfo rientra in un intervallo simile all'azoto totale e al carbonio organico totale, che servono come approssimazione per la sostanza organica. Le concentrazioni di mercurio mostrano carichi simili a quelli delle precipitazioni.

Sui fattori 3 e 4 si riconoscono chiaramente il gruppo del calcio e del carbonato di calcio con il valore del pH e un secondo gruppo composto dei parametri per l'approssimazione della deposizione atmosferica. Le deposizioni atmosferiche di cadmio, piombo e mercurio sono raggruppate nel fattore 6 (non rappresentato), ma nessun elemento appare in questo gruppo.

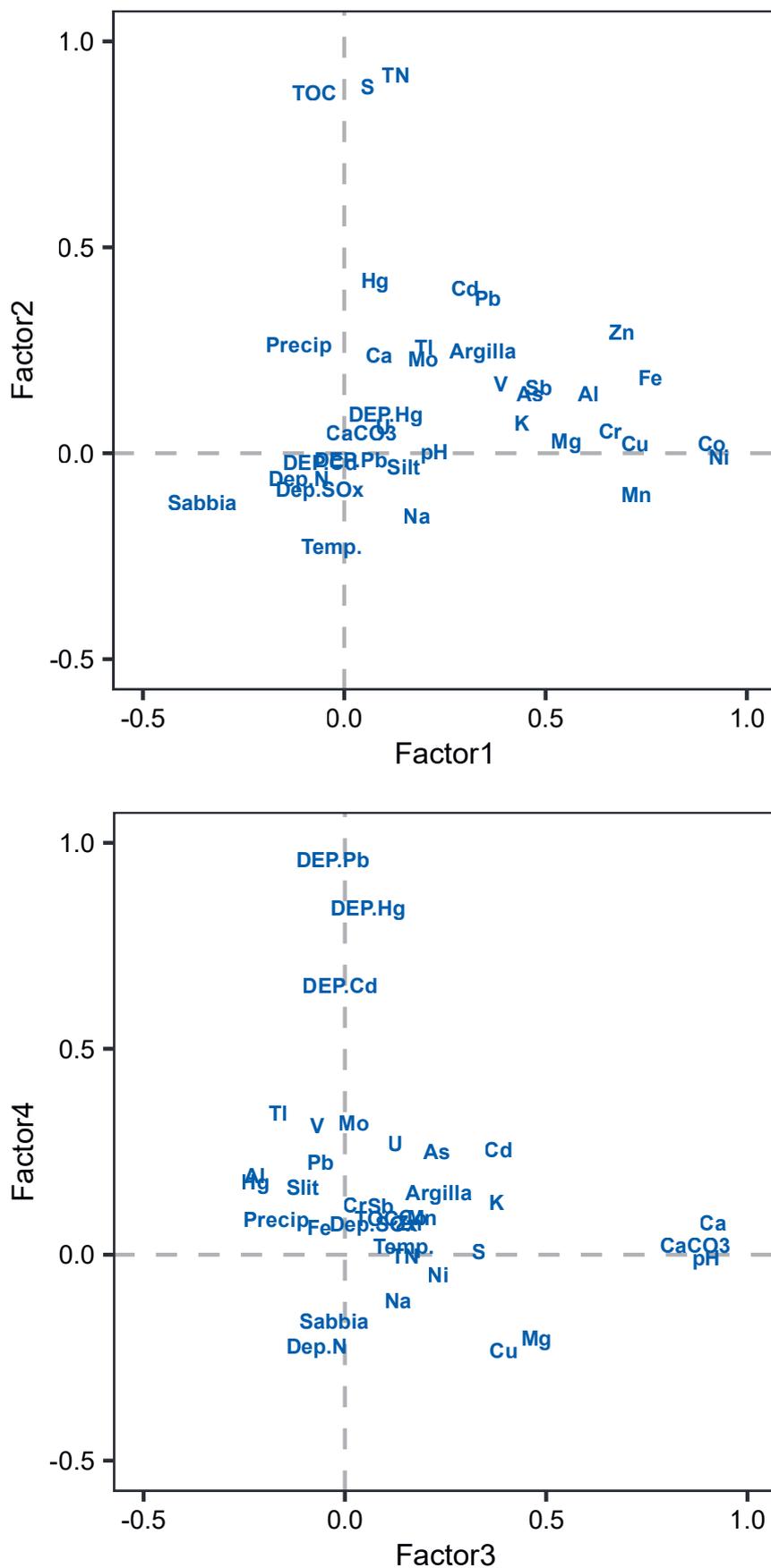


Figura 104 | Analisi fattoriale di massima verosimiglianza delle concentrazioni di elementi e parametri pedologici e ambientali selezionati (Dep. = deposizione atmosferica, Temp = temperatura, PR = precipitazioni, cap. 2.4). Per l'analisi sono stati utilizzati i valori mediani dei siti MBD e NABO. Sono rappresentati i carichi delle singole variabili per ogni fattore (rotazione Varimax). Scala robusta basata sul determinante minimo di covarianza. Con il fattore 1 è spiegato il 16% della varianza, con il fattore 2 un ulteriore 9.5%, con il fattore 3 il 9.1% e con il fattore 4 l'8.8%.

7 Conclusioni

In quanto bioreattore della litosfera, il soprassuolo riveste un'enorme importanza per l'assorbimento dei nutrienti da parte delle piante e degli organismi del suolo e come filtro per gli inquinanti accumulati. Con l'Atlante geochimico dei suoli è stata creata per la prima volta una dettagliata base di dati a livello nazionale su 20 elementi essenziali e/o potenzialmente nocivi nel soprassuolo. L'Atlante offre una panoramica unica della distribuzione e dei tenori totali degli elementi e rappresenta quindi un importante strumento per l'attuazione della protezione del suolo a livello nazionale. Questa base di dati consente di circoscrivere le aree per le quali appaiono opportune ulteriori analisi per valutare il rischio di potenziali effetti negativi dovuti a tenori elevati o troppo bassi degli elementi sulla salute di piante, animali ed esseri umani e adattare di conseguenza la gestione delle risorse.

Le concentrazioni degli elementi misurate in Svizzera si collocano nei tipici intervalli di concentrazione dei suoli europei, ma a livello regionale emergono differenze, con tenori di elementi significativamente elevati nell'arco giurassiano e nelle Alpi centro-orientali. Le concentrazioni di elementi potenzialmente tossici, in particolare arsenico, cadmio, cromo, rame, nichel e vanadio, sono elevate in alcuni siti e superano i valori di tolleranza. Tuttavia, queste aree con possibile presenza di sostanze inquinanti sono per lo più limitate a hotspot microterritoriali. Nella maggior parte dei siti esaminati le concentrazioni misurate rientrano in un intervallo che può essere classificato come ampiamente sicuro. A differenza degli hotspot, il soprassuolo dell'Altopiano presenta tenori degli elementi da medi a bassi, in particolare di quelli considerati come essenziali, tra cui lo zolfo. Queste aree sono importanti per la produzione agricola, pertanto sono necessarie ulteriori indagini per garantire un approvvigionamento sufficiente in elementi essenziali.

La distribuzione regionale delle concentrazioni di elementi è visualizzata nelle mappe interpolate, con attenzione particolare sugli hotspot o le aree con basse concentrazioni. Basandosi su queste mappe sarà possibile delimitare le aree da sottoporre a ulteriori indagini per valutare la tossicità o i potenziali deficit. Le mappe interpolate non consentono tuttavia di derivare valori di concentrazione sul punto esatto o sulle singole parcelle. Servono piuttosto a visualizzare la distribuzione regionale dei tenori degli elementi nel soprassuolo e a identificare le regioni con possibili hotspot (o potenziali deficit di nutrienti).

L'analisi multivariata dei dati mostra che per alcuni elementi esistono correlazioni tra le concentrazioni e i possibili materiali parentali, che si differenziano da una regione all'altra. Oltre a queste fonti, per l'immobilizzazione e, quindi, l'accumulo di elementi nel soprassuolo sono tuttavia rilevanti anche i processi pedologici tra cui l'assorbimento su minerali argillosi e sugli ossidi di ferro, i processi di precipitazione e l'incorporazione nella sostanza organica.

8 Prospettive

Le mappe dell'Atlante geochimico dei suoli rappresentano gli attuali valori di background dei tenori degli elementi nel soprassuolo nel periodo del campionamento, inclusi gli apporti diffusi attraverso l'agricoltura, l'atmosfera ecc. Le fonti puntuali antropogeniche sono state per quanto possibile escluse sulla scorta dei dati disponibili. Per poter effettuare una differenziazione più approfondita tra fonti geogeniche e antropogeniche, sarebbe stato necessario campionare lo strato inferiore del suolo e svolgere ulteriori analisi chimiche (p. es. analisi isotopiche). Oltre alle diverse fonti, i processi pedologici sono rilevanti per l'accumulo di elementi nel soprassuolo. Queste fonti e i processi presentano una dinamica temporale che si riflette nei risultati del monitoraggio a lungo termine dell'Osservatorio nazionale dei suoli (NABO). Per individuare possibili variazioni delle concentrazioni degli elementi e poterne valutare la dinamica, sarebbe opportuno procedere a un nuovo campionamento dei siti del programma MBD, che consentirebbe, per esempio, di rilevare l'evoluzione su scala nazionale delle concentrazioni di zolfo dovuta a una riduzione della deposizione atmosferica e/o alla degradazione della sostanza organica del suolo. Quest'ultima compromette importanti funzioni del suolo, tra cui la filtrazione delle sostanze nocive, provocando così una mobilitazione di elementi potenzialmente tossici.

L'Atlante geochimico dei suoli raffigura i tenori totali degli elementi analizzati nel soprassuolo. Tuttavia, per determinare il rischio effettivo non è rilevante unicamente il tenore totale di un elemento, ma anche la sua biodisponibilità. Per poterla valutare sono necessarie ulteriori indagini nelle aree interessate, tra cui la modellizzazione della biodisponibilità (Smolders *et al.*, 2009) in combinazione con l'analisi delle specie di elementi presenti nel suolo (legami organici, legami inorganici, stato di ossidazione) e con metodi di estrazione selettiva. Occorre inoltre considerare l'uso del suolo, per esempio i valori di tolleranza per i parchi giochi devono essere inferiori ai valori di tolleranza per le aree agricole a causa della possibile assunzione diretta di terra. Questo tipo di analisi e di informazioni è necessario per elaborare una stima dettagliata del rischio.

Un modello di distribuzione spaziale con tenori relativamente elevati di elementi nell'arco giurassiano e nelle Alpi centro-orientali e concentrazioni ridotte nell'Altopiano risulta anche per altri elementi che sono stati misurati nei campioni MBD, ma non rientrano nell'Atlante geochimico dei suoli, quindi non sono stati oggetto di approfondimento. Anche il selenio, che è un elemento essenziale, presenta concentrazioni particolarmente basse nelle aree coltivate dell'Altopiano, così come lo zolfo. Per il selenio e altri elementi, per esempio bario, berillio, gallio e zirconio, sono stati definiti valori di tolleranza, di guardia e d'intervento in digestioni di acqua regia a causa della loro potenziale tossicità (Eikmann & Kloke, 1993; Herklotz *et al.*, 1996). Soprattutto il berillio, il gallio e lo zirconio, con concentrazioni elevate nell'arco giurassiano, sembrano avere un modello di distribuzione simile a quello del cromo, del cadmio e del tallio. Un altro elemento interessante, non ancora studiato nell'ambito dell'Atlante geochimico dei suoli, è il litio, una materia prima critica importante su scala globale per il suo impiego nelle batterie (FGS, 2023a). Insieme a berillio, gallio, germanio, indio e tallio nonché ai lantanidi (p. es. il cerio), il litio è uno degli elementi critici «high-tech» (HTCE) il cui uso e, quindi, le potenziali emissioni nell'ambiente sono in aumento, ma scarseggiano tuttora le informazioni disponibili sulla sua ecotossicità e sui valori di fondo nei suoli (Reimann *et al.*, 2018). La valutazione dettagliata fornirebbe importanti informazioni aggiuntive sullo stato attuale degli elementi potenzialmente critici presenti nel soprassuolo svizzero.

9 Ringraziamenti

Gli autori ringraziano le seguenti persone e istituzioni per il loro prezioso supporto:

- misurazioni di verifica dello zolfo: Micha Vontobel e Dr. Diane Bürge (Analisi del suolo e degli elementi, Agroscope); Dr. Julie Tolu, Caroline Stengel e Björn Studer (gruppo Geochimica ambientale inorganica, Eawag e ETH Zurigo);
- misurazioni di verifica del mercurio: Dr. Sylvain Bouchet e Kurt Barmettler (gruppo Chimica del suolo, ETH Zurigo);
- campionamento e base di dati: collaboratori del programma Monitoraggio della biodiversità in Svizzera (MBD) per l'indicatore Z9 2011–2015, Dr. Tobias Roth (Hintermann & Weber AG), Ramon Zimmermann e il team NABO (Agroscope); Lucija Stanisic, Dr. Juliet Blum, Prof. Dr. Moritz Bigalke, Sabnam Mahat e Prof. Dr. Adrien Mestrot (Istituto geografico, Università di Berna), Dr. Reto Meier (NABEL, UFAM), Peter Hayoz (swisstopo);
- analisi multivariata dei dati: Dr. Andrea Stenke e David Haaf (gruppo Geochimica ambientale inorganica, Eawag e ETH Zurigo);
- colorazione, pre-valutazione dei parametri pedologici: Vincent Marmier;
- gruppo specialistico di accompagnamento e avvio delle indagini: gruppo di lavoro «Arbeitsgruppe Interventionswerte und Risikobeurteilung AGIR» con i servizi cantonali di protezione del suolo e Ufficio federale dell'ambiente (UFAM), divisione Suolo e biotecnologia;
- feedback specialistico: Dr. Madlene Nussbaum (dipartimento di agronomia, Scuola superiore di scienze agrarie, forestali e alimentari, HAFL) e Dr. Felix Stumpf (Centro di Competenza Suolo, HAFL).

10 Contributi degli autori

Jolanda E. Reusser

- Dati dell'Atlante geochimico dei suoli: garanzia della qualità delle analisi di laboratorio, validazione, valutazione, interpretazione, creazione e visualizzazione delle mappe
- Rapporto: redazione del progetto di rapporto, verifica ed editing
- Direzione scientifica del progetto e amministrazione del progetto

Maja B. Siegenthaler

- Dati delle misurazioni di verifica dello zolfo: rilevamento dei dati con analisi di laboratorio, garanzia della qualità delle analisi di laboratorio, validazione e valutazione
- Rapporto: redazione del capitolo delle misurazioni di verifica dello zolfo, verifica ed editing con un sostanziale contributo ai capitoli relativi alle conclusioni e alle prospettive

Lenny H. E. Winkel

- Concettualizzazione
- Supporto con un sostanziale contributo alla valutazione e all'interpretazione dei dati
- Rapporto: verifica ed editing
- Supporto alla direzione scientifica del progetto

Daniel Wächter

- Dati dei programmi MBD e NABO: supporto per il campionamento e le analisi di laboratorio, prima garanzia della qualità delle analisi di laboratorio, creazione della gestione dei dati con relativa selezione, pre-valutazione dei dati, visualizzazione delle mappe
- Rapporto: verifica ed editing

Ruben Kretzschmar

- Concettualizzazione
- Supporto
- Rapporto: verifica ed editing

Reto G. Meuli

- Concettualizzazione
- Supervisione
- Rapporto: verifica ed editing
- Direzione generale del progetto

Elenco delle abbreviazioni

As	Arsenico
Ca	Calcio
Cd	Cadmio
Co	Cobalto
Cr	Cromo
CSIn	Catasto dei siti inquinati
Cu	Rame
CV	Coefficiente di variazione
Fe	Ferro
GEMAS	Atlante geochimico dei suoli europei
Hg	Mercurio
ICP-MS	Spettrometria di massa a plasma induttivamente accoppiato
LOD	Limite di rilevabilità
MBD	Monitoraggio della biodiversità in Svizzera
MBD-Z9	Indicatore Z9 «Diversità delle specie negli habitat» della rete di monitoraggio della biodiversità in Svizzera
Mg	Magnesio
Mn	Manganese
Mo	Molibdeno
Na	Sodio
NABO	Osservatorio nazionale dei suoli
NABODAT	Sistema nazionale di informazione pedologica
Ni	Nichel
O suolo	Ordinanza contro il deterioramento del suolo
Pb	Piombo
R ²	Coefficiente di correlazione per ranghi secondo Spearman
S	Zolfo
Sb	Antimonio
swisstopo	Ufficio federale di topografia
TC	Carbonio totale
TIF	Tukey Inner Fence
Tl	Tallio
TN	Azoto totale
TOC	Carbonio organico totale
U	Uranio
UB	Università di Berna
UFAM	Ufficio federale dell'ambiente
V	Vanadio
Valore p	Livello di significatività
XRF	Spettrometria di fluorescenza a raggi X
Zn	Zinco

Bibliografia

- AGIR, 2020. *Scheda informativa «Bodenbelastungen entlang von Strassen»*. Gruppo di lavoro «Arbeitsgruppe Interventionsswerte und Risikobeurteilung AGIR», Conferenza dei capi dei servizi per la protezione dell'ambiente della Svizzera (CCA), Berna.
- Agroscope, 2020a. KOF: Détermination de la granulométrie de la terre fine Méthodes de références suisses de la Station de recherche fédérale Agroscope, Zurigo-Reckemholz. <https://ira.agroscope.ch/fr-CH/publication/45990>.
- Agroscope, 2020b. CaCO₃: Détermination du taux de calcaire total du sol (CaCO₃). Méthodes de références suisses de la Station de recherche fédérale Agroscope, Zurigo-Reckemholz. Versione 3.1. <https://ira.agroscope.ch/fr-CH/publication/45887>.
- Agroscope, 2020c. KAK: Détermination de la capacité potentielle d'échange cationique et de la saturation en bases. Méthodes de références suisses de la Station de recherche fédérale Agroscope, Zurigo-Reckemholz. Versione 2.0. <https://ira.agroscope.ch/fr-CH/publication/46182>.
- Agroscope, 2020d. KAK-Ex: Extraction des cations potentiellement échangeables avec le chlorure de baryum, pH 8.1. Méthodes de références suisses de la Station de recherche fédérale Agroscope, Zurigo-Reckemholz. Versione 2.0. <https://ira.agroscope.ch/fr-CH/publication/46183>.
- Agroscope, 2020e. KAK-H: Ions d'hydrogène échangeables pour déterminer la capacité potentielle d'échange cationique. Méthodes de références suisses de la Station de recherche fédérale Agroscope, Zurigo-Reckemholz. Versione 2.0. <https://ira.agroscope.ch/fr-CH/publication/46184>.
- Amelung W., Blume H.-P., Fleige H., Horn R., Kandeler E., Kögel-Knabner I., Kretschmar R., Stahr K., Wilke B.-M., 2018a. *Anorganische Komponenten der Böden – Minerale und Gesteine*. In: W. Amelung et al. (ed.), Scheffer/Schachtschabel Lehrbuch der Bodenkunde. Springer Berlin Heidelberg, pp. 11–62.
- Amelung W., Blume H.-P., Fleige H., Horn R., Kandeler E., Kögel-Knabner I., Kretschmar R., Stahr K., Wilke B.-M., 2018b. *Böden als Pflanzenstandorte*. In: W. Amelung et al. (ed.), Scheffer/Schachtschabel Lehrbuch der Bodenkunde. Springer Berlin Heidelberg, pp. 491–581.
- Amelung W., Blume H.-P., Fleige H., Horn R., Kandeler E., Kögel-Knabner I., Kretschmar R., Stahr K., Wilke B.-M., 2018c. *Chemische Eigenschaften und Prozesse*. In: W. Amelung et al. (ed.), Scheffer/Schachtschabel Lehrbuch der Bodenkunde. Springer Berlin Heidelberg, pp. 151–211.
- Amelung W., Blume H.-P., Fleige H., Horn R., Kandeler E., Kögel-Knabner I., Kretschmar R., Stahr K., Wilke B.-M., 2018d. *Gefährdung der Bodenfunktionen*. In: W. Amelung et al. (ed.), Scheffer/Schachtschabel Lehrbuch der Bodenkunde. Springer Berlin Heidelberg, pp. 583–686.
- Arai Y., 2010. *Arsenic and Antimony*. In: P.S. Hooda (ed.), Trace Elements in Soils. Wiley, Chichester, pp. 381–407.
- AUE, Schmutz D., 2016. *Scheda informativa: Arsen und Thallium in Landwirtschafts- und Waldböden im Gebiet Erzmatt bei Buus und Umgebung*. Amt für Umweltschutz und Energie (AUE), Bau- und Umweltschutzdirektion, Cantone di Basilea Campagna, Liestal. <https://www.baselland.ch/politik-und-behorden/direktionen/bau-und-umweltschutzdirektion/umweltschutz-energie/boden/publikationen/>.
- Bader H.P., Scheidegger R., Wittmer D., Lichtensteiger T., 2011. *Copper flows in buildings, infrastructure and mobiles: a dynamic model and its application to Switzerland*. Clean Technologies and Environmental Policy 13(1), pp. 87–101.
- Benjamini Y., Hochberg Y., 1995. *Controlling the false discovery rate: a practical and powerful approach to multiple testing*. Journal of the Royal Statistical Society Series B 57, 289–300. doi:10.1111/j.2517-6161.1995.tb02031.
- Bhupinderpal S., Hedley M.J., Saggar S., Francis G.S., 2004. *Chemical fractionation to characterize changes in sulphur and carbon in soil caused by management*. European Journal of Soil Science 55(1), pp. 79–90.
- Bigalke M., Ulrich A., Rehmus A., Keller A., 2017. *Accumulation of cadmium and uranium in arable soils in Switzerland*. Environmental Pollution 221, pp. 85–93.
- Bivand R.S., Pebesma E.J., Gomez-Rubio V., 2013. *Applied spatial data analysis with R*. Use R, volume 10. 2ª edizione. Springer New York, NY.
- Breit G.N., Wanty R.B., 1991. *Vanadium accumulation in carbonaceous rocks: A review of geochemical controls during deposition and diagenesis*. Chemical Geology 91(2), pp. 83–97.
- Brown K.A., 1982. *Sulphur in the environment: A review*. Environmental Pollution Series B, Chemical and Physical 3(1), pp. 47–80.
- Chaney R.L., 2010. *Cadmium and Zinc*. In: P.S. Hooda (ed.), Trace Elements in Soils. Wiley, Chichester, pp. 409–439.
- Christie T., Brathwaite B., 2011. *Mineral Commodity Report 2 – Antimony*. Institute of Geological and Nuclear Services Ltd.
- Clifford M.J., Hilson G.M., Hodson M.E., 2010. *Tin and Mercury*. In: P.S. Hooda (ed.), Trace Elements in Soils. Wiley, Chichester, pp. 497–513.
- Coyte R.M., Vengosh A., 2020. *Factors Controlling the Risks of Co-occurrence of the Redox-Sensitive Elements of Arsenic, Chromium, Vanadium, and Uranium in Groundwater from the Eastern United States*. Environmental Science & Technology 54(7), pp. 4367–4375.
- Cressie N., 1993. *Statistics for Spatial Data*. Wiley Series in Probability and Statistics. 2ª edizione, John Wiley & Sons, Incorporated, New York.
- De Smith M.J., Goodchild M.F., Longley P.A., 2018. *Geospatial analysis: a comprehensive guide to principles, techniques and software tools*. 6ª edizione. Drumlins Security, Londra.
- Delarze R., Gonseth Y., Galland P., 2008. *Lebensräume der Schweiz: Ökologie–Gefährdung–Kennarten*. 2ª edizione interamente rivista. Ed. Ott Verlag, Thun.
- Descombes P., Walthert L., Baltensweiler A., Meuli R.G., Karger D.N., Ginzler C., Zurell D., Zimmermann N.E., 2020. *Spatial modelling of ecological indicator values improves predictions of plant distributions in complex landscapes*. Ecography 43(10), pp. 1448–1463.
- Drack W., 1968. *Ur- und frühgeschichtliche Archäologie der Schweiz, 6 volumi*. Edizioni Schweizerische Gesellschaft für Ur- und Frühgeschichte, Basilea.
- Eikmann T., Kloke A., 1993. *Nutzungs- und schutzgutbezogene Orientierungswerte für (Schad-)Stoffe in Böden*. In: D. Rosenkranz, G. Bachmann, W. König, G. Einsele (ed.), Bodenschutz, ergänzbares Handbuch. E. Schmidt Verlag, Berlino.
- Eriksen J., 2009. *Chapter 2: Soil Sulfur Cycling in Temperate Agricultural Systems*. In: D.L. Sparks (ed.), Advances in Agronomy. Elsevier Academic Press, Amsterdam, pp. 55–89.
- Evans L.J., Barabash S.J., 2010. *Molybdenum, Silver, Thallium and Vanadium*. In: P.S. Hooda (ed.), Trace Elements in Soils. Wiley, Chichester, pp. 515–549.

- FGS, 2023a. *Lithium in Schweizer Tiefengewässer*. Gruppo Georisorse svizzere (FGS), ETH Zurigo. <https://georessourcen.ethz.ch/lithium-aus-schweizer-tiefenwaessern/>.
- FGS, 2023b. *Rohstoffinformationssystem Schweiz (RIS)*. Gruppo Georisorse svizzere, ETH Zurigo. <https://map.georessourcen.ethz.ch/>.
- Fitzgerald W.F., Lamborg C.H., Hammerschmidt C.R., 2007. *Marine Biogeochemical Cycling of Mercury*. Chemical Reviews 107(2), 641–662.
- Fluck E., Heumann K.G., 2017. *Periodensystem der Elemente*. Wiley-VCH, Weinheim, 6ª edizione, 2 pp.
- Gilli R.S., Karlen C., Weber M., Rüegg J., Barmettler K., Biester H., Boivin P., Kretzschmar R., 2018. *Speciation and Mobility of Mercury in Soils Contaminated by Legacy Emissions from a Chemical Factory in the Rhône Valley in Canton of Valais, Switzerland*. Soil Systems 2(3), 44. <https://doi.org/10.3390/soilsystems2030044>.
- Gilliéron F., 1988. *Zur Geologie der Uranmineralisation in den Schweizer Alpen*. Beiträge zur Geologie der Schweiz, Geotechnische Serie, Lieferung 77, Gruppo Georisorse svizzere, ETH Zurigo. 60 pp. <https://georessourcen.ethz.ch/publikationen/beitraege-zur-geologie-der-schweiz-geotechnische-serie/>.
- Goldschmidt V.M., Muir A., 1954. *Geochemistry*. The international series of monographs on physics. Clarendon Press, Oxford.
- Gonnelli C., Renella G., 2013. *Chromium and Nickel*. In: B.J. Alloway (ed.), *Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability*. Springer Netherlands, Dordrecht. pp. 313–333.
- Graeser S., 1967. *Ein Vorkommen von Lorandit (TlAs₂) in der Schweiz*. Contributions to Mineralogy and Petrology 16(1), pp. 45–50.
- Gräler B., Pebesma E.J., Heuvelink G., 2016. *Spatio-Temporal Interpolation using gstat*. The R Journal 8(1), 204–218.
- Graves S., Piepho H.-P., Selzer L., Dorai-Jai S., 2019. *multcompView: Visualizations of Paired Comparisons*. R Package Version 0.1-8.
- Gross T., Keller A., Müller M., Gubler A., 2021. *Stoffbilanzen für Parzellen der Nationalen Bodenbeobachtung: Nährstoffe und Schwermetalle 1985–2017*. Agroscope Science 123, 1–99. <https://doi.org/10.34776/as123g>.
- Gubler A., Gross T., Hug A.-S., Moll-Mielewicz J., Müller M., Rehbein, K., Schwab P., Wächter D., Zimmermann R., Meuli R.G., 2022. *Die Nationale Bodenbeobachtung 2021*. Agroscope Science 128, 1–66. <https://doi.org/10.34776/as128g>.
- Gubler A., Schwab P., Wächter D., Meuli R.G., Keller A., 2015. *Ergebnisse der Nationalen Bodenbeobachtung (NABO) 1985–2009: Zustand und Veränderungen der anorganischen Schadstoffe und Bodenbegleitparameter*. Ufficio federale dell'ambiente (UFAM), Berna, Stato dell'ambiente n. 1507: 1–81.
- Gubler A., Wächter D., Schwab P., 2018. *Homogenisierung von Bodenkohlenstoff-Daten: Harmonisierung der Resultate aus Nassoxydation (FAL-Methode) und Trockenveraschung*. Agroscope Science 62, 1–9. <https://ira.agroscope.ch/de-CH/publication/37689>.
- Guillaume T., Makowski D., Libohova Z., Elfouki S., Fontana M., Leifeld J., Bragazza L., Sinaj S., 2022. *Carbon storage in agricultural topsoils and subsoils is promoted by including temporary grasslands into the crop rotation*. Geoderma 422, 115937.
- Gulley A.L., 2022. *One hundred years of cobalt production in the Democratic Republic of the Congo*. Resources Policy 79, 103007.
- He Z.L., Shentu J., Yang X.E., 2010. *Manganese and Selenium*. In: P.S. Hooda (ed.), *Trace Elements in Soils*. Wiley, Chichester, pp. 481–495.
- Hengl T., 2009. *A Practical Guide to Geostatistical Mapping*. EUR 22904 EN Scientific and Technical Research. 2ª ed. Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg.
- Herklotz K., Coldewey W.G., Hoffmann K., Rump H.H., Wagner H., Kloke A., Lühr H.P., Eikmann T., 1996. *Erfassen und Bewerten*. In: H. Neumaier, H.H. Weber (ed.), *Altlasten: Erkennen, Bewerten, Sanieren*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 42–218.
- Hooda P.S., 2010. *Introduction*. In: P.S. Hooda (S.), *Trace Elements in Soils*. Wiley, Chichester, pp. 1–8.
- Hough R.L., 2010. *Copper and Lead*. In: P.S. Hooda (ed.), *Trace Elements in Soils*. Wiley, Chichester, pp. 441–460.
- Imseng M., Wiggenshauser M., Keller A., Müller M., Rehkämper M., Murphy K., Kreissig K., Frossard E., Wilcke W., Bigalke M., 2018. *Fate of Cd in Agricultural Soils: A Stable Isotope Approach to Anthropogenic Impact, Soil Formation, and Soil-Plant Cycling*. Environmental Science & Technology 52(4), pp. 1919–1928.
- Jacquat O., Voegelin A., Kretzschmar R., 2009. *Soil properties controlling Zn speciation and fractionation in contaminated soils*. Geochimica et Cosmochimica Acta 73(18), 5256–5272.
- Jacquat, O., Rambeau, C., Voegelin, A., Efimenko N., Villard A., Föllmi K. B., Kretzschmar R., 2011. *Origin of high Zn contents in Jurassic limestone of the Jura mountain range and the Burgundy: evidence from Zn speciation and distribution*. Swiss Journal of Geosciences 104(3), 409–424.
- Jarva J., Tarvainen T., Reinikainen J., Eklund M., 2010. *TAPIR — Finnish national geochemical baseline database*. Science of The Total Environment 408(20), 4385–4395.
- Jiskra M., Sonke J.E., Obrist D., Bieser J., Ebinghaus R., Myhre C.L., Pfaffhuber K.A., Wängberg I., Kyllönen K., Worthy D., Martin L.G., Labuschagne C., Mkololo T., Ramonet M., Magand O., Dommergue A., 2018. *A vegetation control on seasonal variations in global atmospheric mercury concentrations*. Nature Geoscience 11(4), 244–250.
- Johnson C.A., Moench H., Wersin P., Kugler P., Wenger C., 2005. *Solubility of Antimony and Other Elements in Samples Taken from Shooting Ranges*. Journal of Environmental Quality 34(1), 248–254.
- Johnston W.R., Proctor J., 1981. *Growth of Serpentine and Non-Serpentine Races of Festuca Rubra in Solutions Simulating the Chemical Conditions in a Toxic Serpentine Soil*. Journal of Ecology 69(3), 855–869.
- Jost B., SGTK, GEO Partner AG, 2014. *Urban Mining: AWEL Factsheet Antimon*. Schweizerische Geotechnische Kommission SGTK, ETH Zurigo, GEO Partner AG; Amt für Abfall, Wasser, Energie und Luft (AWEL), Direzione delle costruzioni del Cantone di Zurigo, <https://georessourcen.ethz.ch/publikationen/faktenblaetter>.
- Kabata-Pendias A., 2011. *Trace elements in soils and plants*. 4ª edizione. CRC Press, Boca Raton, FL.
- Kaiser H.F., 1958. *The varimax criterion for analytic rotation in factor analysis*. Psychometrika 23(3), 187–200.
- Keller A., Schulin R., 2003. *Modelling regional-scale mass balances of phosphorus, cadmium and zinc fluxes on arable and dairy farms*. European Journal of Agronomy 20(1), 181–198.
- Khan M., Castro-Guerrero N., Mendoza-Cozatl D., 2014. *Moving toward a precise nutrition: preferential loading of seeds with essential nutrients over non-essential toxic elements*. Frontiers in Plant Science 5. <https://doi.org/10.3389/fpls.2014.00051>.

- Krachler M., Mohl C., Emons H., Shotyk W., 2003. *Atmospheric Deposition of V, Cr, and Ni since the Late Glacial: Effects of Climatic Cycles, Human Impacts, and Comparison with Crustal Abundances*. Environmental Science & Technology 37(12), 2658–2667.
- Kündig R., Mumenthaler T., Eckardt P., Keusen H.R., Schindler C., Hofmann F., Vogler F., Guntli P., 1997. *Die mineralischen Rohstoffe der Schweiz*. Commission Suisse de Géotechnique.
- Lado L.R., Hengl T., Reuter H.I., 2008. *Heavy metals in European soils: A geostatistical analysis of the FOREGS Geochemical database*. Geoderma 148(2), 189–199.
- Laurent A.G., 1963. *The Lognormal Distribution and the Translation Method: Description and Estimation Problems*. Journal of the American Statistical Association 58(301), 231–235.
- Ma Y., Hooda P.S., 2010. *Chromium, Nickel and Cobalt*. In: John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, S. 461–479.
- Mächler M., Rousseeuw P., Croux C., Todorov V., Ruckstuhl A., Salibian-Barrera M., Verbeke T., Koller M., Conceicao E., Anna di Palma M., 2016. *robustbase: Basic Robust Statistics. R package version 0.92-7*.
- MacKenzie A.B., 2000. *Environmental radioactivity: experience from the 20th century — trends and issues for the 21st century*. Science of The Total Environment 249(1), 313–329.
- MacSween K., Edwards G.C., Howard D.A., 2020. *Up-scaling mercury emissions from terrestrial surfaces as a response to sustained temperature increase*. Atmospheric Environment 223, 117190.
- Mailänder R.A., Hämmann M., 2005. *Handbuch – Gefährdungsabschätzung und Massnahmen bei schadstoffbelasteten Böden – Gefährdungsabschätzung Boden*. Ufficio federale dell'ambiente, delle foreste e del paesaggio (UFAPF), Berna, Pratica ambientale: 104 pagine.
- Malone B.P., Minasny B., McBratney A.B., 2017. *Using R for Digital Soil Mapping*. Progress in Soil Science. 1^a edizione. Ed. Springer International Publishing, Cham, Svizzera.
- Mathys R., Dittmar J., Johnson C.A., 2007. *Antimony in Switzerland: A substance flow analysis*. Ufficio federale dell'ambiente (UFAM), Berna, Environmental studies 0724: 149 pagine.
- Matschullat J., Ottenstein R., Reimann C., 2000. *Geochemical background – can we calculate it?* Environmental Geology 39(9), 990–1000.
- Matschullat J. et al., 2018. *GEMAS: CNS concentrations and C/N ratios in European agricultural soil*. Science of The Total Environment 627, 975–984.
- Meissner N., 2012. *La minéralogie de l'uranium dans le massif des Aiguilles Rouges (Alpes occidentales)*. Matériaux pour la Géologie de la Suisse, Série Géotechnique 96, 183.
- Meuli R.G., Wächter D., Schwab P., Kohli L., Zimmermann R., 2017. *Connecting biodiversity monitoring with soil inventory data – a Swiss case study*. BGS Bulletin 38, 65–69.
- Mikutta C., Langner P., Bargar J.R., Kretzschmar R., 2016. *Tetra- and Hexavalent Uranium Forms Bidentate-Mononuclear Complexes with Particulate Organic Matter in a Naturally Uranium-Enriched Peatland*. Environmental Science & Technology 50(19), 10465–10475.
- Mukherjee B., Patra B., Mahapatra S., Banerjee P., Tiwari A., Chatterjee M., 2004. *Vanadium—an element of atypical biological significance*. Toxicology Letters 150(2), 135–143.
- NEROS, 2019. *Geogene Belastungen in Gesteinseinheiten der Schweiz. Übersicht, Charakterisierung, Handlungspotenzial*. Rete Risorse Minerarie Svizzera (NEROS); Ufficio federale dell'ambiente (UFAM), Berna.
- Nicholson F.A., Smith S.R., Alloway B.J., Carlton-Smith C., Chambers B.J., 2003. *An inventory of heavy metals inputs to agricultural soils in England and Wales*. Science of The Total Environment 311(1), 205–219.
- Nziguheba G., Smolders E., 2008. *Inputs of trace elements in agricultural soils via phosphate fertilizers in European countries*. Science of The Total Environment 390(1), 53–57.
- Pacyna E.G., Pacyna J.M., Steenhuisen F., Wilson S., 2006. *Global anthropogenic mercury emission inventory for 2000*. Atmospheric Environment 40(22), 4048–4063.
- Pebesma E.J., 2004. *Multivariable geostatistics in S: the gstat package*. Computers & Geosciences 30(7), 683–691.
- Pebesma E.J., Bivand R.S., 2005. *Classes and methods for spatial data in R*. R news 5(2), 9–13.
- Pfeifer H.-R., Hassouna M., Plata N., 2010. *Arsenic in the different environmental compartments of Switzerland: an updated inventory*. Kristianstad, Svezia.
- Pfirtner U., 2020. *Geologischer Kurzbericht zu den Belastungen mit Thallium und Arsen im Kanton BL*. Cantone di Basilea Campagna, Liestal.
- Pilbeam D.J., Drihem K., 2007. *Vanadium*. In: A.V. Barker, D.J. Pilbeam (ed.), Handbook of plant nutrition. Books in soils, plants, and the environment. CRC Press, Taylor & Francis, Boca Raton, FL.
- Pulford I.D., 2010. *Gold and Uranium*. In: P.S. Hooda (ed.), Trace Elements in Soils. Wiley, Chichester, pp. 551–565.
- Quezada-Hinojosa R.P., Föllmi K.B., Verrecchia E., Adatte T., Matera V., 2015. *Speciation and multivariable analyses of geogenic cadmium in soils at Le Gurnigel, Swiss Jura Mountains*. CATENA 125, 10–32.
- R Core Team, 2022. *R: A language and environment for statistical computing*. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria.
- Rawlins B.G., McGrath S.P., Scheib A.J., Breward N., Cave M., Lister T.R., Ingham M., Gowing C., Carter S., 2012. *The advanced soil geochemical atlas of England and Wales*. British Geological Survey, Nottingham, GB: 227 pp. <http://www.bgs.ac.uk/GBASE/advSoilAtlasEW.html>.
- Reimann C., Birke M., Demetriades A., Filzmoser P., O'Connor P., 2014. *Chemistry of Europe's agricultural soils, Part A: Methodology and Interpretation of the GEMAS Data Set*. Geologisches Jahrbuch. Reihe B, Regionale Geologie Ausland Heft 102–103. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Hannover.
- Reimann C. et al., 2018. *GEMAS: Establishing geochemical background and threshold for 53 chemical elements in European agricultural soil*. Applied Geochemistry 88, 302–318.
- Reimann C., Filzmoser P., Garrett R., Dutter R., 2011. *Statistical data analysis explained: applied environmental statistics with R*. John Wiley & Sons.
- Revelle W., 2022. *psych: Procedures for Psychological, Psychometric, and Personality Research. R Package Version 2.2.5.*, Northwestern University, Evanston, Illinois.
- Rooney C.P., Zhao F.-J., McGrath S.P., 2007. *Phytotoxicity of nickel in a range of European soils: Influence of soil properties, Ni solubility and speciation*. Environmental Pollution 145(2), 596–605.
- RStudio Team, 2022. *RStudio: Integrated Development for R*. RStudio, PBC, Boston, MA.
- Scheinost A.C., Rossberg A., Vantelon D., Xifra I., Kretzschmar R., Leuz A.-K., Funke H., Johnson C.A., 2006. *Quantitative antimony speciation in shooting-range soils by EXAFS spectroscopy*. Geochimica et Cosmochimica Acta 70(13), 3299–3312.

- Schulin R., Johnson A., Frossard E., 2010. *Trace Element-Deficient Soils*. In: P.S. Hooda (ed.), *Trace Elements in Soils*. Wiley, Chichester, pp. 175–197.
- Schwab P., Gubler A., 2016. Methoden zur Bestimmung physikalischer Begleitparameter an Bodenproben. *Agroscopie Science* 40, 1–34. <https://ira.agroscope.ch/de-CH/publication/36112>.
- SGTK, Simoni M., Jost B., 2013. *Factsheet Zink (NEROS)*. Commission Suisse de Géotechnique (SGTK), ETH Zurich; Rete Risorsa Mineraria Svizzera NEROS. <https://georessourcen.ethz.ch/publikationen/faktenblaetter/>.
- Sheppard S.C., Grant C.A., Sheppard M.I., de Jong R., Long J., 2009. *Risk Indicator for Agricultural Inputs of Trace Elements to Canadian Soils*. *Journal of Environmental Quality* 38(3), 919–932.
- Sheppard S.C., Sheppard M.I., Gallerand M.-O., Sanipelli B., 2005. *Derivation of ecotoxicity thresholds for uranium*. *Journal of Environmental Radioactivity* 79(1), 55–83.
- Simoni M., Jost B., SGTK, GEO Partner AG, 2014. *Urban Mining: AWEL Factsheet Kupfer*. Commission Suisse de Géotechnique (SGTK), ETH Zurich, GEO Partner AG; Amt für Abfall, Wasser, Energie und Luft (AWEL), Direzione delle costruzioni del Cantone di Zurigo, <https://georessourcen.ethz.ch/publikationen/faktenblaetter/>.
- Smith D.B., Cannon W.F., Woodruff L.G., Solano F., Ellefsen K.J., 2014. *Geochemical and mineralogical maps for soils of the conterminous United States*. U.S.G. Survey, Reston, VA, Open-File Report: 399. <http://pubs.er.usgs.gov/publication/ofr20141082>.
- Smolders E., Oorts K., Van Sprang P., Schoeters I., Janssen C.R., McGrath S.P., McLaughlin M.J., 2009. *Toxicity of Trace Metals in Soil as Affected by Soil Type and Aging After Contamination: Using Calibrated Bioavailability Models to Set Ecological Soil Standards*. *Environmental Toxicology and Chemistry* 28(8), 1633–1642.
- SSP, 2010. *Classificazione dei suoli della Svizzera*. 3ª edizione. Società Svizzera di Pedologia, Lucerna. https://old.soil.ch/cms/fileadmin/Medien/klass/klass_03_2010_i.pdf.
- Stanisic L., Blum J., Bigalke M., 2021. *Zusammenfassender Bericht über bestehende Studien und Untersuchungen zu geogenen Schadstoffgehalten in Böden und Gesteinen der Schweiz*. Istituto geografico dell'Università di Berna; Ufficio federale dell'ambiente (UFAM). Berna.
- Suess E., Berg M., Bouchet S., Cayo L., Hug S.J., Kaegi R., Voegelin A., Winkel L.H.E., Tessier E., Amouroux D., Buser A.M., 2020. *Mercury loads and fluxes from wastewater: A nationwide survey in Switzerland*. *Water Research* 175, 115708.
- swisstopo, 2022. *GeoCover*. Ufficio federale di topografia swisstopo, Wabern, versione 3.
- Tack F.M.G., 2010. *Trace Elements: General Soil Chemistry, Principles and Processes*. In: P.S. Hooda (ed.), *Trace Elements in Soils*. Wiley, Chichester, pp. 9–37.
- Tamaki S., Frankenberger W.T., 1992. *Environmental Biochemistry of Arsenic*. In: G.W. Ware (ed.), *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology: Continuation of Residue Reviews*. Springer New York, New York, NY, pp. 79–110.
- Tuchschnid M.P., 1995. *Quantifizierung und Regionalisierung von Schwermetall- und Fluorgehalten bodenbildender Gesteine der Schweiz*. Istituto di Mineralogia e Petrografia, ETH Zurich; Ufficio federale dell'ambiente, delle foreste e del paesaggio (UFAP), Berna.
- Tukey J.W., 1977. *Exploratory data analysis*. 2. Reading, MA.
- UFAM (ed.), 2017. *Sols suisses. État et évolution. Stato 2017*. Ufficio federale dell'ambiente, Berna, Stato dell'ambiente n. 1721: 86 pagine.
- UFAM [ed.], 2018. *Deposition von Luftschadstoffen in der Schweiz. Moosanalysen 1990–2015*. Ufficio federale dell'ambiente, Berna, Stato dell'ambiente n. 1818: 134 pagine.
- UFAM (ed.), 2020. *Monitoring et suivi des effets dans le domaine de la biodiversité. Vue d'ensemble des programmes nationaux et de leurs recoupements avec les programmes cantonaux*. Ufficio federale dell'ambiente, Berna, Studi sull'ambiente n. 2005: 57 pagine.
- UFAM (ed.), 2022. *La qualità de l'air en 2021. Résultats du Réseau national d'observation des polluants atmosphériques (NABEL)*. Ufficio federale dell'ambiente, Berna, Stato dell'ambiente n. 2227: 29 pagine.
- Uren N.C., 1992. *Forms, Reactions, and Availability of Nickel in Soils*. In: D.L. Sparks (ed.), *Advances in Agronomy*. Academic Press, pp. 141–203.
- USGS, 2023. *Mineral Commodity Summaries*. U.S. Geological Survey, Reston, VA.
- Venables W.N., Ripley B.D., 2002. *Modern Applied Statistics with S. R package version 7.3-45*. Springer, New York.
- Voegelin A., Pfenninger N., Petrikis J., Majzlan J., Plötze M., Senn A.-C., Mangold S., Steininger R., Göttlicher J., 2015. *Thallium Speciation and Extractability in a Thallium- and Arsenic-Rich Soil Developed from Mineralized Carbonate Rock*. *Environmental Science & Technology* 49(9), 5390–5398.
- Wickham H., 2016. *ggplot2: Elegant Graphics for Data Analysis. R Package Version 3.3.5*. Springer, New York.
- Wiggenhauser M., Bigalke M., Imseng M., Keller A., Rehkämper M., Wilcke W., Frossard E., 2019. *Using isotopes to trace freshly applied cadmium through mineral phosphorus fertilization in soil-fertilizer-plant systems*. *Science of The Total Environment* 648, 779–786.
- Zayed A.M., Terry N., 2003. *Chromium in the environment: factors affecting biological remediation*. *Plant and Soil* 249(1), 139–156.

Allegato

Correlazioni con dati complementari

Tabella 6 | Coefficiente di correlazione per ranghi R2 secondo Spearman delle concentrazioni di elementi misurate e degli ulteriori geodati a livello di siti della serie di dati BDM e NABO. In caso di più campioni singoli è stata utilizzata per la valutazione la mediana per singolo sito. Temp.: temperatura normale 1981–2010; precip.: precipitazioni normali 1981–2010; altitudine, pendenza ed esposizione (esp.) dal modello altimetrico MDT25 (swisstopo); Dep.: dati di deposizione modellizzati di ossidi di zolfo (SOx), azoto (N), cadmio, mercurio e piombo (cap. 2.4).

R ²	Temp.	Precip.	Altit.	Pendenza	Espos.	Dep. SOx	Dep. N	DEP.Pb	DEP.Cd	DEP.Hg
As	0.01	-0.06	-0.02	-0.02	0.03	-0.00	-0.12	0.15	0.14	0.21
Ca	0.24	-0.17	-0.28	-0.14	0.02	0.15	0.10	-0.08	0.10	-0.08
Cd	0.06	0.26	-0.09	-0.03	0.02	0.20	0.10	0.20	0.28	0.17
Co	0.01	-0.04	-0.00	-0.03	0.00	-0.02	-0.11	0.07	-0.00	0.09
Cr	0.30	-0.04	-0.32	-0.31	0.02	0.32	0.24	0.09	0.21	-0.04
Cu	0.29	-0.19	-0.29	-0.27	-0.02	0.13	0.11	-0.10	-0.04	-0.15
Fe	-0.12	0.12	0.14	0.09	0.02	-0.10	-0.20	0.19	0.01	0.23
Hg	0.07	0.19	-0.08	0.06	0.04	0.23	0.21	0.04	0.16	-0.01
Mg	0.09	-0.21	-0.08	-0.05	0.01	-0.04	-0.09	-0.11	-0.17	-0.09
Mn	0.14	-0.08	-0.18	-0.22	-0.01	0.17	0.14	-0.02	0.14	-0.05
Mo	-0.14	0.14	0.12	0.12	0.00	-0.05	-0.17	0.25	0.14	0.26
Na	0.13	-0.23	-0.10	-0.04	0.02	-0.10	-0.11	0.01	-0.21	-0.04
Ni	0.20	-0.12	-0.20	-0.18	-0.00	0.14	0.08	-0.03	0.04	-0.07
Pb	-0.04	0.30	0.04	0.08	0.00	0.14	0.02	0.28	0.24	0.25
S	-0.18	0.23	0.17	0.08	0.03	-0.11	-0.15	0.13	0.02	0.19
Sb	0.03	-0.02	-0.02	0.04	-0.00	0.06	-0.02	0.03	0.04	0.05
Tl	-0.09	0.31	0.09	0.10	0.01	0.08	-0.07	0.38	0.24	0.34
U	0.12	-0.06	-0.13	-0.17	-0.00	0.08	0.00	0.22	0.15	0.15
V	0.22	0.15	-0.25	-0.25	0.07	0.34	0.24	0.22	0.31	0.09
Zn	0.06	0.14	-0.08	-0.05	0.02	0.09	0.01	0.16	0.15	0.14

Risultati della validazione dell'interpolazione

La validazione dell'interpolazione con Kriging ordinario è stata effettuata con il metodo leave-one-out (Lado et al., 2008; Pebesma & Bivand, 2005) a livello di siti (mediana dei campioni singoli) e a livello di campioni (tabella 7 e tabella 8). A livello di siti è spiegato tra l'11 % (zolfo) e il 37 % (vanadio) della variabilità, il root mean square prediction error (RMSE) si colloca tra 0.37 (ferro) e 1.42 (calcio). Considerando i campioni singoli, la variabilità casuale (nugget) si è notevolmente ridotta rispetto all'interpolazione a livello di siti. Dal momento che la variabilità a scala ridotta tra i singoli campioni di un sito è molto inferiore a quella tra i siti, i risultati della validazione effettuata con il metodo leave-one-out a livello di campioni sono nettamente migliori, l'RMSE è compreso tra 0.17 (TI) e 0.52 (Ca). Per gli elementi cadmio, cobalto, rame e piombo sono stati quindi confrontati i valori interpolati con le concentrazioni convertite dei siti della rete di dati UB (tabella 9). Il coefficiente di determinazione della regressione lineare è molto basso; non è possibile ricavare informazioni precise sui punti esatti dalle mappe interpolate.

Tabella 7 | Parametri del modello di regressione e validazione dell'interpolazione con Kriging ordinario a livello di siti (mediana dei campioni singoli) effettuata con il metodo leave-one-out. maxDist = distanza massima considerata, Varexp = variabilità risolta, MSNE = Mean Squared Normalised Error, MSE = Mean Squared Prediction Error, Psill = soglia parziale, RMSE = Root Mean Squared Prediction Error, calcolati secondo Hengl (2009).

Elemento	Range (m)	Nugget	Psill	maxDist (m)	Varexp (%)	MSNE	MSE	RMSE
As	29418	0.143	0.384	98841	34	1.76	0.39	0.63
Ca	3254	0.000	1.903	48693	13	1.37	2.01	1.42
Cd	22219	0.170	0.381	78929	34	1.45	0.39	0.63
Co	3414	0.002	0.209	28865	15	1.93	0.32	0.57
Cr	4886	0.048	0.146	39059	24	1.96	0.30	0.55
Cu	3691	0.011	0.306	39059	17	1.33	0.31	0.56
Fe	5080	0.021	0.083	28865	16	1.75	0.14	0.37
Hg	3938	0.080	0.192	28865	16	1.38	0.32	0.57
Mg	3181	0.000	0.300	28865	13	2.18	0.49	0.70
Mn	3371	0.000	0.301	28865	19	1.88	0.42	0.65
Mo	22108	0.135	0.146	78929	21	1.60	0.29	0.54
Na	1736074	0.196	1.947	148969	18	0.91	0.19	0.44
Ni	3185	0.007	0.261	28865	20	1.90	0.42	0.65
Pb	13244	0.063	0.086	98841	22	1.53	0.15	0.39
S	10266	0.192	0.134	78929	11	1.19	0.32	0.56
Sb	30887	0.122	0.107	89141	25	1.43	0.21	0.46
TI	28539	0.073	0.186	98841	34	1.55	0.18	0.42
U	31510	0.119	0.219	129029	23	1.83	0.31	0.55
V	14407	0.088	0.159	58937	37	1.42	0.21	0.46
Zn	7489	0.038	0.155	98841	15	1.63	0.20	0.45

Tabella 8 | Parametri del modello di regressione e validazione dell'interpolazione con Kriging ordinario a livello di campioni effettuata con il metodo leave-one-out. maxDist = distanza massima considerata, Varexp = variabilità risolta, MSNE = Mean Squared Normalised Error, MSE = Mean Squared Prediction Error, Psill = soglia parziale, RMSE = Root Mean Squared Prediction Error, calcolati secondo Hengl (2009).

Elemento	Range (m)	Nugget	Psill	maxDist (m)	Varexp (%)	MSNE	MSE	RMSE
As	9242	0.012	0.335	39166	92	2.00	0.04	0.21
Ca	4689	0.059	1.848	39167	89	2.14	0.27	0.52
Cd	17423	0.034	0.501	59172	84	1.90	0.10	0.32
Co	4877	0.009	0.203	28970	89	2.34	0.04	0.20
Cr	6216	0.008	0.188	39166	92	2.10	0.03	0.18
Cu	4601	0.019	0.295	39167	86	1.62	0.05	0.23
Fe	6235	0.005	0.100	28970	84	2.91	0.03	0.17
Hg	4550	0.039	0.240	28970	79	1.43	0.09	0.29
Mg	4415	0.004	0.298	28970	92	3.26	0.04	0.21
Mn	4633	0.016	0.295	28969	85	2.54	0.08	0.28
Mo	6110	0.021	0.206	39166	86	1.41	0.05	0.22
Na	4529	0.006	0.155	39166	85	3.11	0.04	0.19
Ni	4217	0.009	0.257	28970	92	2.22	0.04	0.21
Pb	6879	0.015	0.120	39167	76	2.09	0.05	0.22
S	4299	0.022	0.271	39166	68	3.09	0.12	0.34
Sb	4632	0.016	0.164	39167	85	1.75	0.05	0.21
Tl	29052	0.008	0.239	98891	89	2.18	0.03	0.17
U	5224	0.002	0.197	39166	90	5.21	0.04	0.20
V	7931	0.005	0.211	39166	92	2.66	0.03	0.17
Zn	6375	0.010	0.170	39167	85	2.12	0.04	0.20

Tabella 9 | Confronto tra i valori delle concentrazioni interpolati con il metodo Kriging ordinario e i dati misurati convertiti della serie di dati UB. Gli outlier secondo il metodo TIF non sono stati considerati.

Elemento	Coefficiente di determinazione R ² interpolato / osservato serie di dati UB
Cd	0.21
Co	0.14
Cu	0.06
Pb	0.19

Confronto tra Kriging ordinario e Kriging universale

L'interpolazione delle concentrazioni di elementi a livello di campioni è stata effettuata con il metodo Kriging universale considerando i parametri dei gruppi principali litologici-petrografici (cap. 2.5), i parametri di altitudine, la pendenza e l'esposizione del modello altimetrico digitale (cap. 2.5) nonché il carbonio organico totale e il valore del pH modellizzati per l'intera Svizzera da Descombes *et al.* (2020). Anche per la modellizzazione è stato utilizzato l'R Package *geostat*, versione 2.1-0 (Gräler *et al.*, 2016; Pebesma, 2004). I risultati sono ricapitolati nella tabella 10. Dal raffronto tra i dati interpolati e la serie di dati UB emerge che i valori predittivi ottenuti con il metodo Kriging ordinario migliorano di poco (tabella 11). I due metodi sono indicati per distinguere le aree con concentrazioni elevate da quelle con basse concentrazioni, ma non per ottenere informazioni sulle singole parcelle.

Tabella 10 | Parametri del modello di regressione e validazione dell'interpolazione con Kriging universale a livello di campioni effettuata con il metodo leave-one-out. maxDist = distanza massima considerata, Varexp = variabilità risolta, MSNE = Mean Squared Normalised Error, MSE = Mean Squared Prediction Error, Psill = soglia parziale, RMSE = Root Mean Squared Prediction Error, calcolati secondo Hengl (2009).

Elemento	Range (m)	Nugget	Psill	maxDist (m)	Varexp (%)	MSNE	MSE	RMSE
As	5517	0.012	0.293	39166	92	1.94	0.05	0.21
Ca	2831	0.072	1.106	39167	88	2.01	0.27	0.52
Cd	4440	0.034	0.301	59172	84	1.84	0.10	0.32
Co	3805	0.009	0.191	28970	89	2.32	0.04	0.20
Cr	5423	0.008	0.176	39166	92	2.10	0.03	0.18
Cu	4223	0.020	0.230	39167	86	1.60	0.05	0.23
Fe	4497	0.005	0.092	28970	84	2.90	0.03	0.17
Hg	2430	0.039	0.187	28970	79	1.42	0.09	0.29
Mg	4043	0.005	0.285	28970	92	3.03	0.04	0.21
Mn	3940	0.016	0.292	28969	85	2.50	0.08	0.28
Mo	3681	0.021	0.183	39166	86	1.41	0.05	0.22
Na	2318	0.005	0.151	39166	85	2.95	0.04	0.19
Ni	3903	0.009	0.233	28970	92	2.19	0.04	0.21
Pb	2701	0.015	0.101	39167	76	2.05	0.05	0.22
S	445	0.029	0.231	39166	68	2.89	0.12	0.34
Sb	2770	0.015	0.151	39167	85	1.72	0.04	0.21
Tl	11 516	0.008	0.169	98891	89	2.08	0.03	0.17
U	2525	0.002	0.187	39166	90	4.77	0.04	0.20
V	5258	0.005	0.195	39166	92	2.56	0.03	0.17
Zn	3490	0.010	0.137	39167	85	2.09	0.04	0.20

Tabella 11 | Confronto tra i valori delle concentrazioni interpolati con il metodo Kriging universale e i dati misurati convertiti della serie di dati UB. Gli outlier secondo il metodo TIF non sono stati considerati.

Elemento	Coefficiente di determinazione R ² interpolato / osservato serie di dati UB
Cd	0.23
Co	0.12
Cu	0.13
Pb	0.18