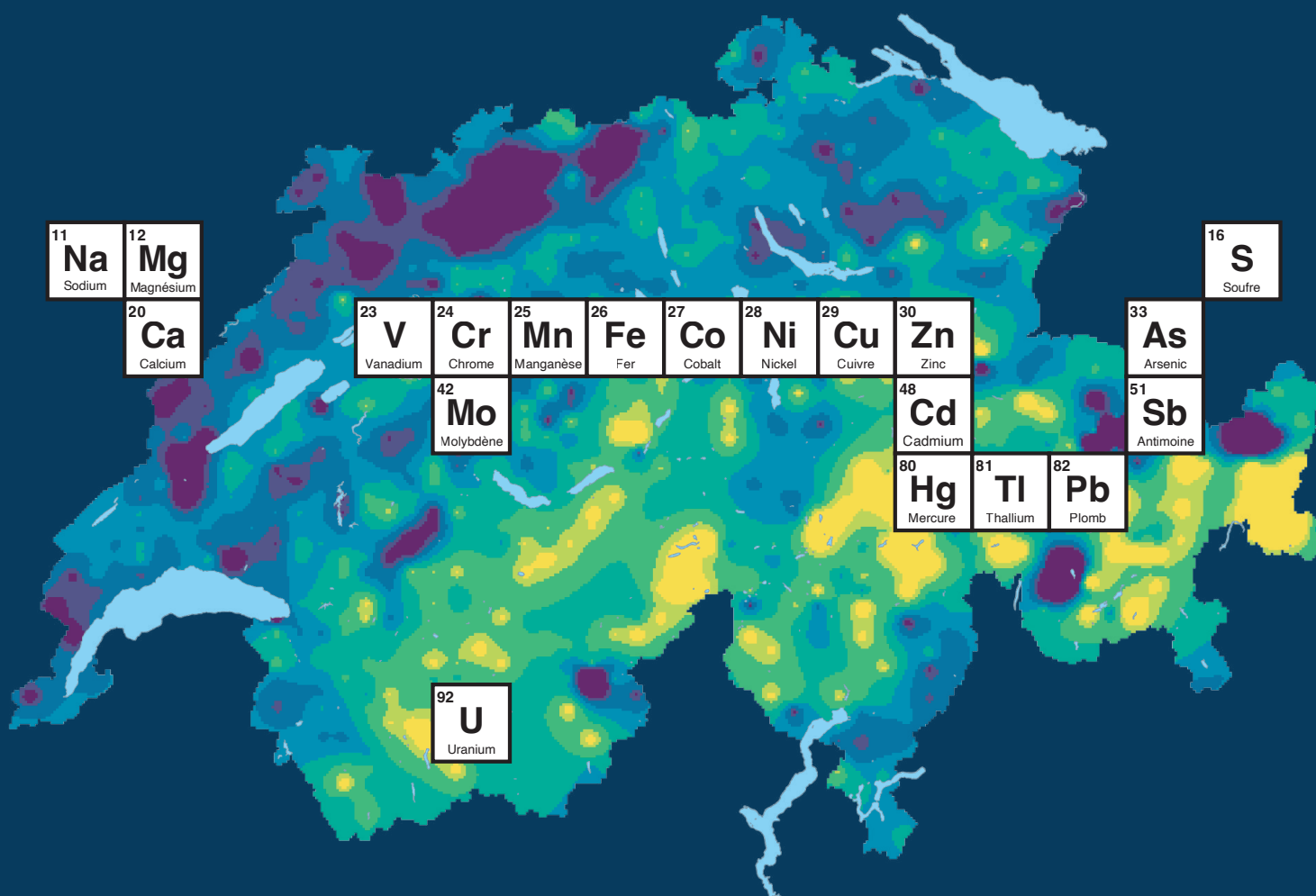


# Atlas géochimique des sols de Suisse

Distribution de 20 éléments chimiques  
dans la couche supérieure des sols



## Impressum

Éditeurs	Agroscope, 8046 Zurich, <a href="http://www.agroscope.ch">www.agroscope.ch</a> Agroscope est le centre de compétence de la Confédération pour la recherche dans le domaine de l'agriculture et est rattaché à l'Office fédéral de l'agriculture (OFAG).  Office fédéral de l'environnement (OFEV), 3003 Berne, <a href="http://www.ofev.admin.ch">www.ofev.admin.ch</a> L'OFEV est un office du Département fédéral de l'environnement, des transports, de l'énergie et de la communication (DETEC).
Autrices et auteurs	Jolanda E. Reusser <sup>1,2</sup> , Maja B. Siegenthaler <sup>1,3</sup> , Lenny H. E. Winkel <sup>2,3</sup> , Daniel Wächter <sup>1</sup> , Ruben Kretzschmar <sup>2</sup> , Reto G. Meuli <sup>1</sup>  <sup>1</sup> Qualité et utilisation du sol, Agroscope, 8046 Zurich <sup>2</sup> Institut de biogéochimie et de dynamique des polluants IBP, EPF Zurich, 8092 Zurich <sup>3</sup> Département ressources aquatiques et eau potable, Institut fédéral suisse des sciences et technologies de l'eau Eawag, 8600 Dübendorf
Renseignements	Jolanda E. Reusser
Accompagnement à l'OFEV	Alice Badin
Illustration de couverture	Jolanda E. Reusser
Traduction	Yves Rosset
Mise en page et impression	Valmedia AG, 3930 Visp, <a href="http://www.valmedia.ch">www.valmedia.ch</a>
Téléchargement	<a href="http://www.agroscope.ch/atlasgeochimiquedessols">www.agroscope.ch/atlasgeochimiquedessols</a>
Versions linguistiques	Cette publication est également disponible en allemand, italien et anglais. La langue originale est l'allemand.
Copyright	© Agroscope, OFEV 2023
DOI	<a href="https://doi.org/10.34776/gca23-f">https://doi.org/10.34776/gca23-f</a>

### Exclusion de responsabilité

Les informations contenues dans cette publication sont destinées uniquement à l'information des lectrices et lecteurs. Les données et les cartes ne permettent pas de déduire des informations précises sur un point donné ou sur une parcelle. L'Agroscope s'efforce de fournir des informations correctes actuelles et complètes, mais décline toute responsabilité à cet égard. Les autrices et auteurs, l'Agroscope ainsi que les institutions participantes des autrices et auteurs déclinent toute responsabilité pour d'éventuels dommages en lien avec la mise œuvre des informations contenues dans les publications. Les lois et dispositions légales en vigueur en Suisse s'appliquent aux lectrices et lecteurs ; la jurisprudence actuelle est applicable.

# Table des matières

<b>1</b>	<b>Introduction</b>	5
1.1	Éléments chimiques	5
1.2	Sources et puits des éléments dans les sols	6
1.3	Atlas géochimique	7
1.4	Objectif de l'Atlas géochimique des sols de Suisse	7
<b>2</b>	<b>Base de données</b>	8
2.1	Jeu de données MBD	8
2.1.1	Échantillonnage	9
2.1.2	Préparation des échantillons et analyses de laboratoire	9
2.1.3	Limites de détection	10
2.1.4	Mesures complémentaires des concentrations en soufre	10
2.1.5	Analyse des concentrations totales en mercure	11
2.2	Jeu de données NABO	12
2.2.1	Échantillonnage	12
2.2.2	Préparation des échantillons et analyses de laboratoire	12
2.2.3	Limites de détection	12
2.3	Jeu de données UB	12
2.3.1	Échantillonnage	12
2.3.2	Préparation des échantillons et analyses de laboratoire	12
2.3.3	Limites de détection	13
2.3.4	Conversion des valeurs mesurées selon l'OSol en concentrations équivalentes d'une extraction à l'eau régale	13
2.4	Comparabilité des jeux de données	13
2.5	Données complémentaires	14
<b>3</b>	<b>Méthode</b>	15
3.1	Procédure d'exclusion	15
3.2	Valeurs mesurées inférieures à la limite de détection	15
3.3	Analyse univariée	17
3.4	Analyse multivariée	18
3.4.1	Test statistique de comparaison d'échantillons	18
3.4.2	Corrélations	18
3.4.3	Analyse factorielle	19
3.5	Interpolations spatiales	19
<b>4</b>	<b>Teneurs en éléments dans la couche supérieure des sols de Suisse</b>	21
4.1	Antimoine (Sb)	23
4.2	Arsenic (As)	28
4.3	Plomb (Pb)	33
4.4	Cadmium (Cd)	38
4.5	Calcium (Ca)	43
4.6	Chrome (Cr)	48
4.7	Cobalt (Co)	53

4.8	Fer (Fe)	58
4.9	Cuivre (Cu)	63
4.10	Magnésium (Mg)	68
4.11	Manganèse (Mn)	73
4.12	Molybdène (Mo)	78
4.13	Sodium (Na)	83
4.14	Nickel (Ni)	88
4.15	Mercure (Hg)	93
4.16	Soufre (S)	98
4.17	Thallium (Tl)	103
4.18	Uranium (U)	108
4.19	Vanadium (V)	113
4.20	Zinc (Zn)	118
<b>5</b>	<b>Caractéristiques pédologiques dans la couche supérieure des sols de Suisse</b>	<b>123</b>
5.1	Valeur du pH	124
5.2	Carbone organique	127
5.3	Azote	130
5.4	Granulométrie de la terre fine	133
<b>6</b>	<b>Examen des facteurs d'influence potentiels</b>	<b>138</b>
6.1	Corrélations	138
6.2	Analyse factorielle	140
<b>7</b>	<b>Conclusions</b>	<b>142</b>
<b>8</b>	<b>Perspectives</b>	<b>143</b>
<b>9</b>	<b>Remerciements</b>	<b>144</b>
<b>10</b>	<b>Contributions des autrices et auteurs</b>	<b>145</b>
	Liste des abréviations	146
	Bibliographie	147
<b>Annexe</b>		<b>151</b>
	Corrélations avec les données complémentaires	151
	Résultats de la validation de l'interpolation	152
	Comparaison du krigeage ordinaire avec le krigeage universel	154



## 1.2 Sources et puits des éléments dans les sols

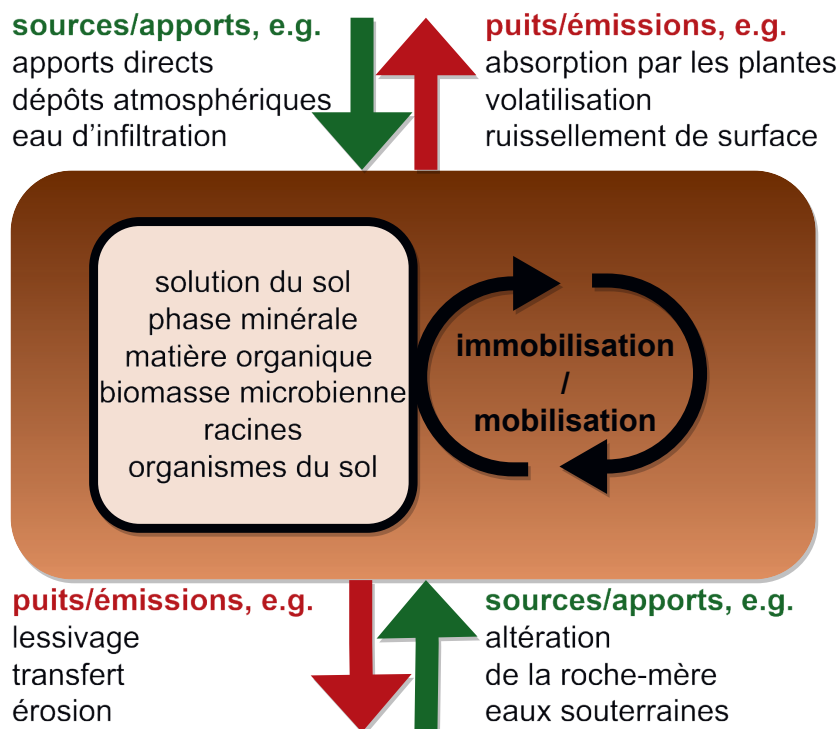
La concentration des éléments dans le sol est influencée – et parfois considérablement modifiée – par un grand nombre de processus biotiques, chimiques et physiques très différents ainsi que par divers apports et émissions. Les facteurs suivants peuvent influencer la concentration des éléments dans le sol (fig. 2) :

### Sources/apports

- Sources géogènes et autres sources naturelles comme les émissions biogènes, les retombées atmosphériques de poussière et de sable, les émissions volcaniques, etc.
- Sources anthropiques, par exemple l'apport direct dans le sol (engrais, pesticides, sites contaminés, etc.), l'apport par le ruissellement de surface, l'eau d'infiltration/les eaux souterraines (p.ex. l'irrigation), les dépôts atmosphériques humides et secs provenant de sources d'émissions anthropiques proches ou éloignées (industrie, transports, émissions urbaines, etc.).

### Puits/émissions

- Lessivage avec transfert vers les couches plus profondes du sol/les eaux souterraines ; ce processus dépend du type de liaison chimique de l'élément présent dans le sol, de processus hydrologiques et d'autres facteurs.
- Absorption par la plante puis récolte ou ingestion animale de celle-ci ; le matériel végétal est alors éloigné du site d'origine. L'absorption d'un élément par la plante dépend d'une part de facteurs spécifiques à la plante, qui jouent un rôle majeur, et, d'autre part, des caractéristiques pédologiques (p.ex. pH du sol) ainsi que du type de liaison chimique de l'élément. La teneur et le type de liaison chimique des autres éléments constituent d'autres facteurs d'influence.
- Dégazement par formation de composés chimiques volatiles (p.ex. antimoine, arsenic, mercure et soufre). Ce dégazement dépend lui-même fortement des processus biologiques et chimiques dans le sol.
- Transfert par érosion (p.ex. ruissellement superficiel).
- Transfert dû aux organismes du sol (p.ex. ver de terre).



**Figure 2** | Représentation schématique de la couche supérieure du sol avec les sources/apports et les puits/émissions des éléments ainsi que les constituants du sol qui influencent la rétention des éléments par des processus tels que la sorption, l'incorporation, la précipitation chimique, etc. Les sources/apports peuvent être géogènes (p.ex. roche-mère), biogènes (p.ex. résidus végétaux, déjections) ou anthropiques (p.ex. engrais, pesticide, site contaminé).

## Immobilisation/mobilisation

Les facteurs qui influencent la rétention des éléments dans le sol sont par exemple la sorption sur ou dans la phase minérale du sol, la précipitation, la sorption et/ou l'incorporation dans la matière organique du sol (y c. la biomasse végétale et microbienne). Ces facteurs dépendent fortement non seulement des processus biologiques, chimiques et physiques dans le sol mais aussi du degré d'oxydation et de la forme chimique sous laquelle les éléments sont liés.

## 1.3 Atlas géochimique

La géochimie a pour but de quantifier la composition chimique de la Terre et d'identifier et d'évaluer les facteurs qui contrôlent la répartition des différents éléments (Goldschmidt & Muir, 1954 ; Reimann *et al.*, 2014). À partir de là, il est possible de déduire comment les éléments se comportent dans l'environnement et comment ils se répartissent et circulent entre les trois compartiments que sont l'air, le sol et l'eau.

Les atlas géochimiques des sols présentent la répartition géographique des concentrations en éléments dans le sol. Ils peuvent être consultés pour délimiter et évaluer les zones potentiellement polluées (éléments toxiques/niveau de concentration toxique) ou celles qui présentent des déficits (éléments essentiels/utiles). À titre d'exemple, on peut citer l'Atlas géochimique d'Angleterre et du pays de Galles (Rawlins *et al.*, 2012) ainsi que les cartes géochimiques et minéralogiques des sols des États-Unis (Smith *et al.*, 2014). En Europe, la composition géochimique de la couche supérieure du sol a été relevée dans le contexte du projet «*Geochemical Mapping of Agricultural and Grazing Land Soil, GEMAS*» (Reimann *et al.*, 2014). La Suisse figure également dans l'atlas européen ; l'analyse et la présentation de la distribution spatiale des concentrations d'éléments se basent sur 17 sites de grandes cultures et 17 sites d'herbages répartis sur le territoire national. Cette résolution suffit pour représenter la Suisse à l'échelle européenne, mais non pour en déduire des informations détaillées sur la distribution spatiale des concentrations d'éléments en Suisse.

## 1.4 Objectif de l'Atlas géochimique des sols de Suisse

L'objectif de l'Atlas géochimique des sols de Suisse est de relever l'état actuel des concentrations en éléments dans la couche supérieure des sols suisses et de présenter leur distribution spatiale. L'Office fédéral de l'environnement (OFEV), en sa qualité de mandant, et les autrices et auteurs du présent rapport, en collaboration avec le Groupe de travail «valeur d'intervention et évaluation des risques» (AGIR) de nombreux services cantonaux de la protection des sols, ont décidé de retenir au total 20 éléments chimiques pour l'Atlas : l'antimoine (Sb), l'arsenic (As), le plomb (Pb), le cadmium (Cd), le calcium (Ca), le chrome (Cr), le cobalt (Co), le fer (Fe), le cuivre (Cu), le magnésium (Mg), le manganèse (Mn), le molybdène (Mo), le sodium (Na), le nickel (Ni), le mercure (Hg), le soufre (S), le thallium (Tl), l'uranium (U), le vanadium (V) et le zinc (Zn). Les caractéristiques pédologiques suivantes ont également été relevées : la valeur du pH, le carbone total, l'azote total, le carbone organique, la granulométrie de la terre fine, la teneur en carbonate de calcium et la teneur en humus.

L'Atlas géochimique est la première synthèse à l'échelle suisse d'analyses des sols effectuées sur la base d'une résolution d'environ un site par 35 km<sup>2</sup>. Il constituera une base importante pour la mise en œuvre des mesures dans le domaine du sol. Les informations obtenues permettront en outre de réaliser des études nationales plus approfondies ou des études régionales ciblées. Les résultats de l'Atlas géochimique des sols représentent la répartition des concentrations d'éléments dans la couche supérieure des sols suisses au temps t de l'établissement de l'Atlas. Les cartes interpolées servent à mieux visualiser les régions où la concentration est élevée ou faible. Elles ne permettent toutefois pas de déduire des informations précises sur les parcelles ou de tirer des conclusions définitives sur la géologie, la biodisponibilité, le pourcentage des sources géogènes et anthropiques et la pollution du sol.

## 2 Base de données

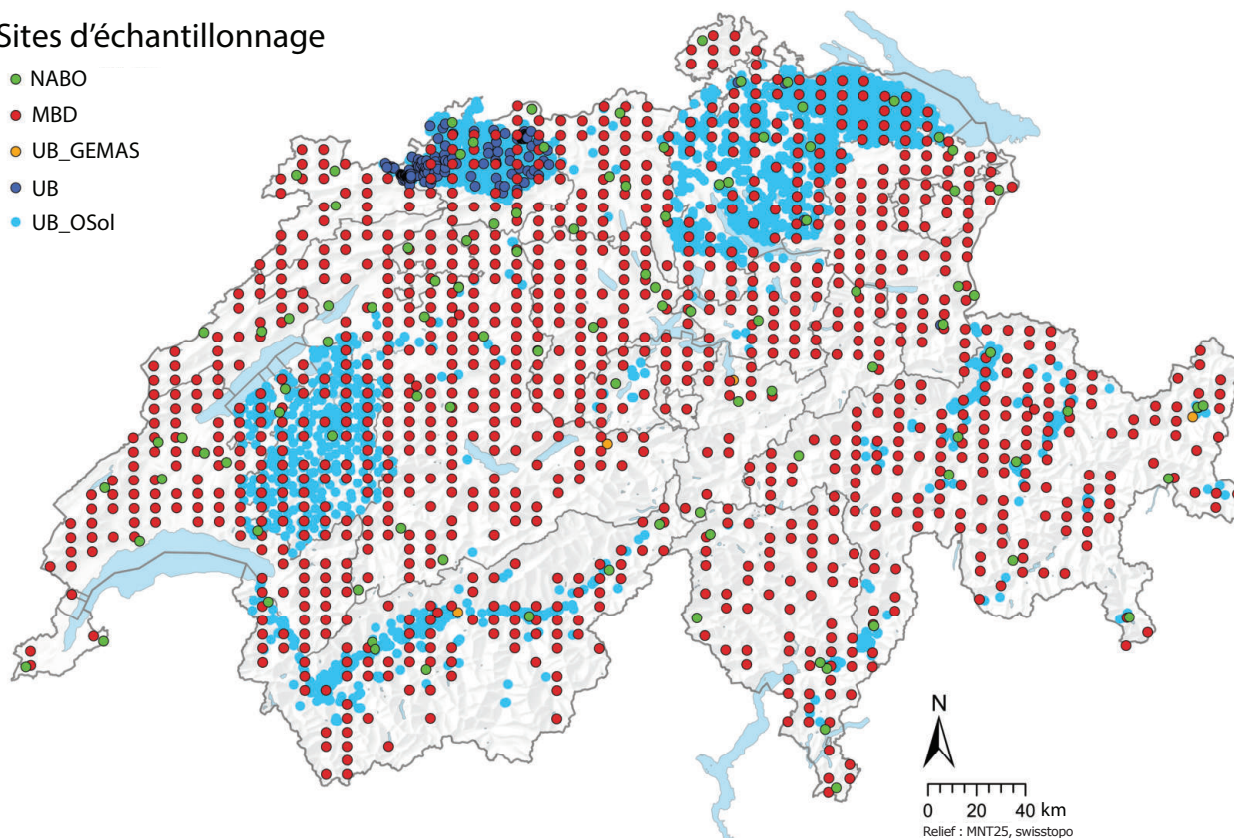
La base de données utilisée pour l'Atlas géochimique des sols de Suisse est constituée de trois jeux de données. Il s'agit dans tous les cas d'échantillons prélevés dans la couche supérieure du sol à une profondeur de 0 à 20 cm, qui ont été séchés et tamisés (<2 mm). Pour l'analyse des teneurs en éléments, une extraction à l'eau régale (Aqua Regia) a été réalisée pour les échantillons de sol du MBD (Monitoring de la biodiversité en Suisse) et du NABO (Observatoire national des sols). En plus des analyses réalisées après extraction à l'eau régale, le jeu de données UB, compilé et harmonisé par Stanisc et al. (2021), de l'Université de Berne, contient des valeurs de concentration mesurées après extraction à l'aide d'autres méthodes chimiques. La répartition spatiale des sites est représentée dans la figure 3. Les trois jeux de données sont présentés en détail ci-après.

### 2.1 Jeu de données MBD

Le Monitoring de la biodiversité en Suisse (MBD) fait partie des programmes nationaux de surveillance à long terme de la diversité des espèces en Suisse (OFEV, 2020). Le réseau de mesure «Diversité des espèces dans leurs habitats» est l'un des trois réseaux mis en place par le MBD et réalise l'inventaire régulier des plantes vasculaires, des mousses et des mollusques sur environ 1450 surfaces d'échantillonnage. L'utilisation principale du sol (forêts, zones urbanisées, champs, prairies et pâturages, alpages et zones de montagne) et le type de milieu selon Delarze et al. (2008) sont aussi relevés. Les échantillons de sol du jeu de données MBD ont été prélevés entre 2011 et 2015 à une profondeur de 0 à 20 cm dans 1238 sites en Suisse lors des travaux de terrain effectués pour l'indicateur Z9 de ce programme MBD (Meuli et al., 2017). Sur les sites restants du réseau de mesure MBD, il n'a pas été possible de prélever des échantillons de sol en raison de l'imperméabilisation ou de l'absence de sols (routes, glaciers, lacs, etc.). Après la procédure d'exclusion (cf. 3.1), le jeu de données est passé à 1082 sites.

#### Sites d'échantillonnage

- NABO
- MBD
- UB\_GEMAS
- UB
- UB\_OSol



**Figure 3** | Répartition des sites d'échantillonnage du Monitoring de la biodiversité en Suisse (MBD, rouge, 1082 sites) et de l'Observatoire national des sols (NABO, vert, 102 sites) et répartition des sites compilés par Stanisc et al. (2021) de l'Université de Berne (UB) après la procédure d'exclusion (cf. 3.1). Les sites UB bleu foncé sont ceux pour lesquels l'analyse des échantillons de sol a été réalisée après extraction à l'eau régale (279 sites), les sites UB bleu clair ceux pour lesquels l'analyse a été réalisée après extraction dans une solution de 2 mol/l d'acide nitrique selon l'OSol (Ordonnance sur les atteintes portées aux sols) (3030 sites). Les sites orange sont ceux de l'Atlas géochimique de l'Europe (GEMAS, 17 sites).



### 2.1.1 Échantillonnage

L'échantillonnage couvre l'ensemble du territoire national avec un maillage de 6 km x 4 km. Comme le prélèvement des échantillons de sol était effectué lors des relevés pour l'indicateur MBD-Z9 et que les surfaces concernées ne devaient pas être altérées, deux cercles intérieurs ont été marqués sur chaque site pour le relevé des plantes et des mollusques et un cercle extérieur, d'un rayon de 3 à 3,5 m, pour l'échantillonnage de la couche supérieure du sol. Sur le cercle extérieur, quatre échantillons ont été prélevés dans la couche supérieure du sol dans la direction des quatre points cardinaux avec une sonde à percussion Humax, à l'intérieur de laquelle était placé un tube d'échantillonnage en plastique d'un diamètre de 4.8 cm. Si des pierres, des racines ou d'autres obstacles empêchaient le prélèvement, il était déplacé dans le sens des aiguilles d'une montre sur le cercle extérieur jusqu'à 2 m au maximum. La litière était enlevée avant le prélèvement. La profondeur réelle du prélèvement était mesurée après coup avec un mètre. Pour chaque site, la position exacte du site d'échantillonnage, la profondeur du prélèvement, l'utilisation du sol (fig. 4) et les autres indications relatives au prélèvement ont été consignées dans un document de type compte-rendu.

### 2.1.2 Préparation des échantillons et analyses de laboratoire

Les échantillons de sol ont été transportés dans un environnement réfrigéré, envoyés par la poste, puis pesés, séchés à 40 °C durant 48h et tamisés (<2mm). Les échantillons de terre fine ont été placés dans des récipients en plastique et sont entreposés, avec les refus du tamis (gravier, pierres, racines), dans les archives d'échantillons de sol de l'Agroscope. La teneur pondérale en eau, la densité apparente de la terre fine et la distribution de la porosité de la terre fine ont été calculées selon Schwab et Gubler (2016). Sur chaque site, la teneur (%) en sable, en silt et en argile et la teneur en humus ont été déterminées selon la méthode de référence KOF de l'Agroscope (2020a) dans au moins un échantillon. Dans chaque échantillon, 10 g ont été prélevés et mis en suspension dans 25 ml d'une solution de CaCl<sub>2</sub> 0.01 M pendant 2 heures. Le pH de la suspension a ensuite été mesuré dans la plage de calibration variant de pH 4 à 7 à l'aide d'un appareil de mesure Mettler-Toledo. Pour l'analyse du carbone total et de l'azote total, une quantité broyée (<0.45 mm) de 0.5 g par échantillon a été emballée dans une feuille d'étain et brûlée à 950 °C dans un TruSpec CN (Leco) Dry Combustion Analyser. Dans les sols avec un pH <6.5, le carbone total mesuré a été considéré comme équivalent au carbone organique. Dans les sols avec un pH >6.5, on a d'abord déterminé

#### Utilisation principale

- Grandes cultures
- Aplages
- Glacier, eau
- Surfaces alpines non productives
- Zone urbanisée
- Forêt
- Prairie, pâturage

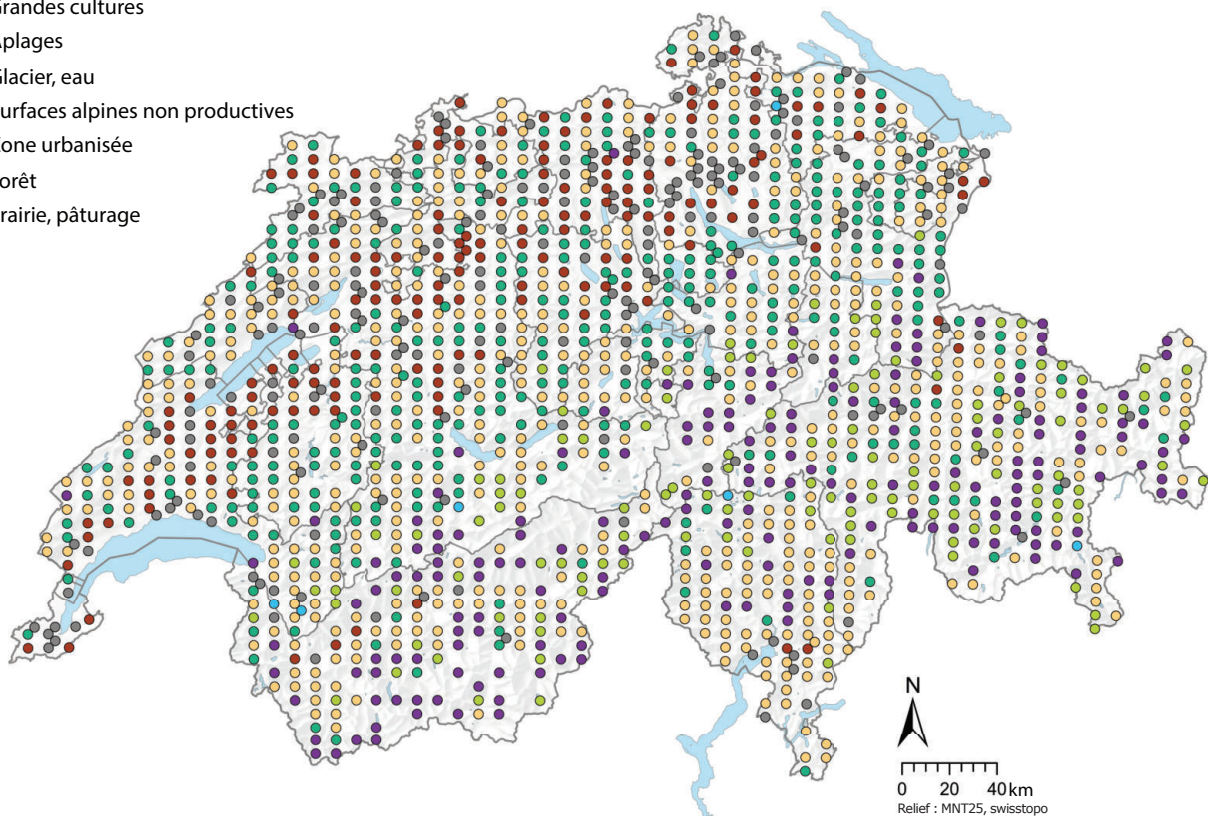


Figure 4 | Utilisations du sol relevées sur les sites MBD lors de l'échantillonnage du sol dans le cadre du programme de l'indicateur Z9 (échantillonnage entre 2011 et 2015).

la teneur totale en carbonates avec de l'acide chlorhydrique selon la méthode de référence  $\text{CaCO}_3$  de l'Agroscope (2020b). Ensuite, cette teneur en carbonates a été soustraite de la teneur totale en carbone pour calculer le carbone organique de ces sols (Gubler *et al.*, 2018).

Une fraction des échantillons a été envoyée au laboratoire «Bureau Veritas Minerals» à Vancouver (Canada) pour déterminer les concentrations en élément après extraction à l'eau régale. Il s'agit du même laboratoire que celui qui a réalisé les analyses pour l'Atlas géochimique de l'Europe (Reimann *et al.*, 2014). Les échantillons ont été séchés à 60 °C et broyés. Une quantité de 15g de sol broyé par échantillon a été dissoute dans 300ml d'une solution d'eau régale (aqua regia) modifiée  $\text{HNO}_3:\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$  (1:1:1) ou d'eau régale (sans  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) et analysée par spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (Single Quadrupole ICP-MS) (programmes d'analyse AQ251 et AQ251-EXT du laboratoire «Bureau Veritas Minerals», catalogue 2018). Au total, le laboratoire a analysé 5129 échantillons (y c. les matériaux de référence et les blancs) en 21 lots de mesure entre décembre 2019 et février 2020. Trois matériaux de référence différents et dix sols de contrôle NABO ont été analysés dans des répliqués à des fins de contrôle qualité. Le contrôle qualité des données du laboratoire a montré dans l'ensemble une faible dispersion des valeurs mesurées (bonne précision) et que les concentrations en éléments mesurées dans les standards correspondaient aux valeurs certifiées (bonne exactitude).

### 2.1.3 Limites de détection

Les limites de détection (LD) du programme d'analyse AQ251-EXT sont résumées dans le tableau 1. Les indications se basent sur le catalogue 2018 du laboratoire «Bureau Veritas Minerals». Le tableau 1 indique en outre la médiane de toutes les valeurs mesurées par élément. Dans les analyses du laboratoire «Bureau Veritas Minerals», moins de 1 % des valeurs mesurées étaient inférieures à la LD, excepté pour le soufre, pour lequel environ 18 % de toutes les valeurs mesurées étaient inférieures à la LD. Comme le soufre est un élément nutritif, il est intéressant de connaître non seulement les valeurs de concentration élevées, mais aussi les valeurs de concentration basses. Pour cette raison, les échantillons dont les valeurs mesurées étaient inférieures à la LD ont fait l'objet de mesures complémentaires à l'aide d'un ICP-MS/MS à triple quadrupôle à l'Institut fédéral suisse des sciences et technologies de l'eau Eawag. Lors de ces mesures complémentaires, il a été possible d'atteindre une nouvelle LD de 3.6 ppm, qui était 56 fois plus basse que celle du laboratoire «Bureau Veritas Minerals». Aucun des échantillons mesurés une seconde fois n'a présenté des valeurs inférieures à la LD de l'Eawag. La méthode utilisée pour les mesures complémentaires est décrite sous 2.1.4.

### 2.1.4 Mesures complémentaires des concentrations en soufre

Les échantillons de sol pour les mesures complémentaires des concentrations en soufre ont été séchés (à 40 °C durant 48h), tamisés (<2 mm) et broyés dans un broyeur vibrant à 25 Hz pendant 4 min. L'extraction a été réalisée par le groupe de recherche Chimie analytique environnementale de l'Agroscope, en utilisant de l'eau régale modifiée ( $\text{HNO}_3:\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$  1:1:1) selon la même méthode que le laboratoire «Bureau Veritas Minerals». Des blancs et trois sols de contrôle du programme d'évaluation de Wageningen pour les laboratoires analytiques (*Wageningen Evaluating Programmes for Analytical Laboratories*, WEPAL) ont été intégrés pour le contrôle qualité. Pour chaque échantillon, 1g de sol a été dissous dans 20ml d'eau régale modifiée durant 90 min à 120 °C sur un bloc chauffant. La solution refroidie a été amenée à 50 ml avec de l' $\text{H}_2\text{O}$  et filtrée, d'abord avec un filtre en papier puis avec un filtre seringue (0.45 µm). Les analyses par ICP-MS/MS ont été réalisées dans le laboratoire du groupe de géochimie environnementale inorganique de l'Eawag à l'aide d'un ICP-MS/MS 8900 à triple quadrupôle (Agilent Technologies) couplé à un système de dilution en ligne automatique (ESI prepFAST Autodilution System, Elemental Scientific Inc.). Le soufre ( $^{32}\text{S}$  et  $^{34}\text{S}$ ) a été mesuré en mode  $\text{H}_2$  (5.5 ml/min  $\text{H}_2$ ) et en mode  $\text{O}_2$  (1 ml/min  $\text{H}_2$  et 30 %  $\text{O}_2$ ), les mesures ayant été répétées trois fois. Le contrôle qualité a été réalisé par des Quality Checks (QC) pour le soufre provenant de standards multi-éléments dans la matrice acide d'origine. Les concentrations en soufre dans les solutions d'extraction ont été corrigées à l'aide du standard interne et des blancs. La suite de l'interprétation des données se base sur les analyses du  $^{32}\text{S}$  en mode  $\text{O}_2$ .

Les analyses complémentaires du soufre à l'aide d'un ICP-MS/MS 8900 à triple quadrupôle ont permis de quantifier les concentrations en soufre dans les échantillons de sol qui étaient jusqu'alors inférieures à la LD (200 ppm). Les résultats suivants indiquent la haute qualité des données de mesure de l'Eawag : i) les blancs étaient seulement très légèrement supérieurs aux valeurs de fond déterminées à l'aide de l'ICP-MS/MS, ce qui signifie qu'il n'y a pas de contaminations au soufre ; ii) le taux de recouvrement des standards mesurés (QC et standards individuels) était situé entre 88 et 102 %, celui des sols de contrôle entre 69 et 100 % ; iii) les valeurs des sols de contrôle mesurées à l'Eawag ont des coefficients de variation plus faibles que les valeurs initialement mesurées au laboratoire du «Bureau Veritas Minerals».

**Tableau 1 |** Limite de détection (LD) selon le programme AQ251, catalogue 2018, du laboratoire «Bureau Veritas Minerals» à Vancouver (Canada). Médiane de toutes les valeurs mesurées (sans blancs et matériaux de référence). Le nombre des valeurs mesurées inférieures à la LD ne comprend pas non plus de blanc. Le pourcentage des valeurs mesurées inférieures à la LD est indiqué entre parenthèses. Les valeurs mesurées en ppm correspondent à l'unité mg/kg.

Élément	Limite de détection	Médiane de toutes les valeurs mesurées	Nombre d'échantillons en dessous de la LD Nombre (%)
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 <sup>1</sup>	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)

<sup>1</sup> La LD de 3.6 ppm se rapporte aux échantillons de sol mesurés une nouvelle fois à l'Eawag.

Au total, le laboratoire «Bureau Veritas Minerals» et l'Eawag ont chacun déterminé les concentrations en soufre dans 500 échantillons de sol. La comparaison des jeux de données à l'aide d'une droite de régression linéaire forcée de passer par l'origine a donné, pour le soufre, un taux de recouvrement de 80 %. Seuls 10 % des échantillons qui étaient inférieurs à la LD dans les analyses du laboratoire «Bureau Veritas Minerals» dépassaient à l'Eawag la LD initiale de 200 ppm. Il est donc possible de réunir les données mesurées par l'Eawag avec celles du laboratoire «Bureau Veritas Minerals».

### 2.1.5 Analyse des concentrations totales en mercure

Le mercure élémentaire est volatil et peut, dans certaines conditions, s'évaporer des échantillons de sol. Pour examiner s'il y a eu des pertes de mercure par évaporation pendant l'extraction à l'eau régale, des mesures supplémentaires ont été effectuées sur un sous-ensemble du jeu de données MBD. La concentration totale en mercure dans 224 échantillons simples a été mesurée à l'aide d'un analyseur de mercure (Direct Mercury Analyser, [DMA]) par le groupe Chimie du sol à l'Institut de biogéochimie et de dynamique des polluants de l'ETH Zurich. Les échantillons du sous-ensemble ont été choisis de manière à couvrir le plus représentativement possible la gamme de concentrations de la teneur en humus et à être répartis sur l'ensemble du territoire national. L'assurance qualité des analyses de laboratoire a été réalisée par Sylvain Bouchet à l'aide de répliqués analytiques de 24 échantillons (2 répliqués) et de 4 matériaux de référence (3 répliqués).

Les concentrations totales en mercure mesurées à l'aide du DMA étaient fortement corrélées aux concentrations en mercure mesurées après extraction à l'eau régale (forcée de passer par l'origine, coefficient de corrélation  $R^2=0.98$ ). Par ailleurs, la pente est de 1, ce qui indique que les éventuelles pertes de mercure par évaporation pendant l'extraction à l'eau régale peuvent être négligées. Au vu de ces résultats, on peut partir de l'hypothèse que les concentrations en mercure obtenues à l'eau régale représentent une bonne estimation de la teneur totale en mercure des échantillons de sol. Il n'est cependant pas possible d'exclure que du mercure élémentaire se soit évaporé durant le séchage à 40 °C lors de la préparation des échantillons (MacSween *et al.*, 2020).

## 2.2 Jeu de données NABO

L'Observatoire national des sols NABO étudie la qualité des sols en Suisse depuis les années 1980 (Gubler *et al.*, 2022). L'analyse périodique de paramètres relatifs à la physique, à la chimie et à la biologie du sol sur les plus de 100 stations du réseau de mesure réparties sur le territoire national permet de suivre et d'évaluer l'évolution de la qualité des sols au fil du temps. Entre 2008 et 2017, les concentrations en éléments ont été analysées, après extraction à l'eau régale, dans des échantillons composites prélevés sur 104 sites dans le cadre de l'observation à long terme des sols NABO. Au terme de la procédure d'exclusion (cf. 3.1), 102 sites au total ont été retenus pour les analyses de l'Atlas géochimique des sols.

### 2.2.1 Échantillonnage

Sur chaque site, une surface de 10 m × 10 m a été divisée par une grille de 2 m × 2 m. Dans chaque cellule de la grille, un échantillon composite de sol a été prélevé avec une tarière à carottes (diamètre intérieur de 2.5 cm) jusqu'à 20 cm de profondeur depuis la surface. Un échantillon composite comprend 25 échantillons simples placés ensemble dans un sachet en plastique (LD-PE). Les échantillons ont été transportés et stockés dans un environnement réfrigéré jusqu'à leur conditionnement.

### 2.2.2 Préparation des échantillons et analyses de laboratoire

À l'instar des échantillons MBD, les échantillons ont été séchés (40 °C durant 48 h) et tamisés (<2 mm). Les échantillons NABO ont été envoyés avec les échantillons MBD au laboratoire «Bureau Veritas Minerals» à Vancouver (Canada), où ils ont été broyés puis analysés par ICP-MS après extraction à l'eau régale (cf. 2.1.2 et 2.1.4).

### 2.2.3 Limites de détection

Les LD pour les concentrations en éléments correspondent à celles indiquées dans le tableau 1.

## 2.3 Jeu de données UB

Sur mandat de l'OFEV, L. Stanisic, Juliet Blum et Moritz Bigalke, de l'Institut de géographie de l'Université de Berne, ont compilé les données existantes sur la pollution des sols d'origine géogène et les ont homogénéisées en un jeu de données. Les données proviennent du système national d'informations pédologiques NABODAT, de différents cantons, de l'Institut fédéral de recherches sur la forêt, la neige et le paysage WSL, de 41 publications et rapports scientifiques et de deux études réalisées par des bureaux d'études. Le jeu de données contient au total 152 212 données sur 65 éléments différents, mesurées sur 4760 sites à des profondeurs variées et avec différentes méthodes d'extraction et d'analyse. Les prélèvements ont été réalisés entre 1989 et 2017. Le jeu de données complet comprend également les résultats des échantillonnages du sol réalisés pour l'Atlas géochimique de l'Europe (GEMAS ; cf. 1.3). On trouvera d'autres informations sur le jeu de données complet dans le «Rapport de compilation des études et des investigations sur les teneurs en polluants géogènes dans les sols et les roches de Suisse» («*Zusammenfassender Bericht über bestehende Studien und Untersuchungen zu geogenen Schadstoffgehalten in Böden und Gesteinen der Schweiz*») (Stanisic *et al.*, 2021). Pour des raisons de comparabilité, seules les données du jeu de données complet qui remplissaient les critères présentés dans les parties 2.3.1 à 2.3.4 ont été retenues. Les données sélectionnées sont désignées ci-après «jeu de données UB».

### 2.3.1 Échantillonnage

Seuls les échantillons prélevés dans la couche supérieure du sol à une profondeur entre 0 et 18 à 22 cm ont été retenus. Ces échantillons comprennent aussi bien des échantillons composites que des échantillons simples prélevés en surface et dans les horizons.

### 2.3.2 Préparation des échantillons et analyses de laboratoire

Les échantillons tamisés à 2 mm puis analysés après extraction à l'eau régale ont été retenus. Pour garantir la comparabilité des données de mesure avec le jeu de données MBD, seules les données obtenues par analyse ICP-MS après extraction à l'eau régale ont été sélectionnées.

Les 20 éléments étudiés dans l'Atlas géochimique des sols de Suisse comprennent, en plus des métaux lourds, aussi des métalloïdes comme le soufre ainsi que d'autres éléments également considérés comme des substances nutritives tels que le calcium, le magnésium et le sodium. Comme ces éléments n'étaient pas compris dans le jeu de données UB initial, ils ont été tirés après coup de la base de données NABODAT et ajoutés au jeu de données UB.

Il existe des informations sur la roche-mère (p.ex. calcaire, conglomérat, argile) pour 322 données (soit 5 % du jeu de données finalement sélectionnées). La valeur du pH existe pour 3332 données. Le jeu de données final comprend 30 données pour la teneur en humus et 595 données pour la teneur en carbone organique.

### 2.3.3 Limites de détection

Comme les données mesurées du jeu de données UB proviennent de campagnes d'échantillonnage très différentes, les procédures et les instruments d'analyse utilisés ne sont pas uniformes et il n'est donc pas possible d'indiquer une LD unique par élément pour ce jeu de données. En outre, les données mesurées inférieures à la LD ont rarement été consignées.

### 2.3.4 Conversion des valeurs mesurées selon l'OSol en concentrations équivalentes d'une extraction à l'eau régale

En plus des données résultant de mesures effectuées après extraction à l'eau régale, le jeu de données UB contient 47 667 données résultant de mesures effectuées après extraction dans une solution de 2 mol/l acide nitrique, conformément à l'ordonnance sur les atteintes portées au sol (OSol). Selon Stanisc *et al.* (2021), les concentrations mesurées selon l'OSol sont, pour certains éléments, corrélées à celles mesurées après extraction à l'eau régale. Les paramètres de régression et les fonctions de transfert sont indiqués dans le tableau 4 du rapport de Stanisc *et al.* (2021). Pour les éléments cadmium, cobalt, cuivre et plomb, le coefficient de corrélation et les taux de recouvrement sont suffisamment élevés ( $\geq 0.8$ ) pour justifier une conversion en valeurs équivalentes à des concentrations obtenues après extraction à l'eau régale. Pour ces quatre éléments, les concentrations ont été converties à l'aide des fonctions suivantes (Stanisc *et al.*, 2021) :

- Cd :  $[Cd]_{AR} = ([Cd]_{OSol} - 0.267) / 0.920$
- Co :  $[Co]_{AR} = ([Co]_{OSol} + 0.17) / 0.795$
- Cu :  $[Cu]_{AR} = ([Cu]_{OSol} + 1.25) / 0.854$
- Pb :  $[Pb]_{AR} = ([Pb]_{OSol} - 0.217) / 0.884$

Où  $[élément]_{AR}$  signifie la concentration mesurée après extraction à l'eau régale (mg/kg) et  $[élément]_{OSol}$  la concentration mesurée après extraction dans une solution de 2 mol/l acide nitrique selon l'OSol (mg/kg). Comme les régressions linéaires déterminées par Stanisc *et al.* (2021) ne passent pas par l'origine, la conversion a donné des valeurs négatives. Ces données converties ont été exclues de l'ensemble des données.

La conversion des concentrations mesurées selon l'OSol en valeurs équivalentes à des concentrations obtenues après extraction à l'eau régale a permis de compléter le jeu de données UB (279 sites) avec au total 3030 sites : 2790 sites supplémentaires avec des mesures du Cd, 1827 avec des mesures du Co, 2848 avec des mesures du Cu et 3003 avec des mesures du Pb. Comme on peut le voir sur la figure 3, ces sites se concentrent dans les cantons de Bâle-Campagne, de Fribourg, du Valais et de Zurich.

## 2.4 Comparabilité des jeux de données

Avant de procéder à une éventuelle compilation des jeux de données MBD, NABO et UB, il a fallu vérifier s'ils étaient comparables. Ce faisant, il est apparu que les concentrations en éléments dans le jeu de données UB étaient significativement plus élevées que dans les jeux de données MBD et NABO. Ces différences reposent d'une part sur l'agrégation spatiale des sites UB dans le canton de Bâle-Campagne (fig. 3) et, d'autre part, sur le choix des sites d'échantillonnage : dans le canton de Bâle-Campagne, les sites suspectés de présenter une concentration élevée de substances géogènes ont été échantillonnés de manière ciblée. Ce jeu de données présente ainsi un biais favorisant des concentrations plus élevées par rapport à un échantillonnage aléatoire. Le jeu de données UB a donc été évalué séparément.

## 2.5 Données complémentaires

Pour l'analyse multivariée, les concentrations en éléments ont été mises en relation non seulement avec les paramètres pédologiques mesurés, mais aussi avec les données complémentaires suivantes :

- Le modèle numérique du terrain de la Suisse MNT25 avec une résolution de 25 m, conçu à partir des informations d'altitude tirées de la Carte nationale 1:25000 (CN25), Office fédéral de topographie swisstopo (Wabern)
- Les précipitations et la température annuelles, normes climatologiques 1981–2010, Office fédéral de météorologie et de climatologie MétéoSuisse (Zurich-Aéroport)
- Les 25 groupes lithologiques et pétrographiques principaux (fig. 5), établis selon les critères suivants : origine, composition minéralogique, taille des grains et cristallinité, carte lithologique de la Suisse, 1:500000 (état 2022), Office fédéral de topographie swisstopo (Wabern), Groupe Géoressources suisses (Zurich)
- Les données modélisées des dépôts de plomb, de mercure, de cadmium, d'azote et d'oxyde de soufre pour l'année 2015, The Norwegian Meteorological Institute (MET, Norvège), Meteorological Synthesizing Centre-East (MSC-E, Russie)

Comme les données de dépôts modélisées n'existent pas dans une même résolution (1 longitude × 1 latitude) pour toutes les années de l'échantillonnage (2011 à 2015), les données de dépôts modélisées de l'année 2015 ont été utilisées à titre d'exemple. Sur la base des données européennes relatives aux émissions de 2015, le MET Norvège a modélisé les dépôts humides et secs des formes oxydées de soufre et des formes oxydées et réduites d'azote. Se basant sur les mêmes données de 2015, le MSC-E Russie a modélisé les dépôts de Cd, Pb et Hg. Toutes les données sur les émissions modélisées provenant des fichiers textes accessibles au public ont été introduites dans la trame du Programme de coopération pour la surveillance continue et l'évaluation du transport à longue distance des polluants atmosphériques en Europe (*European Monitoring and Evaluation Programme*, [EMEP]) et extraites pour la Suisse. Pour évaluer l'évolution des dépôts atmosphériques de ces éléments au cours de la période de l'échantillonnage, les analyses des mousses du Réseau national d'observation des polluants atmosphériques (NABEL) provenant des relevés effectués entre 1990 et 2015 (OFEV, 2018) ont été comparées. Cette comparaison a montré qu'aucune modification significative des concentrations en plomb, en mercure et en cadmium n'a été mesurée dans les échantillons de mousse entre 2010 et 2015.

### Principaux groupes lithologiques et pétrographiques

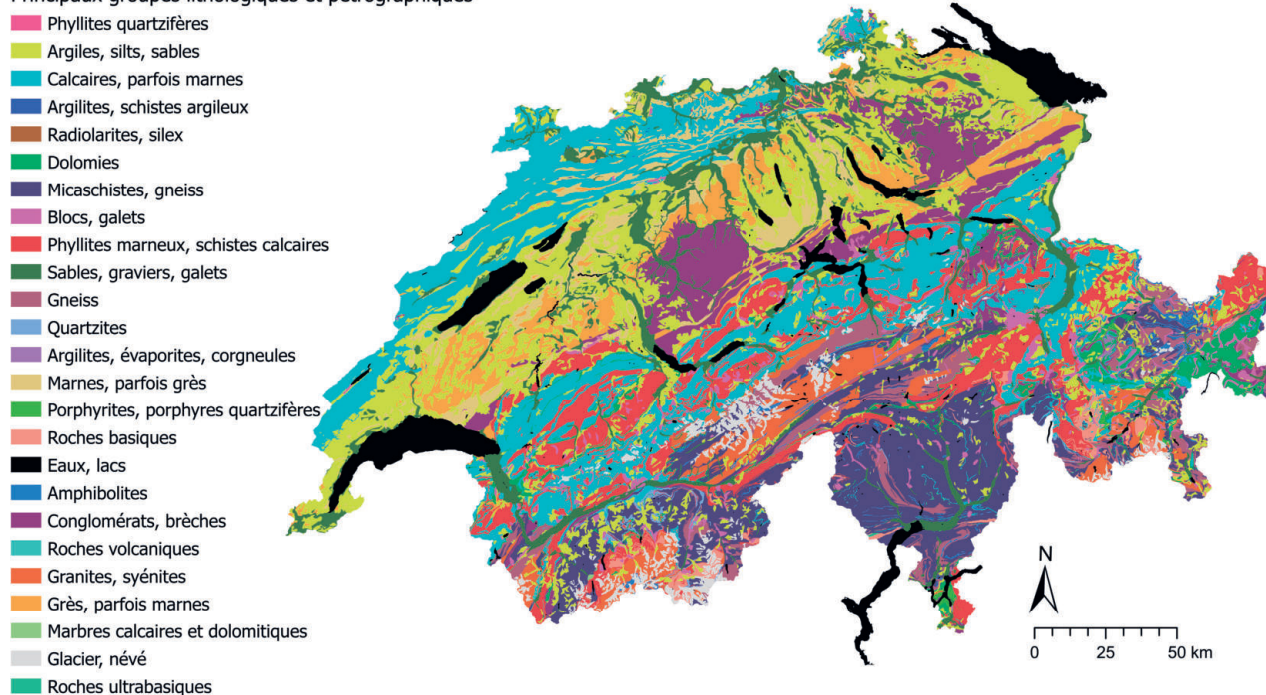


Figure 5 | Principaux groupes lithologiques et pétrographiques de la carte lithologique de la Suisse 1:500000, Office fédéral de topographie swisstopo (Wabern), Groupe Géoressources suisses (Zurich). La carte a été adaptée. État 2022.

## 3 Méthode

### 3.1 Procédure d'exclusion

Une procédure en plusieurs étapes a été appliquée pour exclure les sites où les concentrations en éléments présentent potentiellement une empreinte anthropique (jeux de données MBD et NABO) ; cette procédure d'exclusion est représentée schématiquement dans la figure 6. Selon Stanisic *et al.* (2021), le jeu de données UB comprend uniquement des teneurs en éléments mesurées pour lesquelles une origine essentiellement géogène est supposée. Au total, on a complètement exclu 25 sites MBD, 2 sites NABO et 70 sites UB.

Comme il n'est pas possible de complètement séparer les sources anthropiques et naturelles et qu'elles influencent toutes les deux les échantillons dans des proportions variables, les échantillons dont les concentrations en éléments sont clairement et majoritairement marqués par une source anthropique ont été exclus. Les influences anthropiques exclues, connues ou supposées comprennent les apports directs à courte distance, mais pas ceux de dépôts atmosphériques ayant parcouru de longues distances. Les sites qui se trouvent dans un périmètre viticole n'ont pas été exclus. Il est connu que l'utilisation de pesticides contenant du cuivre peut entraîner une accumulation de cet élément dans la couche supérieure du sol des vignes. Cependant, si ces sites avaient été exclus, il aurait logiquement fallu aussi exclure tous les autres sites présentant des apports (semi-)diffus d'éléments dans la couche supérieure du sol, par exemple les terres assolées fertilisées, les espaces verts urbains, les jardins, etc. Or tous les apports directs et/ou indirects pour tous les 20 éléments ne sont de loin pas connus et il n'est pas possible de tous les quantifier. Pour éviter qu'une exclusion sélective biaise les données, ces sites ont été inclus dans l'analyse des données.

L'identification de valeurs aberrantes dans le jeu de données MBD s'appuie sur l'analyse de la variabilité entre les échantillons simples prélevés dans un même site. La variabilité des concentrations en éléments dans les échantillons simples a été évaluée à l'aide du coefficient de variation (CV). Les sites d'échantillonnage dont le CV était supérieur à 95 % des CV de tous les autres sites ont été considérés comme présentant de possibles valeurs aberrantes. Pour ces sites, les concentrations mesurées individuelles ont ensuite été comparées avec la médiane des concentrations du site. Les concentrations mesurées supérieures à 2.0 fois la médiane ou inférieures à 0.1 fois la médiane ont été exclues. Lorsque les mesures individuelles de trois éléments ou plus s'écartaient de cette façon de la médiane du site, toutes les valeurs mesurées dans l'échantillon simple ont été comparées avec celles des autres échantillons simples du site. Si les autres mesures de l'échantillon simple (concentrations en éléments et caractéristiques pédologiques) présentaient aussi des anomalies par rapport aux autres échantillons simples du site, tout l'échantillon simple a été exclu. Ce fut par exemple le cas sur les sites forestiers où certains échantillons simples présentaient des teneurs en humus nettement plus élevées alors que la part de matière sèche était nettement plus basse. Dans un tel cas, on est parti de l'hypothèse que la litière de surface (la couche organique) influençait de manière disproportionnée les concentrations en éléments mesurées par rapport aux autres échantillons simples et que l'échantillon simple concerné n'était pas représentatif du site.

Ensuite, la fonction de distribution cumulative avec la totalité des données a été calculée et représentée pour chaque élément (cf. 4). Les fonctions de distribution cumulative ne présentent pas de courbure nette dans leur partie supérieure qui, selon Matschullat *et al.* (2000), indiquerait des échantillons «sous influence anthropique».

Au total, 25 sites MBD, 2 sites NABO et 70 sites UB ont été complètement exclus. La procédure a en outre abouti à l'exclusion de 40 échantillons simples et de 333 mesures d'échantillons simples dans le jeu de données MBD.

### 3.2 Valeurs mesurées inférieures à la limite de détection

Lorsque les valeurs inférieures à la limite de détection ne sont pas intégrées dans l'analyse des données, il en résulte un biais qui induit des valeurs calculées plus élevées. Les zones qui présentent des concentrations particulièrement faibles dans le sol et donc, potentiellement, des déficits, ne peuvent notamment pas être correctement représentées. Dans la représentation cartographique de la répartition spatiale, ces valeurs inférieures à la limite de détection figurent dans la catégorie «≤ LD». Sauf autre indication, on a attribué 0.5 fois la valeur de la limite de détection pour mener l'analyse statistique et les interpolations, comme dans l'Atlas géochimique de l'Angleterre et du pays de Galles (Rawlins *et al.*, 2012) et dans l'Atlas géochimique de l'Europe (Reimann *et al.*, 2014).

## Procédure d'exclusion pour les sites, les échantillons simples et les valeurs mesurées

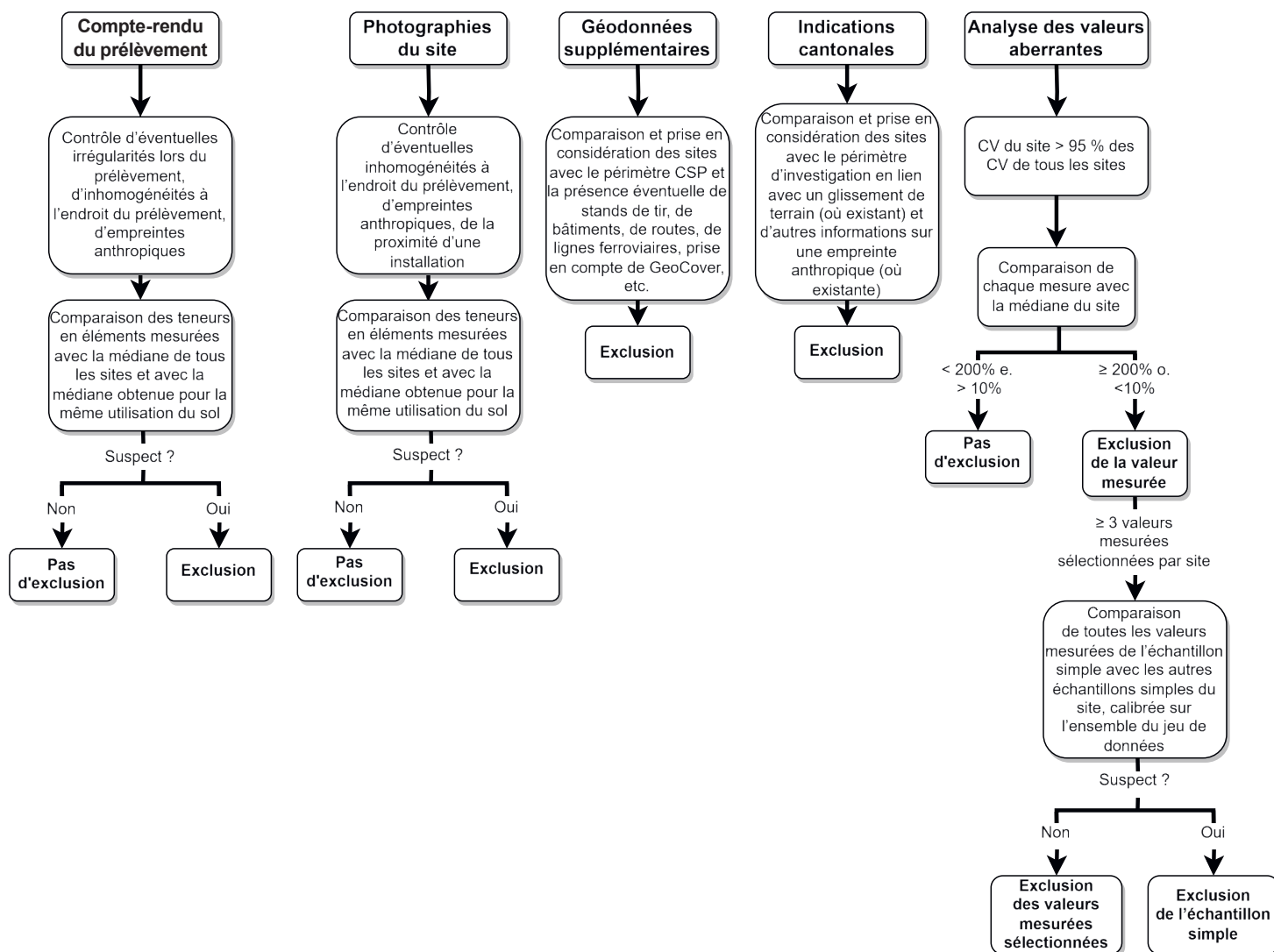


Figure 6 | Représentation schématique de la procédure d'exclusion (CSP : cadastre des sites pollués, CV : coefficient de variation).



### 3.3 Analyse univariée

Pour les échantillons simples, l'analyse univariée utilise la médiane des données comme valeur centrale robuste par site.

Les résultats de l'analyse univariée comprennent pour chaque élément et chaque paramètre pédologique la médiane, l'écart absolu médian (MAD) ainsi que les quantiles 5 %, 25 %, 75 % et 95 % de la distribution des données. On indique en outre la valeur TIF (Tukey inner fence) qui, pour les données géochimiques du sol, peut être utilisée comme valeur seuil pour les valeurs aberrantes (Jarva *et al.*, 2010 ; Reimann *et al.*, 2018 ; Tukey, 1977). Il est ainsi possible de mettre en évidence les anomalies et les zones qui présentent des valeurs de concentration supérieures à la valeur TIF devront être investiguées en détail. Le calcul de la valeur TIF s'appuie exclusivement sur une répartition symétrique des données, raison pour laquelle les valeurs de concentration sont préalablement log-transformées (Reimann *et al.*, 2018) :

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

Où IQR (*Interquartile Range*) est la distance interquartile, c'est-à-dire l'intervalle des concentrations entre les quartiles 25 % et 75 %. Les résultats de la statistique descriptive sont résumés sous forme de tableau.

La distribution des concentrations est visualisée pour chaque élément à l'aide de quatre diagrammes, ce qui permet d'obtenir des informations supplémentaires, par exemple sur les valeurs de concentration les plus fréquentes ou sur l'ajustement à une distribution normale des données (de mesures) transformées en valeurs logarithmiques. Les quatre diagrammes comprennent :

- A) Une boîte à moustaches (Boxplot), où  $n$  = nombre total de sites,  $n$  h. m. = sites hors moustaches. Les points de données verts ont été répartis aléatoirement sur l'axe  $x$  afin de simplifier la visualisation. Les moustaches du haut et du bas correspondent à 1.5 fois la distance interquartile. La boîte représente les données comprises entre le premier (25 %) et le troisième (75 %) quartile. La médiane est représentée par la ligne horizontale dans la boîte. Le carré orange indique la moyenne arithmétique des données.
- B) Un histogramme avec le nombre de sites par intervalle. Le nombre d'intervalles correspond à la racine du nombre total des sites. Les données ont été transformées en valeurs logarithmiques pour améliorer la visualisation de la distribution. La médiane est marquée par une ligne bleue et la moyenne arithmétique par une ligne orange.
- C) Un diagramme quantile-quantile des données transformées en valeurs logarithmiques (points bleus) comparées aux quantiles de la distribution normale (axe  $x$ ). La ligne noire en traitillé représente la distribution normale théorique.
- D) La fonction de distribution cumulative des données transformées en valeurs logarithmiques.

Le choix de ces diagrammes pour visualiser les distributions des concentrations des données géochimiques des sols se base sur l'Atlas géochimique de l'Europe ; des informations supplémentaires figurent dans Reimann *et al.* (2011) et Reimann *et al.* (2014).

Puisqu'il est intéressant de connaître la distribution spatiale des valeurs de concentration de façon générale, une carte avec les données ponctuelles mesurées a été établie pour chaque élément en plus des diagrammes. Pour mettre en évidence les zones qui présentent des valeurs de concentration extrêmement élevées ou faibles, les concentrations ont été classées de manière uniforme selon la répartition des données suivante :

- $\leq$  LD, avec indication de la LD
- LD – 5 %
- 5 % – 10 %
- 10 % – 25 %
- 25 % – 50 %
- 50 % – 75 %
- 75 % – 90 %
- 90 % – 95 %
- 95 % – 100 %

Les gammes de concentration qui correspondent à ces quantiles sont indiquées sur chaque carte. Les couleurs des neuf classes sont les mêmes pour tous les éléments. Pour les sites avec des échantillons simples, les cartes des données ponctuelles représentent les médianes. Le relief provient du modèle numérique du terrain de la Suisse MNT25 (Office fédéral de topographie swisstopo [Wabern]).

Les cartes des données ponctuelles ont été établies avec ArcGIS Pro, Version 2.8.3 (© ESRI Inc.). Les analyses univariées et multivariées des données et les diagrammes ont été effectués dans R, version 4.1.3 (R Core Team, 2022) avec RStudio, version 2022.2.1.461 (RStudio Team, 2022). Les illustrations ont été élaborées entre autres avec le paquet *ggplot2*, version 3.3.5 (Wickham, 2016).

## 3.4 Analyse multivariée

Dans l'analyse multivariée, les concentrations en éléments ont été mises en relation avec des paramètres qui représentent un nombre déterminé de facteurs et de processus. Cette analyse permet d'obtenir des informations supplémentaires sur les relations qui peuvent exister entre les éléments et des facteurs susceptibles d'influencer leur concentration. Les analyses réalisées pour le présent Atlas se concentrent sur l'influence possible de la lithologie, de l'utilisation du sol, des processus pédologiques et des apports atmosphériques diffus. Les données modélisées de dépôts représentent ainsi une source possible due aux retombées atmosphériques. La température et les précipitations peuvent être utilisées pour estimer aussi bien les processus d'érosion que les effets indirects de la végétation. Les teneurs en carbone organique total (TOC) et en azote total (TN) servent à estimer la matière organique du sol (sorption et/ou fixation biochimique). Les concentrations en éléments majeurs fer, aluminium, potassium, sodium et magnésium sont représentatives de la minéralogie et/ou des processus de sorption secondaires sur des oxydes. La teneur en argile sert aussi à estimer les processus de sorption possibles. L'objectif de l'Atlas géochimique des sols n'est cependant pas d'identifier les sources spécifiques des concentrations en éléments dans le sol, mais de fournir une vue d'ensemble de la distribution des éléments dans la couche supérieure des sols de Suisse.

Pour chaque élément, les concentrations selon les utilisations du sol collectées dans le contexte du programme MBD-Z9 et selon les 25 principaux groupes lithologiques et pétrographiques ont été comparées à l'aide d'une boîte à moustaches et d'un test statistique de comparaison d'échantillons.

### 3.4.1 Test statistique de comparaison d'échantillons

Pour évaluer s'il existe des différences significatives entre les concentrations en éléments selon les utilisations du sol ou les principaux groupes lithologiques et pétrographiques, on a effectué un test de la somme des rangs de Wilcoxon (avec un ajustement des valeurs  $p$  selon Benjamini et Hochberg, 1995). Ce test permet de réduire l'influence des valeurs extrêmes sur le résultat, puisqu'il ne compare pas les valeurs absolues mais le rang des valeurs de concentration dans la distribution des données (Reimann *et al.*, 2011). En outre, le nombre des sites par groupe a été pris en compte dans l'analyse des données afin que les groupes comptant un nombre élevé de sites soient davantage pondérés qu'un groupe qui en compte moins. Le résultat du test de comparaison d'échantillons est représenté par des lettres ; les lettres identiques indiquent qu'il n'existe pas de différences statistiquement significatives entre ces groupes. Les lettres elles-mêmes ne représentent ni une hiérarchie ni un ordre des données.

Les tests statistiques de comparaison d'échantillons ont été réalisés entre autres avec les paquets R *multcompView*, version 0.1-8 (Graves *et al.*, 2019), *robustbase*, version 0.92-7 (Mächler *et al.*, 2016) et *MASS*, version 7.3-45 (Venables & Ripley, 2002).

### 3.4.2 Corrélations

Les corrélations entre les concentrations en éléments et les paramètres pédologiques ainsi qu'un choix de géodonnées supplémentaires ont été évaluées à l'aide du calcul du coefficient de corrélation de rang  $R^2$  de Spearman. Comme les concentrations en éléments et les paramètres pédologiques présentent différentes distributions qui ne suivent pas une distribution normale parfaite, il est préférable de considérer le rang plutôt que de comparer la valeur absolue de deux variables. Le niveau de significativité des corrélations a été calculé avec le paquet R *psych*, version 2.2.5 (Revelle, 2022).

### 3.4.3 Analyse factorielle

Comme l'analyse en composantes principales (*Principal Component Analysis*, PCA), l'analyse factorielle a pour but de réduire la dimensionalité, c'est-à-dire d'extraire d'un jeu de données les composants qui contribuent principalement à sa variabilité (Reimann *et al.*, 2011). Pour l'analyse des données géochimiques, Reimann *et al.* (2011) recommandent d'utiliser l'analyse factorielle, car cette méthode permet d'exclure de la variabilité totale la variabilité spécifique à certaines variables et ainsi d'accroître l'interprétabilité de la variabilité totale du jeu de données. En outre, Reimann *et al.* (2011) recommandent la méthode de rotation Varimax selon Kaiser (1958) pour mieux séparer de possibles processus géochimiques principaux. Pour réduire l'influence des valeurs aberrantes sur les résultats, les concentrations converties en valeurs logarithmiques ont été adaptées avec le Minimum Covariance Determinant (MCD) de la matrice de covariance robuste. Puisque, lors de l'analyse factorielle, le nombre des facteurs doit être déterminé au préalable, contrairement à l'analyse en composantes principales, une PCA a préalablement été effectuée. Il en est ressorti que 10 composantes permettent d'expliquer plus de 70 % de la variance de l'ensemble du jeu de données. L'analyse factorielle a ensuite été réalisée avec le paquet R *stats*, version 4.1.3 (R Core Team, 2022) qui repose sur la méthode du maximum de vraisemblance (*maximum likelihood*). Pour l'interprétation, des graphiques avec les poids factoriels (*loadings*) des différentes variables sur les différents facteurs ont été établis. Le poids montre avec quelle force une variable est associée à un facteur. Comme dans les corrélations bivariées, il peut arriver que, lors de l'analyse factorielle, des fortes corrélations spatiales entre des variables recouvrent des corrélations dues à des processus géochimiques, ce qui fait qu'il n'est pas possible de déduire une causalité (Reimann *et al.*, 2011).

## 3.5 Interpolations spatiales

Les méthodes d'interpolation géostatistiques permettent de calculer des données surfaciques à partir de données ponctuelles et d'établir ce que l'on appelle des *surface maps*, qui représentent, sous une forme visuelle, les régions avec différentes gammes de concentration. Ces interpolations présentent toujours une certaine incertitude ; la variabilité locale est perdue et les valeurs extrêmes sont lissées (Reimann *et al.*, 2011). Il n'est donc pas possible d'en déduire des informations précises sur les parcelles.

L'échantillonnage, les méthodes d'analyse et l'interprétation des données de l'Atlas géochimique des sols de Suisse se fondent sur l'Atlas géochimique de l'Europe (Reimann *et al.*, 2014). Comme dans celui-ci, les données de concentration ont été interpolées avec la méthode du krigeage ordinaire (*ordinary kriging*). L'avantage de cette méthode est qu'elle calcule non seulement une valeur d'estimation statistiquement optimisée pour chaque point pour lequel une valeur de concentration doit être interpolée, mais qu'elle quantifie aussi la qualité de l'estimation par une indication de l'incertitude (Cressie, 1993 ; Reimann *et al.*, 2011). L'interpolation par krigeage se fonde sur l'hypothèse que les concentrations de sites proches sont plus semblables que celles de sites plus éloignés. En théorie, cette différence ne change presque plus à partir d'une certaine distance. L'interpolation du krigeage se base sur le semivariogramme, qui mesure la ressemblance des sites (variance) comme fonction de la distance.

La modélisation finale des semivariogrammes a été effectuée dans R d'après Malone *et al.* (2017) avec les paquets R *sp*, version 1.5-1 (Bivand *et al.*, 2013 ; Pebesma & Bivand, 2005) et *geostat*, version 2.1-0 (Gräler *et al.*, 2016 ; Pebesma, 2004). La base de données comprenait les sites MBD, NABO et GEMAS (niveau des échantillons simples), afin d'éviter autant que possible un biais spatial. Le semivariogramme final utilise des paires de point interdistantes de 2 km. La distance maximale pour laquelle on suppose que la variance des concentrations n'augmente plus de façon marquée a été fixée entre 30 km (Co) et 150 km (Na) sur la base des semivariogrammes préalablement établis. Une estimation robuste du variogramme selon Cressie (1993) a été réalisée. Les concentrations en éléments ont d'abord été transformées en valeurs logarithmiques (logarithme naturel). Un modèle de variogramme optimisé a servi de base à l'interpolation par krigeage, qui a été réalisée au centre des mailles d'une grille de résolution 1 km × 1 km. Comme les données log-transformées suivent une distribution normale, les concentrations log-transformées et les variances d'estimation ont subi une transformation inverse retransformées selon Laurent (1963).

Pour mieux visualiser et délimiter les régions où les concentrations sont élevées ou faibles, les concentrations interpolées ont été réparties, comme pour les données ponctuelles, dans huit classes selon les quantiles 5 %-, 10 %-, 25 %-, 50 %-, 75 %-, 90 %- et 95 %. Comme les interpolations par krigeage lissent les valeurs extrêmes, les valeurs mesurées minimales et maximales sont respectivement spécifiées dans les gammes de concentration de la classe la plus basse et de la classe la plus haute. On indique en outre le coefficient de variation (rapport entre l'écart-type de krigeage et la valeur estimée en %) comme mesure relative de la dispersion des concentrations interpolées. Pour la visualisation, les coefficients de variation par cellule ont été répartis entre cinq classes selon l'algorithme Seuils naturels (Jenks) (De Smith *et al.*, 2018).

Les interpolations ont été validées à l'aide de la méthode du «Leave-one-out», qui consiste à exclure un point de données lors de l'interpolation et ensuite à calculer l'erreur par rapport à la valeur interpolée (Lado *et al.*, 2008 ; Pebesma & Bivand, 2005). Pour les éléments Cd, Co, Cu et Pb, les valeurs de concentration mesurées selon l'OSol et converties selon 2.3.4 ont été comparées avec les valeurs interpolées sur les sites concernés. Les résultats de la validation figurent en annexe.

En plus de la méthode de krigeage ordinaire, les concentrations en éléments ont été interpolées avec la méthode du krigeage universel en tenant compte des principaux groupes lithologiques et pétrographiques (cf. 2.5), des paramètres de l'altitude, de la pente et de l'exposition selon le modèle numérique du terrain (cf. 2.5) ainsi que du carbone organique total et de la valeur du pH modélisés pour toute la Suisse par Descombes *et al.* (2020). Comme dans l'étude de Lado *et al.* (2008), la méthode du krigeage universel n'a pas notablement amélioré la prédiction des concentrations en éléments par rapport à la méthode du krigeage ordinaire. Les résultats de l'interpolation par krigeage universel et la comparaison avec la méthode du krigeage ordinaire pour les éléments cadmium, cobalt, cuivre et plomb figurent en annexe.

## 4 Teneurs en éléments dans la couche supérieure des sols de Suisse

La statistique descriptive du jeu de données consolidé est présentée dans le tableau 2. Les résultats pour chaque élément sont résumés dans les parties 4.1 à 4.20 ; l'ordre de présentation des éléments correspond à l'ordre alphabétique allemand. Les concentrations d'éléments mesurées dans la couche supérieure des sols de Suisse suivent une loi log-normale multimodale asymétrique avec un coefficient positif, typique pour les données géochimiques (cf. 4.1 à 4.20). Cette distribution est la somme d'un grand nombre de distributions sous-jacentes qui représentent les processus les plus divers dans le sol (Reimann *et al.*, 2011).

Lorsqu'il est pertinent de le faire et qu'elles sont disponibles, les teneurs en éléments typiques des roches-mères en Suisse sont indiquées sur la base de la publication de Tuchschnid (1995). Cette comparaison permet de situer les gammes des concentrations mesurées dans un contexte plus large, mais ne vise pas à établir une corrélation directe entre les concentrations dans les roches-mères et les teneurs dans la couche supérieure des sols.

Par ailleurs, les concentrations mesurées ont été comparées avec les valeurs de tolérance déterminées par Eikmann & Kloke (1993) lorsqu'elles existaient pour l'élément concerné. Ces valeurs de tolérance, qui se rapportent également à des teneurs mesurées après extraction à l'eau régale, désignent des concentrations en présence desquelles il ne faut s'attendre à aucun effet négatif sur la qualité de vie «normale» à court et à long terme (Eikmann & Kloke, 1993). Lorsque les valeurs mesurées dépassent les valeurs de tolérance, il est recommandé de restreindre l'utilisation du sol en tenant compte de la spécificité du site et du bien à protéger. Ces valeurs d'appréciation se réfèrent au type d'utilisation du sol et au bien à protéger, c'est-à-dire qu'il existe des valeurs de tolérance différentes pour les places de jeux pour enfants, les jardins privés et les jardins familiaux, les places de sport et les terrains de football, les parcs et les installations de loisirs, les surfaces industrielles et artisanales, les surfaces agricoles utiles avec cultures arboricole et maraîchère ainsi que les écosystèmes non agricoles. Cette distinction entre les utilisations n'a pas été reprise dans le présent Atlas géochimique, qui compare seulement les concentrations mesurées avec les valeurs de tolérance pour les surfaces agricoles utiles. Ces valeurs ne sont pas contraignantes pour la Suisse, mais servent seulement à situer les concentrations mesurées dans un contexte plus général. Une comparaison avec les valeurs limites de l'OSol n'est pas pertinente puisqu'une conversion ne serait opportune que pour quelques éléments (Stanisic *et al.*, 2021). Les valeurs d'appréciation d'Eikmann & Kloke (1993) et leur comparaison avec les valeurs limites de l'OSol figurent dans l'annexe 8 du manuel de l'OFEFP «Sols pollués. Évaluation de la menace et mesures de protection» (Mailänder & Hämmann, 2005).

La description des éléments dans les parties 4.1 à 4.20 est thématiquement structurée comme suit : après un bref tableau de la présence géologique de l'élément dans la croûte terrestre, de son utilisation dans le domaine technique et de ses sources anthropiques possibles est dressé. Pour chaque élément, ses principaux types de spéciation rencontrés dans le sol et son comportement dans celui-ci sont ensuite décrits afin de tenir compte du fait que son accumulation dans le sol ne dépend pas seulement des sources mais aussi de très nombreux processus pédologiques de mobilisation et d'immobilisation. Sa répartition géographique dans les sols supérieurs de Suisse et la comparaison de ses concentrations entre les différentes utilisations du sol selon le jeu de données MBD sont ensuite discutées. Pour finir, les concentrations de l'élément mesurées sont considérées dans le contexte des valeurs d'appréciation ou des valeurs limites existantes.

**Tableau 2 |** Médiane, quantiles, maximum, minimum, écarts absolus médians (MAD) et valeurs Tukey Inner Fence (TIF) des concentrations en éléments mesurés dans la terre fine (< 2mm) dans la couche supérieure du sol (0–20 cm). Le tableau présente les résultats du jeu de données consolidé constitué des sites, MBD, NABO et GEMAS. La colonne n indique le nombre de sites utilisés dans l'évaluation. La médiane et le nombre n des sites UB sont indiqués séparément. La médiane de tous les échantillons simples par site a été prise en compte pour l'analyse des données. Pour les valeurs mesurées inférieures à la limite de détection (LD), on utilise 0.5 fois la valeur de la LD (cf. 3.2). Ces valeurs sont marquées d'un \*.

	Unité	MBD, NABO, GEMAS													UB	
		n	Médiane	5%	10%	25%	75%	90%	95%	Min	Max	MAD	TIF	n ≥ TIF	n	Médiane
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 Antimoine (Sb)

L'antimoine est un métalloïde non essentiel qui est présent naturellement dans les minéraux où il est associé au soufre, à l'or, au plomb et à l'arsenic (Arai, 2010). Le principal minéral de l'antimoine est un trisulfure ( $Sb_2S_3$ ), communément appelé stibine (Christie & Brathwaite, 2011). En Suisse, des minéralisations d'antimoine sont attestées dans les vallées du Rhin antérieur et du Rhin postérieur (GR), le Murgtal (SG) ainsi que la région du Malcantone, dans le Tessin méridional (FGS, 2023b ; Jost *et al.*, 2014), où, dans le passé, l'antimoine était extrait au Monte Pellegrino. Les sites de l'Atlas géochimique qui appartiennent au groupe lithologique et pétrographique des granites/syérites présentent des concentrations en antimoine significativement plus faibles que d'autres sites appartenant par exemple au groupe des dolomies ou des calcaires (fig. 8).

L'antimoine fait partie de certains alliages en plomb, utilisés par exemple pour augmenter la dureté des munitions, raison pour laquelle on trouve dans le sol des concentrations élevées en antimoine liées à des activités humaines, en particulier dans les buttes pare-balles des stands de tir (Scheinost *et al.*, 2006). L'antimoine est en outre utilisé entre autres dans les piles, les conduites, le métal de soudure, les semi-conducteurs, les câbles, les agents ignifuges pour le plastique et les vêtements, les médicaments ainsi qu'en tant que catalyseur de polymérisation dans le domaine des matières plastiques (Arai, 2010). Selon Mathys *et al.* (2007), les émissions d'antimoine dans l'environnement en Suisse résultent principalement de l'utilisation d'antimoine dans les plaquettes de frein (émissions diffuses le long des routes dues à l'usure) et de la pratique du tir.

La solubilité et la mobilité de l'antimoine dans le sol dépendent fortement du pH et des conditions d'oxydoréduction (Arai, 2010). Dans des conditions oxydantes, c'est-à-dire en présence d'oxygène, l'antimoine est considéré comme relativement immobile puisque le Sb(III) et le Sb(V) sont liés aux constituants du sol tels que les (hydro)oxydes de fer, les minéraux argileux et la matière organique du sol (Arai, 2010).

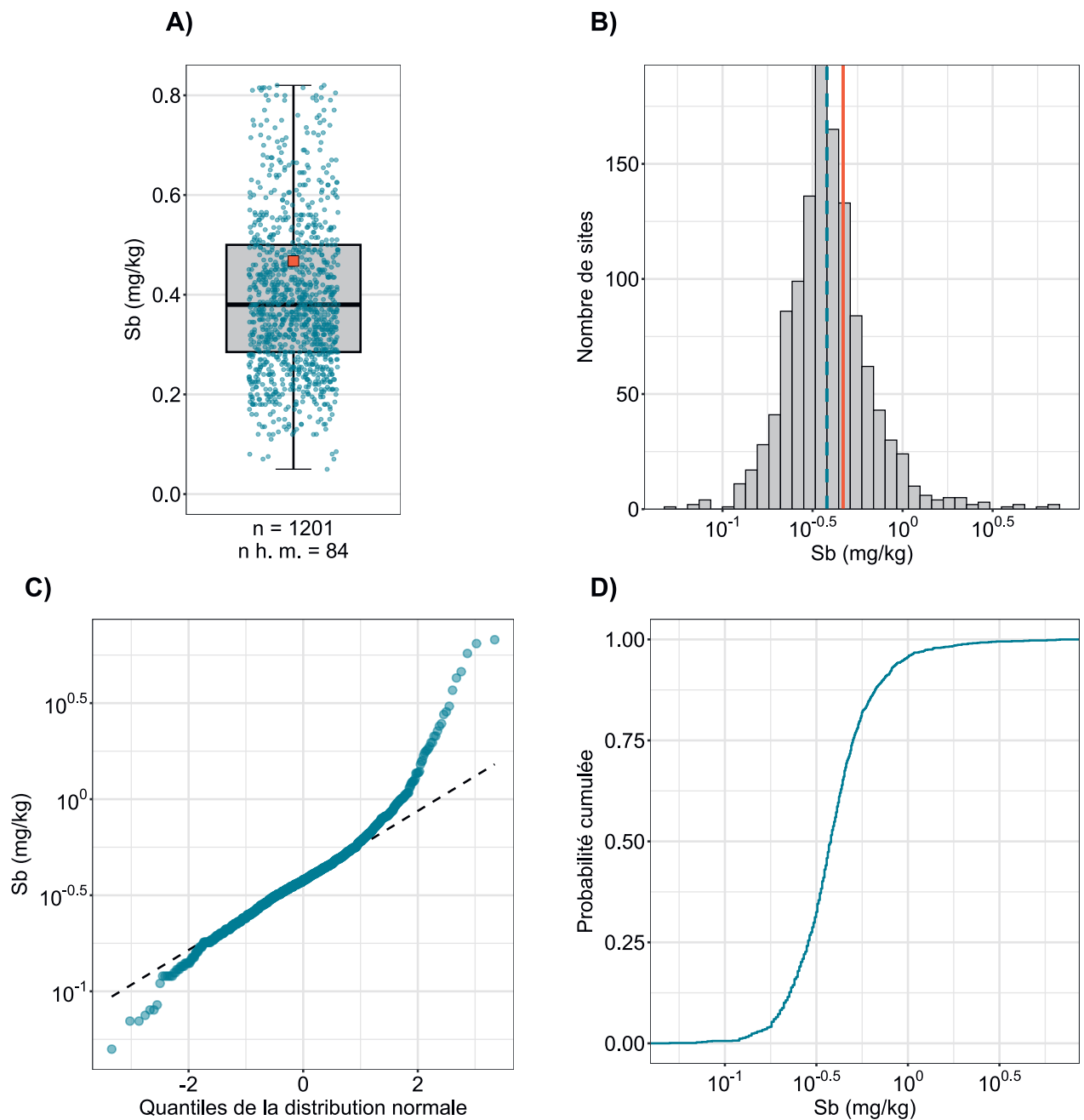
Les concentrations en antimoine mesurées dans la couche supérieure des sols de Suisse suivent une loi log-normale unimodale asymétrique avec un coefficient positif (fig. 7). Du fait de ce coefficient d'asymétrie positif, la moyenne arithmétique est nettement supérieure à la médiane (A), puisqu'elle est considérablement influencée par les valeurs extrêmes. De même, les quantiles supérieurs s'écartent fortement de la distribution normale (C).

Les teneurs élevées en antimoine dans la couche supérieure des sols se rencontrent davantage au sud du Tessin et dans les Alpes orientales centrales (fig. 9). Au total, 37 sites sont considérés comme des données/valeurs géochimiques aberrantes selon la méthode TIF. Les concentrations en antimoine mesurées en Haut-Valais sont en revanche particulièrement faibles.

La quantité totale d'antimoine présente dans les 2 cm supérieurs des sols agricoles est estimée à 28 t (Mathys *et al.*, 2007). Aucune différence significative de la concentration en antimoine n'a été trouvée entre les différentes utilisations du sol sur les sites MBD (fig. 8).

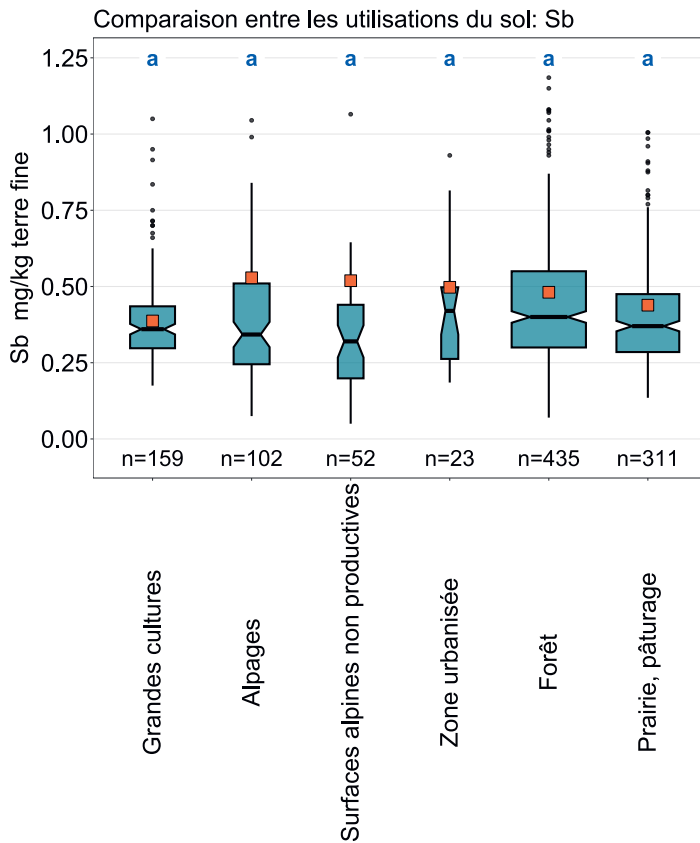
Le comportement biogéochimique de l'antimoine ressemble beaucoup à celui de l'arsenic (Arai, 2010), raison pour laquelle sa toxicité est souvent considérée comme comparable (Mathys *et al.*, 2007). Le degré d'oxydation Sb(III) est considéré comme plus toxique et soluble que le degré d'oxydation Sb(V) (Johnson *et al.*, 2005 ; Jost *et al.*, 2014). La valeur de tolérance ou seuil d'investigation de l'antimoine pour les aires de jeux pour enfants et les places de sport est de 2 mg/kg (sols analysés après extraction à l'eau régale) (Lühr *et al.*, 1996). La valeur d'intervention pour les places de sport (5 mg/kg) est dépassée sur trois sites. La valeur d'intervention pour les surfaces agricoles utiles, l'arboriculture et la culture maraîchère (25 mg/kg) est nettement supérieure à la valeur maximale mesurée (6.76 mg/kg).

Élément	Symbole	Numéro atomique	Médiane	5 %	95 %
Antimoine	Sb	51	0.38 mg/kg	0.18 mg/kg	0.95 mg/kg

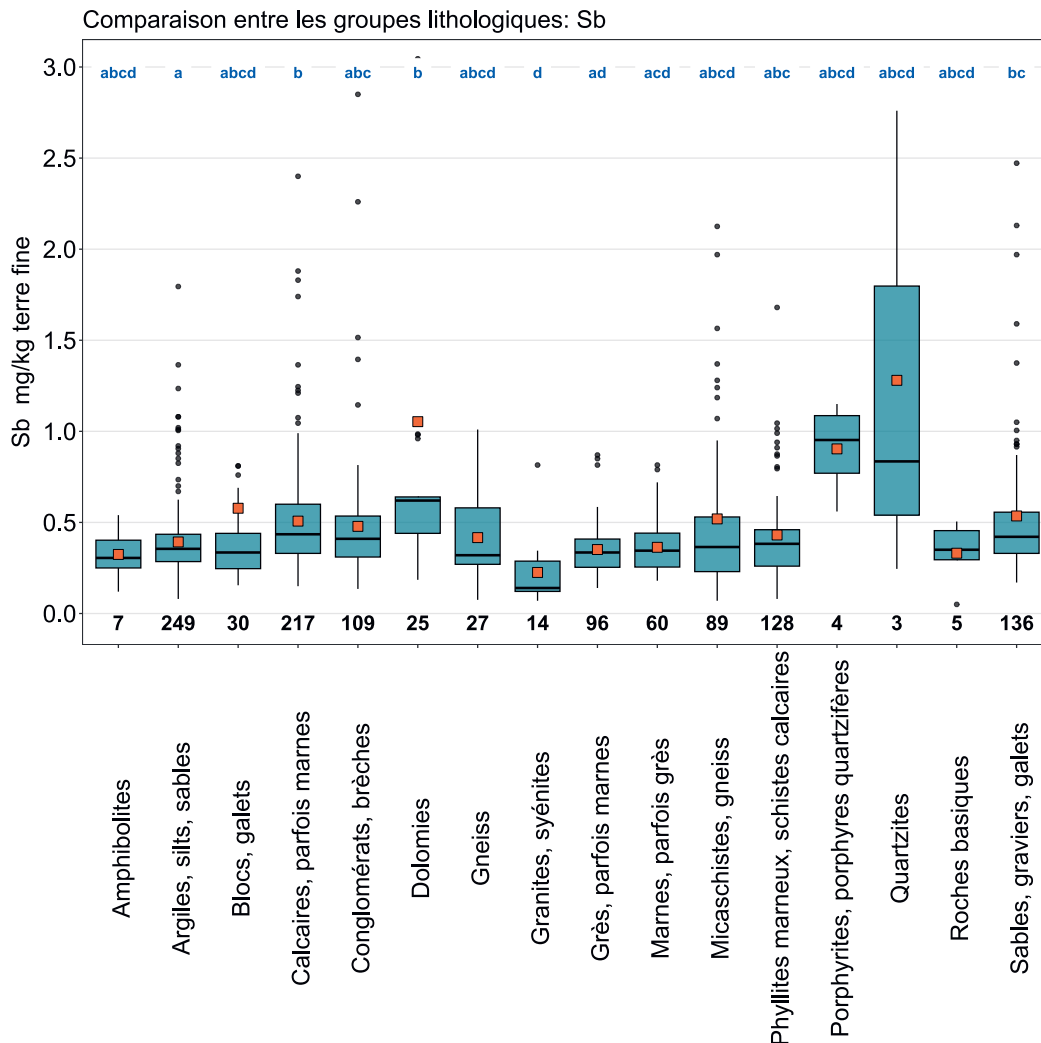


**Figure 7** | Distribution des concentrations en antimoine (mg/kg terre fine). La médiane des échantillons simples a été attribuée comme valeur pour chaque site. Le jeu de données représenté comprend les sites MBD, NABO et GES. n = nombre total de sites, n h. m. = sites hors moustaches.



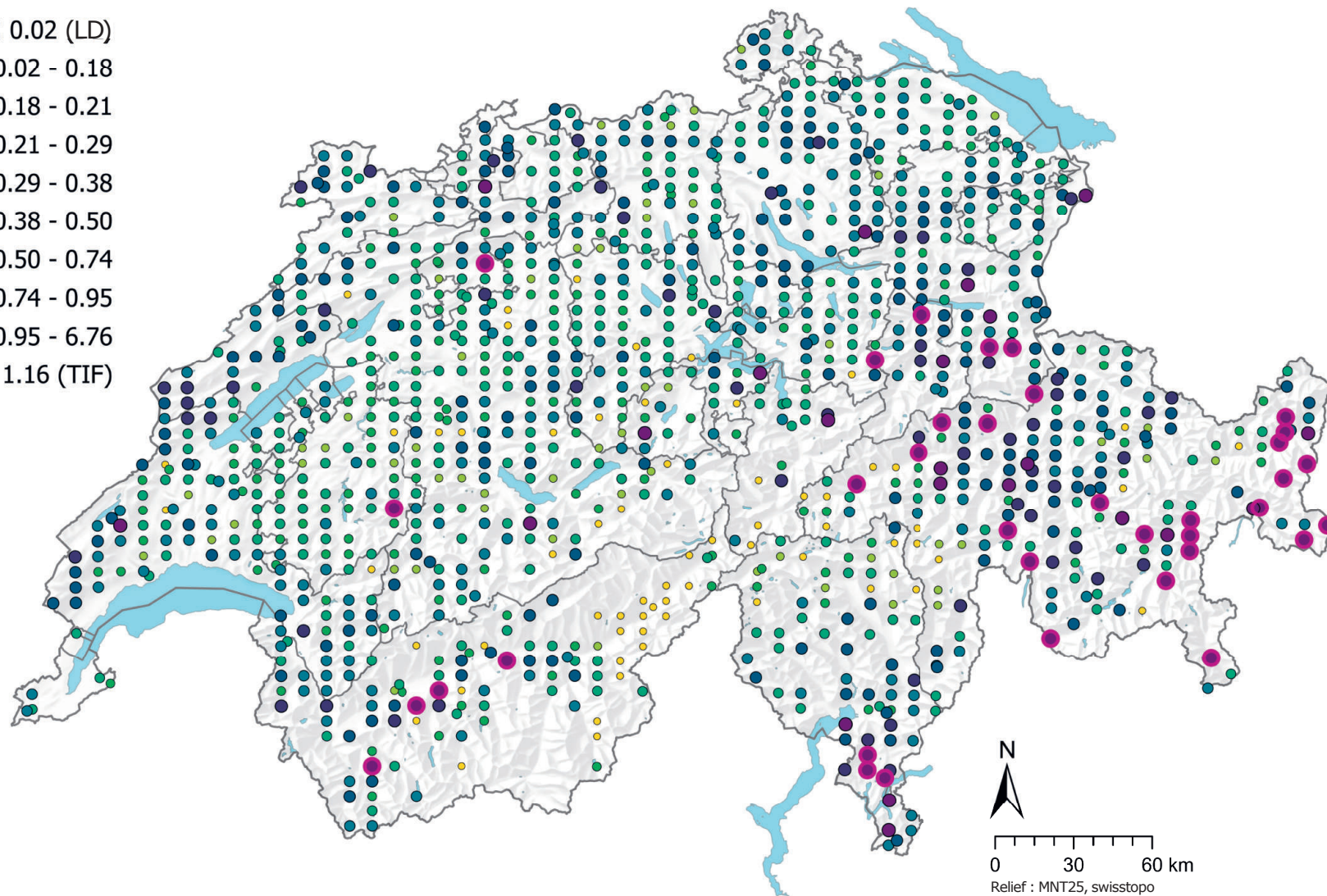


**Figure 8** | Comparaison des concentrations en antimoine (mg/kg de terre fine) entre les principales utilisations du sol des sites MBD relevées dans le cadre du programme MBD Z9 (en haut) et entre les groupes lithologiques et pétrographiques de la carte lithologique de la Suisse (1:500000, swisstopo, en bas). L'analyse se base sur la médiane des échantillons simples par site (jeux de données MBD, NABO et GEMAS). Le nombre de sites par groupe est indiqué sous la boîte. Lettres en bleu : différences significatives entre les groupes ( $p < 0.001$ ) sur la base d'un test de la somme des rangs de Wilcoxon avec un ajustement des valeurs p selon Benjamini et Hochberg. Toutes les valeurs aberrantes ne sont pas représentées. Carré orange : moyenne des données.



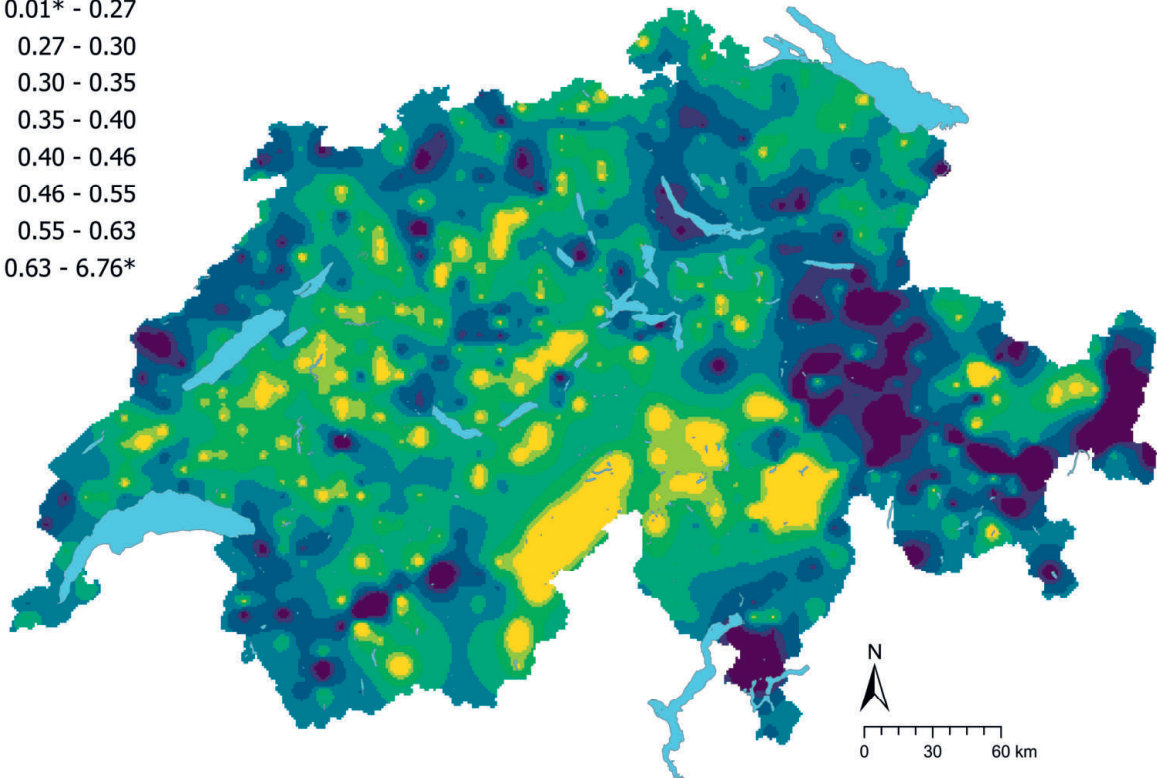
## Sb (mg/kg)

- $\leq 0.02$  (LD)
- 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
- $\geq 1.16$  (TIF)

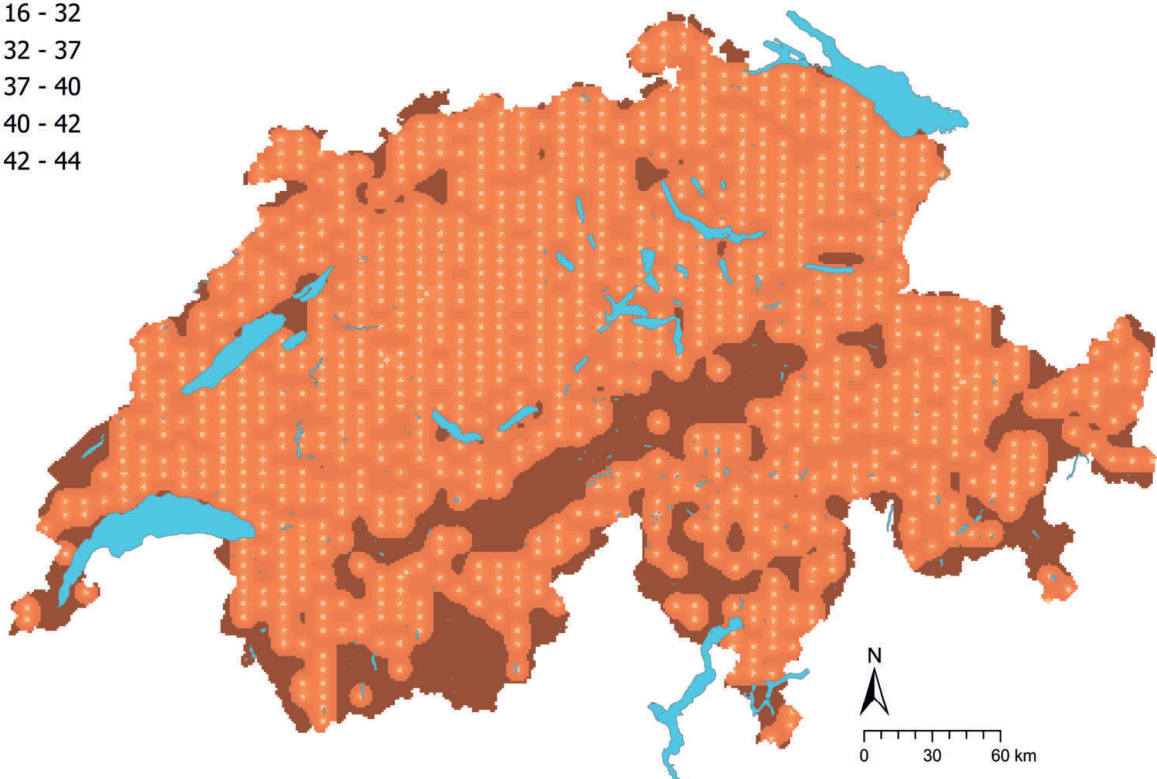
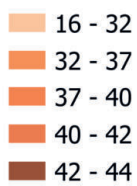


**Figure 9** | Distribution spatiale des concentrations en antimoine (mg/kg terre fine) mesurées sur les sites MBD, NABO et GEMAS. Lorsqu'il y a plusieurs échantillons simples par site, la médiane est représentée. Pour les valeurs mesurées inférieures à la limite de détection (LD), on utilise 0.5 fois la valeur de la LD. Les classes correspondent aux quantiles 5%-, 10%-, 25%-, 50%-, 75%-, 90%- et 95%. TIF : Tukey Inner Fence, valeur aberrante selon Reimann et al. (2018). LD : limite de détection.

## Sb (mg/kg)



## Sb CV (%)



**Figure 10** | Concentrations en antimoine interpolées (mg/kg de terre fine) des sites MBD, NABO et GEMAS (en haut) et coefficient de variation (%) des concentrations interpolées (en bas). Les concentrations ont été réparties en huit classes selon les quantiles 5%-, 10%-, 25%-, 50%-, 75%-, 90%- et 95%. Les coefficients de variation ont été répartis en cinq classes selon l'algorithme Seuils naturels de Jenks. L'interpolation a été effectuée par krigeage ordinaire (grille de 1 km × 1 km). Pour les classes des valeurs interpolées, la valeur minimale calculée à partir de la limite de détection et la valeur maximale des données ponctuelles (\*) sont indiquées.

## 4.2 Arsenic (As)

L'arsenic est un métalloïde qui se trouve, comme l'antimoine, dans le groupe 15 du tableau périodique des éléments. La teneur moyenne en arsenic dans la croûte terrestre se situe entre 2 et 5 mg/kg (Tamaki & Frankenberger, 1992). Le principal minéral de l'arsenic est l'arsénopyrite (FeAs<sub>2</sub>), dont la présence en Suisse est attestée principalement en Valais, aux Grisons et au Tessin (Pfeifer *et al.*, 2010). Les roches argileuses, les minéraux de fer sédimentaires, le charbon et les dépôts tourbeux et marécageux présentent des concentrations élevées en arsenic (NEROS, 2019). Des concentrations élevées en arsenic se rencontrent dans les calcaires et les argiles ferreux du Jura (Pfeifer *et al.*, 2010). Ces concentrations géogènes importantes en arsenic pourraient aussi se manifester par endroits dans la couche supérieure du sol (fig. 13).

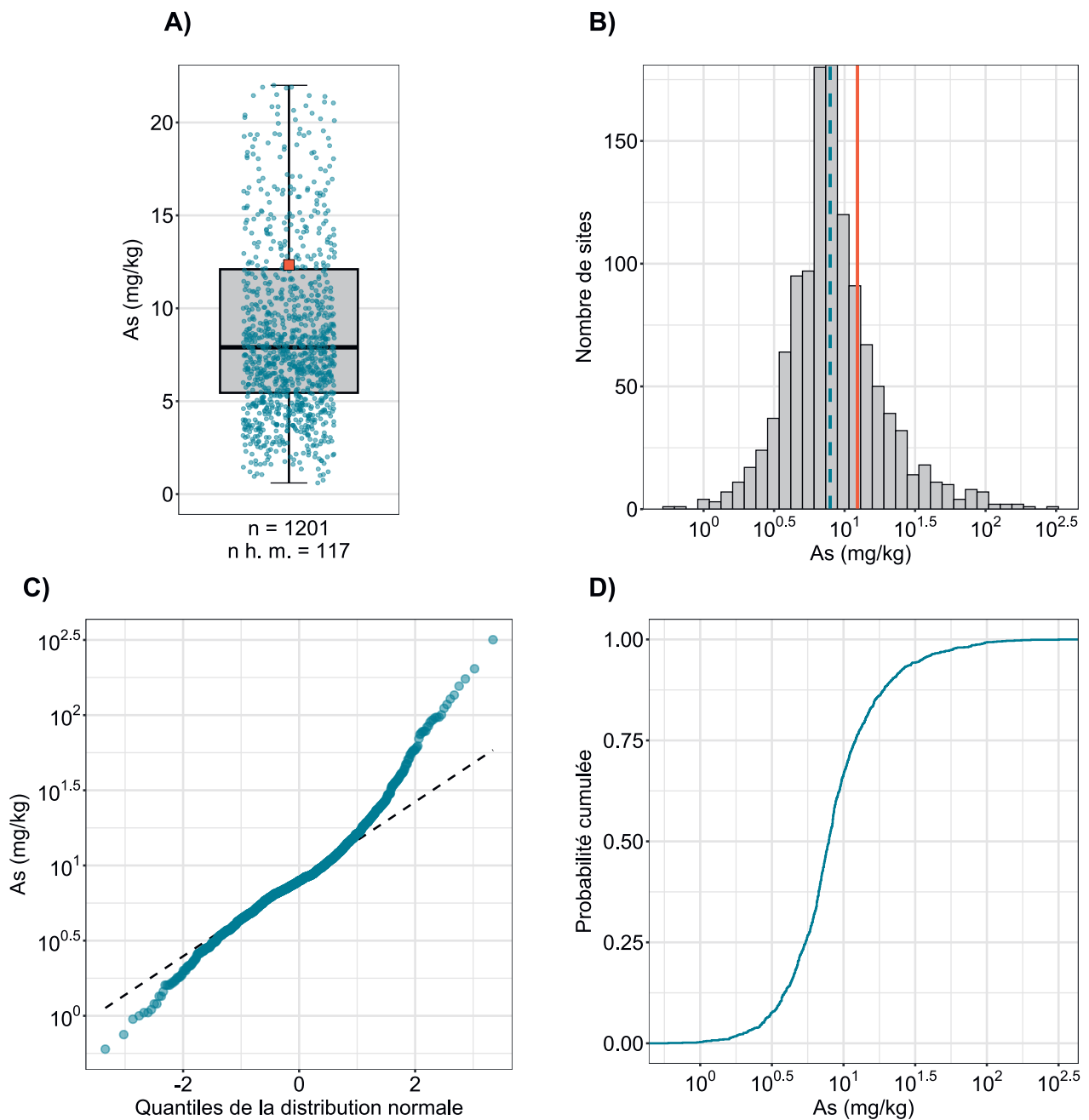
L'accumulation de l'arsenic dans les sols peut provenir de l'altération des roches contenant de l'arsenic et des transferts dus aux processus hydrothermaux (Pfeifer *et al.*, 2010), ainsi que des apports anthropiques. Parmi ces derniers peuvent être cités la fusion des minéraux arséniés, la combustion du charbon et les apports provenant de l'agriculture par l'intermédiaire des engrais, des insecticides, des herbicides, des fongicides, des aliments pour animaux de rente, des agents de conservation pour le bois, des produits pour les traitements antibactériens et des produits vermifuges (Arai, 2010 ; Sheppard *et al.*, 2009).

Comme pour l'antimoine, la mobilité de l'arsenic dans le sol dépend en grande partie des conditions d'oxydoréduction. Le degré de liaison de l'arsenic dans le sol est influencé par la présence d'oxydes de fer et d'aluminium, de minéraux argileux et par la teneur en calcium dans le sol (Arai, 2010). La sorption de l'arsenic dans le sol dépend en outre du pH ; l'adsorption de l'oxyanion arséniate sur la surface des oxydes, par exemple l'oxyde de fer, diminue avec l'augmentation du pH (Amelung *et al.*, 2018c). L'analyse des corrélations ne montre pas de corrélation entre les concentrations en arsenic et le pH, mais une faible corrélation avec les concentrations en fer est constatée (cf. 6.1). La similarité biogéochimique de l'arsenic et de l'antimoine susmentionnée se reflète aussi dans l'analyse factorielle, dans laquelle ces deux éléments sont proches (cf. 6.2).

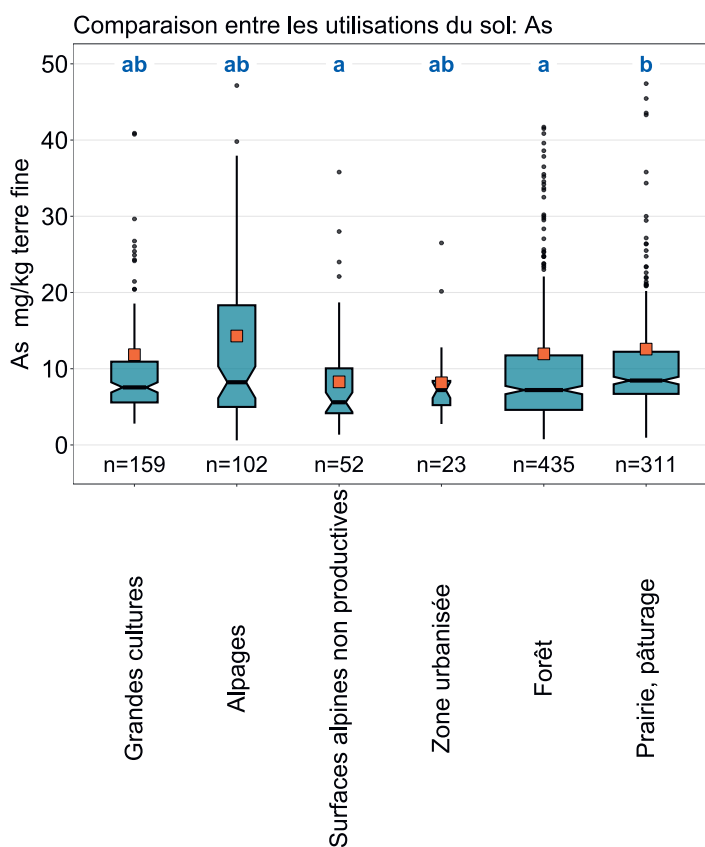
Les concentrations en arsenic mesurées dans la couche supérieure des sols suivent une loi log-normale unimodale asymétrique avec un coefficient positif (fig. 11), typique pour les éléments géochimiques. En ce qui concerne la distribution spatiale, des valeurs élevées ont souvent été mesurées dans le Jura oriental et en Engadine. C'est aussi dans ces régions que se trouvent la majorité des 48 sites qui présentent des concentrations en dehors de la valeur TIF et qui sont donc considérés comme des données aberrantes. Des enrichissements importants d'arsenic dans le sol ont été relevés en Suisse sur d'anciens sites d'extraction de minéral, par exemple dans les régions de Buus (BL) ou de Malcantone (TI) (AUE & Schmutz, 2016 ; NEROS, 2019). Ces régions présentent aussi des concentrations élevées dans le jeu de données utilisé pour le présent Atlas. Au sud des Alpes et sur le Plateau occidental, les teneurs en arsenic de la couche supérieure des sols sont comparativement faibles par rapport aux autres régions (fig. 13). Les concentrations en arsenic mesurées sur les surfaces cultivées ne sont pas plus élevées que celles mesurées dans les autres utilisations du sol. Les concentrations en arsenic dans la couche supérieure des sols sont significativement plus élevées dans les prairies et les pâturages que dans les forêts (fig. 12).

L'arsenic, surtout dans sa forme inorganique, peut déjà être toxique en très petite quantité, non seulement pour l'être humain et les animaux mais aussi pour les plantes ; à cet égard, il faut cependant noter que l'exposition à long terme (toxicité chronique) est plus déterminante que la toxicité aiguë (NEROS, 2019 ; Tamaki & Frankenberger, 1992). Selon les valeurs d'appréciation pour les substances potentiellement nocives définies par Eikmann *et al.* (1993), le seuil d'investigation de l'arsenic pour les jardins et les surfaces agricoles utiles est de 40 mg/kg, ce qui correspond à la valeur seuil du TIF. La valeur d'intervention de 80 mg/kg, définie par Mailänder & Hämman (2005) comme équivalente à la valeur d'assainissement selon l'OSol, est dépassée sur 17 sites.

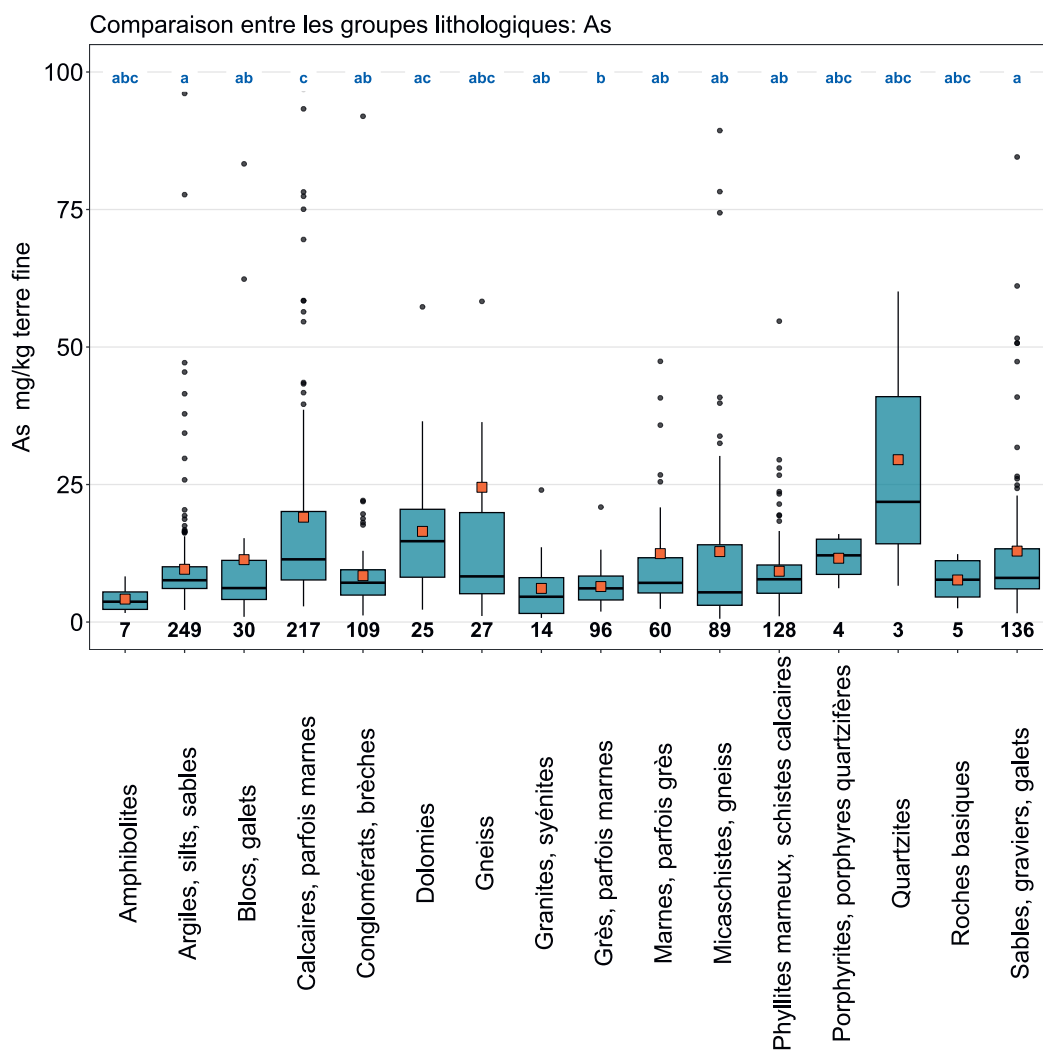
Élément	Symbole	Numéro atomique	Médiane	5 %	95 %
Arsenic	As	33	7.9 mg/kg	2.7 mg/kg	35.2 mg/kg



**Figure 11** | Distribution des concentrations en arsenic (mg/kg terre fine). La médiane des échantillons simples a été attribuée comme valeur pour chaque site. Les valeurs mesurées inférieures à la limite de détection n'ont pas été prises en compte. Le jeu de données représenté comprend les sites MBD, NABO et GEMAS.  $n$  = nombre total de sites,  $n \text{ h. m.}$  = sites hors moustaches.

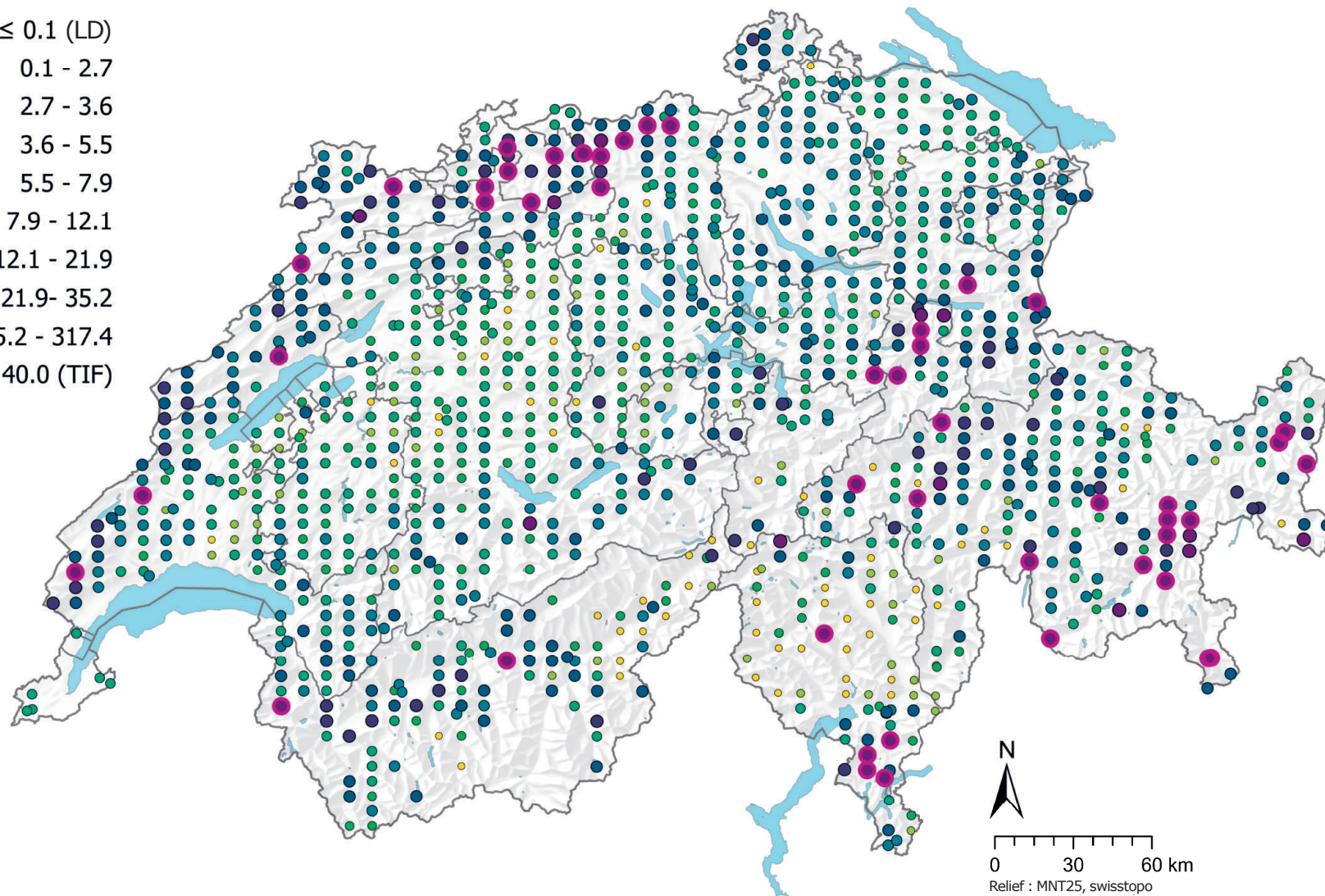


**Figure 12** | Comparaison des concentrations en arsenic (mg/kg de terre fine) entre les principales utilisations du sol des sites MBD relevées dans le cadre du programme MBD Z9 (en haut) et entre les groupes lithologiques et pétrographiques de la carte lithologique de la Suisse (1:500000, swisstopo, en bas). L'analyse se base sur la médiane des échantillons simples par site (jeux de données MBD, NABO et GEMAS). Le nombre de sites par groupe est indiqué sous la boîte. Lettres en bleu : différences significatives entre les groupes ( $p < 0.001$ ) sur la base d'un test de la somme des rangs de Wilcoxon avec un ajustement des valeurs  $p$  selon Benjamini et Hochberg. Toutes les valeurs aberrantes ne sont pas représentées. Carré orange : moyenne des données.



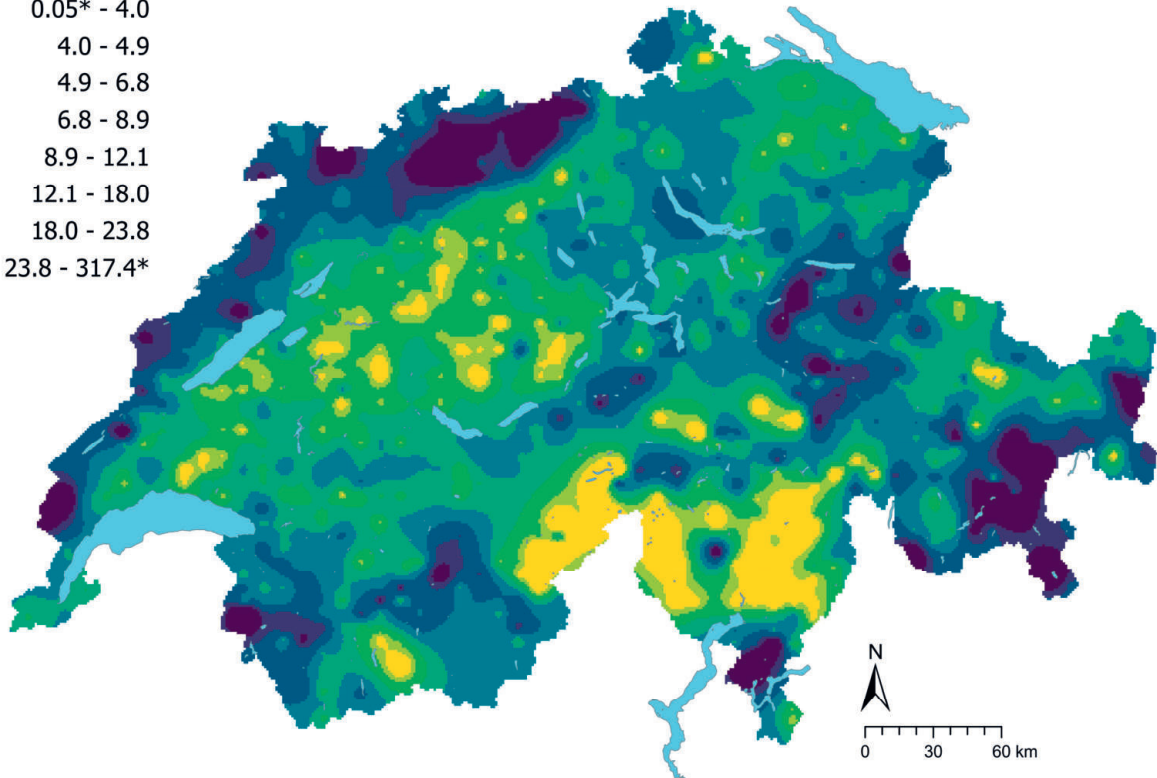
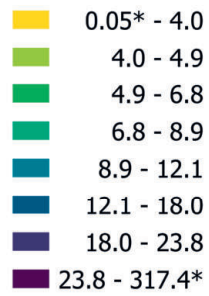
### As (mg/kg)

- $\leq 0.1$  (LD)
- 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
- $\geq 40.0$  (TIF)

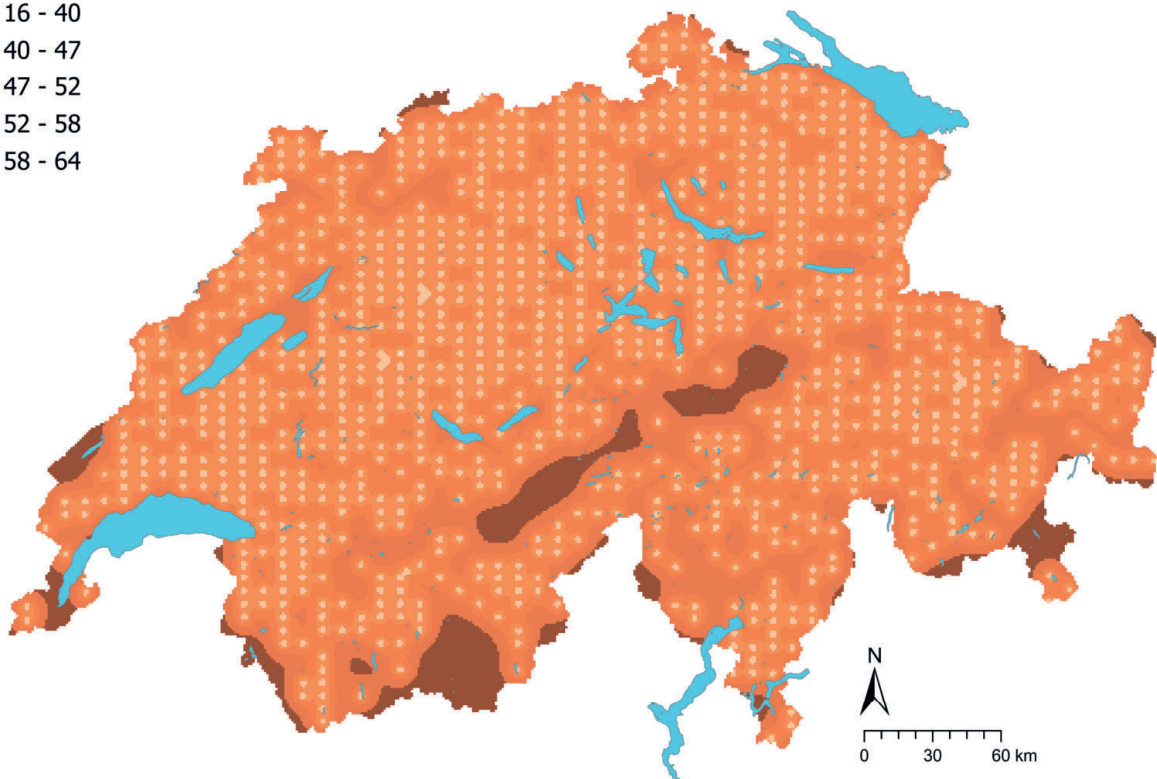
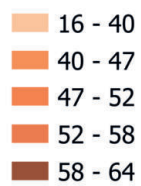


**Figure 13 |** Distribution spatiale des concentrations en arsenic (mg/kg terre fine) mesurées sur les sites MBD, NABO et GEMAS. Lorsqu'il y a plusieurs échantillons simples par site, la médiane est représentée. Pour les valeurs mesurées inférieures à la limite de détection (LD), on utilise 0.5 fois la valeur de la LD. Les classes correspondent aux quantiles 5%-, 10%-, 25%-, 50%-, 75%-, 90%- et 95%. TIF : Tukey Inner Fence, valeur aberrante selon Reimann et al. (2018). LD : limite de détection.

## As (mg/kg)



## As CV (%)



**Figure 14** | Concentrations en arsenic interpolées (mg/kg de terre fine) des sites MBD, NABO et GEMAS (en haut) et coefficient de variation (%) des concentrations interpolées (en bas). Les concentrations ont été réparties en huit classes selon les quantiles 5%-, 10%-, 25%-, 50%-, 75%-, 90%- et 95%. Les coefficients de variation ont été répartis en cinq classes selon l'algorithme Seuils naturels de Jenks. L'interpolation a été effectuée par krigeage ordinaire (grille de 1 km × 1 km). Pour les classes des valeurs interpolées, la valeur minimale calculée à partir de la limite de détection et la valeur maximale des données ponctuelles (\*) sont indiquée.



### 4.3 Plomb (Pb)

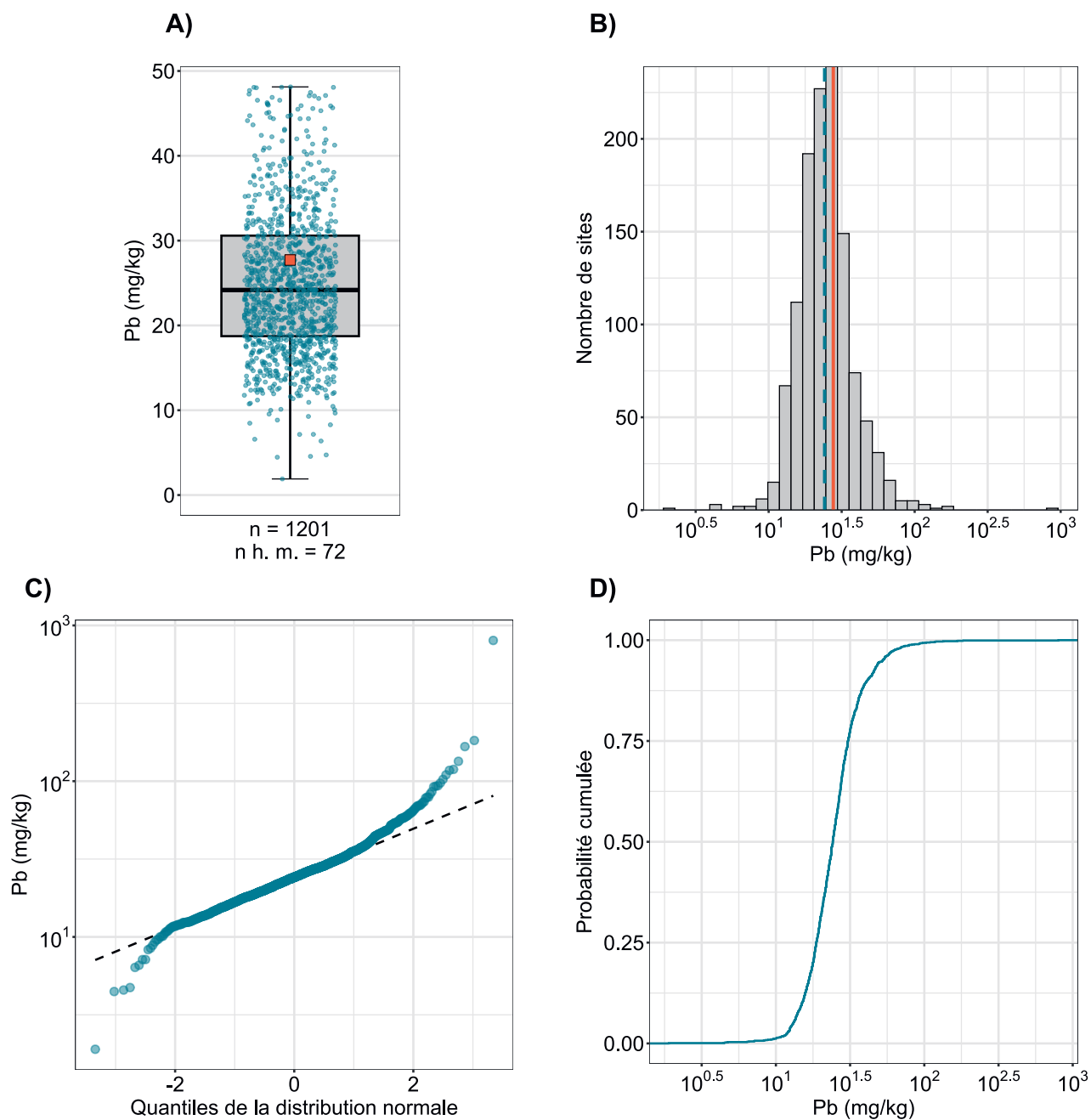
Le plomb appartient au groupe 14 du tableau périodique des éléments ; il est considéré comme un métal lourd en raison de sa densité élevée. Le principal minéral de plomb est un sulfure, la galène (PbS) (Hough, 2010). L'élément est cependant aussi présent sous forme de traces dans d'autres minéraux comme les feldspaths, les micas et la magnétite (Reimann *et al.*, 2014). Il faut s'attendre à trouver des teneurs élevées en plomb dans les roches granitiques et les roches sédimentaires qui présentent des teneurs importantes en minéraux argileux, en sulfures et en carbone organique ainsi que dans les grès riches en feldspaths et en micas (Tuchschmid, 1995). Alors que, selon Tuchschmid (1995), les roches carbonatées présentent des concentrations en plomb relativement faibles, les concentrations mesurées dans les échantillons du groupe principal des calcaires étaient significativement plus élevées que dans les autres groupes lithologiques et pétrographiques (fig. 16). La médiane des concentrations en plomb dans la couche supérieure des sols (24 mg/kg ; tab. 2) est supérieure aux teneurs typiques mesurées par Tuchschmid (1995) dans les différents faciès et lithofaciès géochimiques des roches-mères de Suisse (50 % des données de mesure, 6.8 à 22.9 mg/kg).

Simple à extraire et à traiter en raison de son point de fusion relativement bas (327.5 °C), le plomb est utilisé depuis plus de 5500 ans, d'abord dans la fabrication des tuyaux, comme pigment et dans la fabrication du verre et aujourd'hui dans les batteries (Reimann *et al.*, 2014). Mélangé à l'essence pour moteur jusqu'à son interdiction en 2000, le plomb est considéré comme le polluant principal du sol le long des routes (AGIR, 2020). Les sites le long des routes ont été exclus ; sur les autres sites, aucune corrélation entre les concentrations en plomb et les paramètres utilisés pour estimer les dépôts atmosphériques n'a été constatée (cf. 6.1). Les concentrations en plomb sont en revanche légèrement corrélées aux concentrations en cadmium et en mercure (respectivement  $R^2=0.57$  et  $R^2=0.59$ ), ce qui pourrait indiquer des sources similaires. Les sites qui présentent des valeurs de concentration en plomb supérieures à la valeur TIF se rencontrent souvent au sud des Alpes et dans le Jura occidental ainsi que dans certains endroits des Alpes (fig. 17). Dans le Plateau occidental et en Valais, les concentrations en plomb dans la couche supérieure du sol sont comparativement plus faibles.

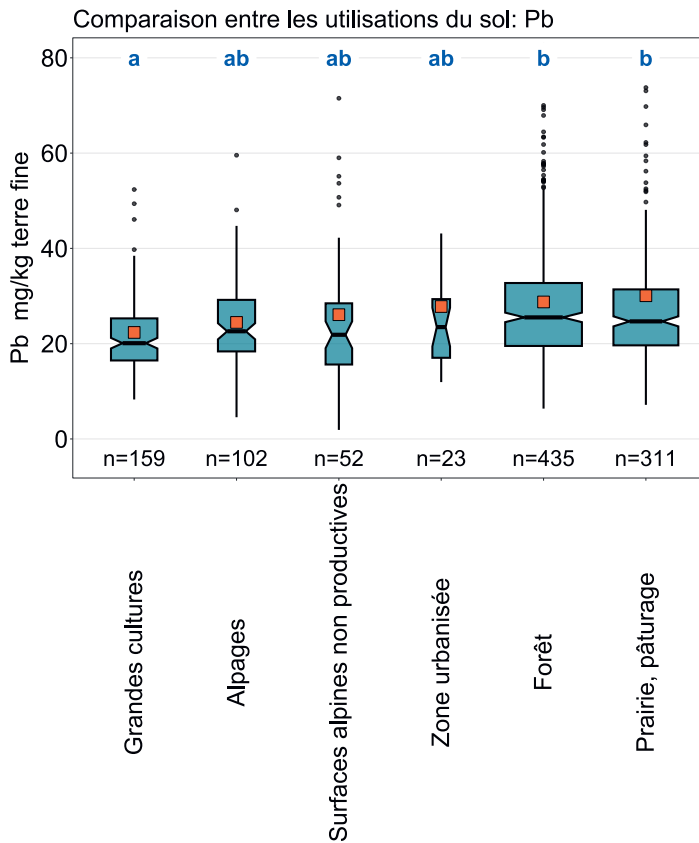
Les teneurs en plomb sont significativement plus élevées dans les forêts, les prairies et les pâturages que sur les sites de grandes cultures (fig. 16). Dans l'Atlas géochimique de l'Europe, les concentrations en plomb mesurées sur les sites d'herbages sont également supérieures à celles mesurées sur les sites de grandes cultures (médiane de respectivement 18 mg/kg et 16 mg/kg) ; selon ce rapport, cela pourrait être lié au fait que les échantillons des sites d'herbages présentent des teneurs en carbone organique total (*total organic carbon*, TOC) plus élevées (Reimann *et al.*, 2014). Les données de l'Atlas géochimique des sols de Suisse ne sont cependant que faiblement corrélées au TOC ( $R^2=0.47$ , cf. 3.4.2). Sur les sites du NABO, une diminution générale des concentrations en plomb a été observée pour toutes les utilisations du sol entre 1985 et 2009 (Gubler *et al.*, 2015). Les auteurs supposent que cette diminution est due, d'une part, au recul des apports atmosphériques par suite de l'interdiction de l'essence plombée et, d'autre part, au mélange des couches du sol, qui entraîne une dilution de la concentration en plomb.

Le plomb est considéré comme extrêmement toxique pour l'être humain et les organismes aquatiques (Reimann *et al.*, 2014). La valeur de tolérance définie par Eikmann *et al.* (1993) pour les surfaces agricoles utiles est de 500 mg/kg. Elle est dépassée sur un site. Le plus souvent, seule une petite partie de la concentration totale de plomb dans le sol est biodisponible ; une grande partie ne se trouve pas sous forme dissoute, mais adsorbée ou précipitée (Hough, 2010).

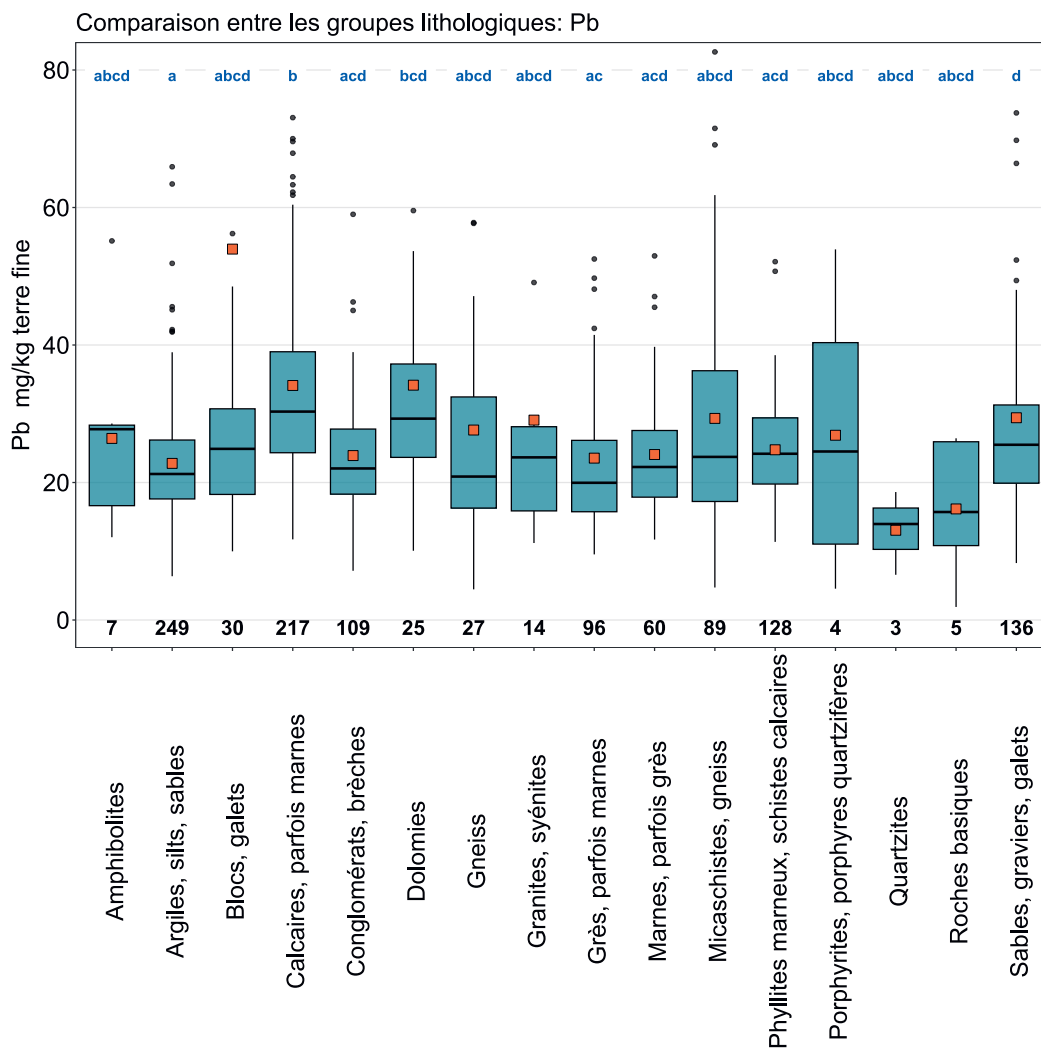
Élément	Symbole	Numéro atomique	Médiane	5 %	95 %
Plomb	Pb	82	24.2 mg/kg	13.1 mg/kg	52.4 mg/kg



**Figure 15** | Distribution des concentrations en plomb (mg/kg terre fine). La médiane des échantillons simples a été attribuée comme valeur pour chaque site. Le jeu de données représenté comprend les sites MBD, NABO et GEMAS.  $n$  = nombre total de sites,  $n \text{ h. m.}$  = sites hors moustaches.

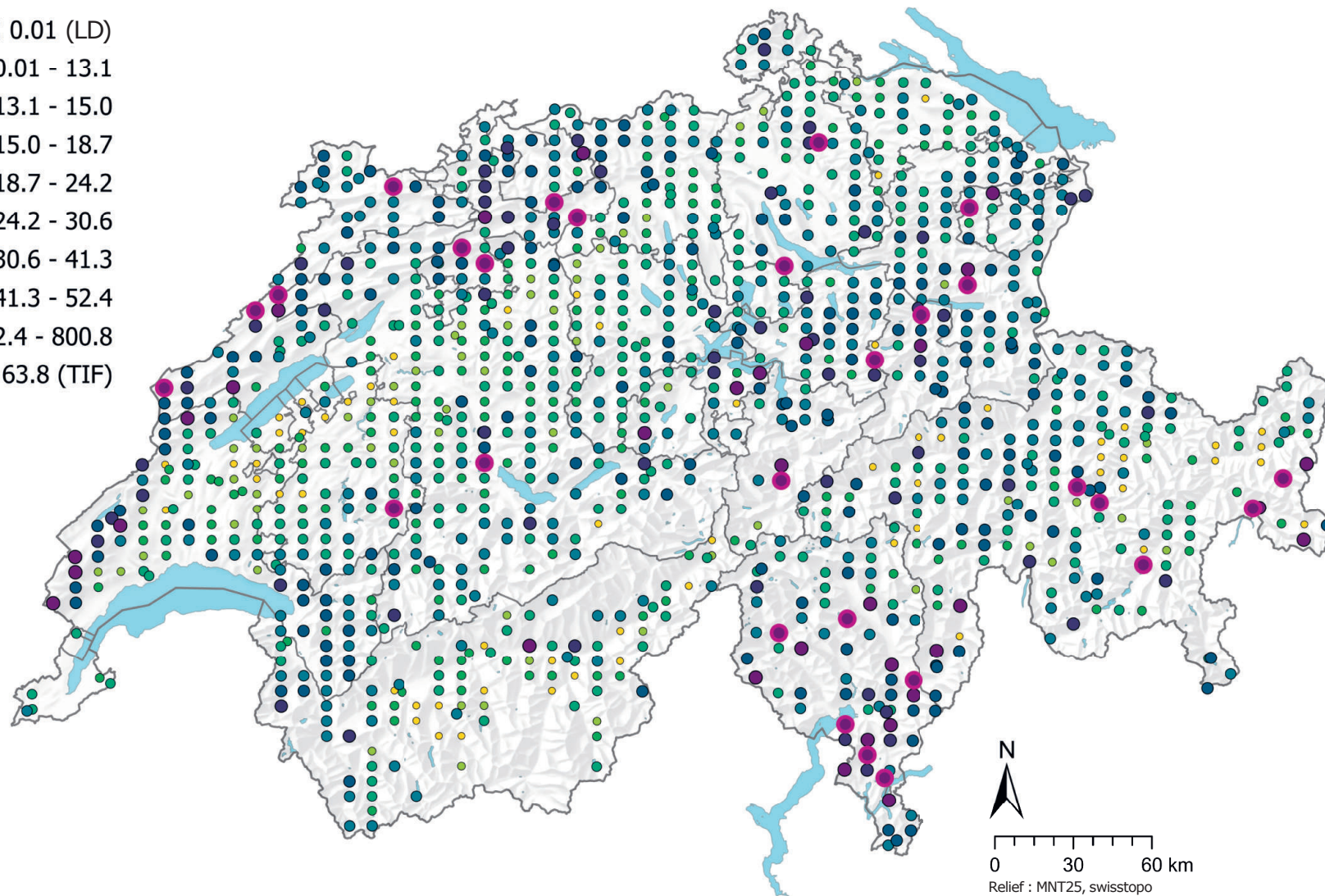


**Figure 16** | Comparaison des concentrations en plomb (mg/kg de terre fine) entre les principales utilisations du sol des sites MBD relevées dans le cadre du programme MBD Z9 (en haut) et entre les groupes lithologiques et pétrographiques de la carte lithologique de la Suisse (1:500 000, swisstopo, en bas). L'analyse se base sur la médiane des échantillons simples par site (jeux de données MBD, NABO et GEMAS). Le nombre de sites par groupe est indiqué sous la boîte. Lettres en bleu : différences significatives entre les groupes ( $p < 0.001$ ) sur la base d'un test de la somme des rangs de Wilcoxon avec un ajustement des valeurs p selon Benjamini et Hochberg. Toutes les valeurs aberrantes ne sont pas représentées. Carré orange : moyenne des données.



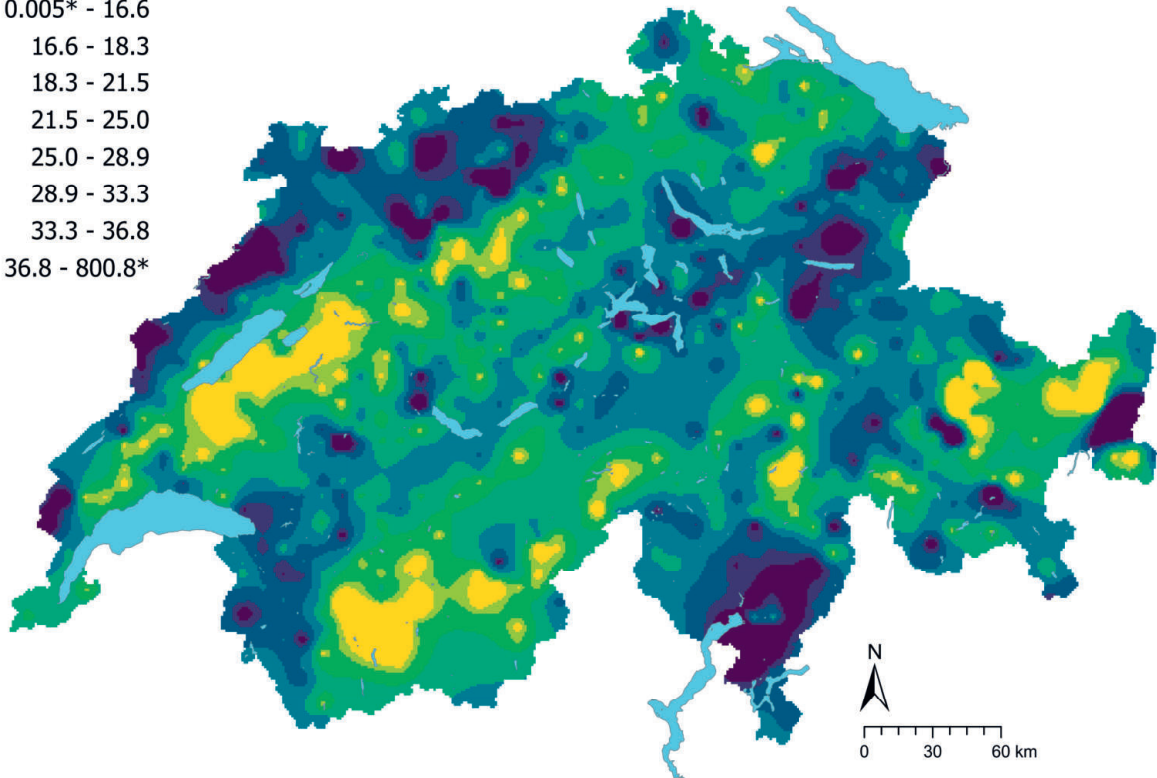
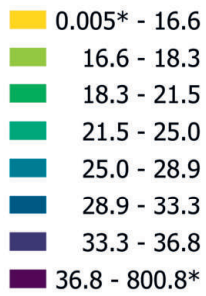
## Pb (mg/kg)

- $\leq 0.01$  (LD)
- 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
- $\geq 63.8$  (TIF)

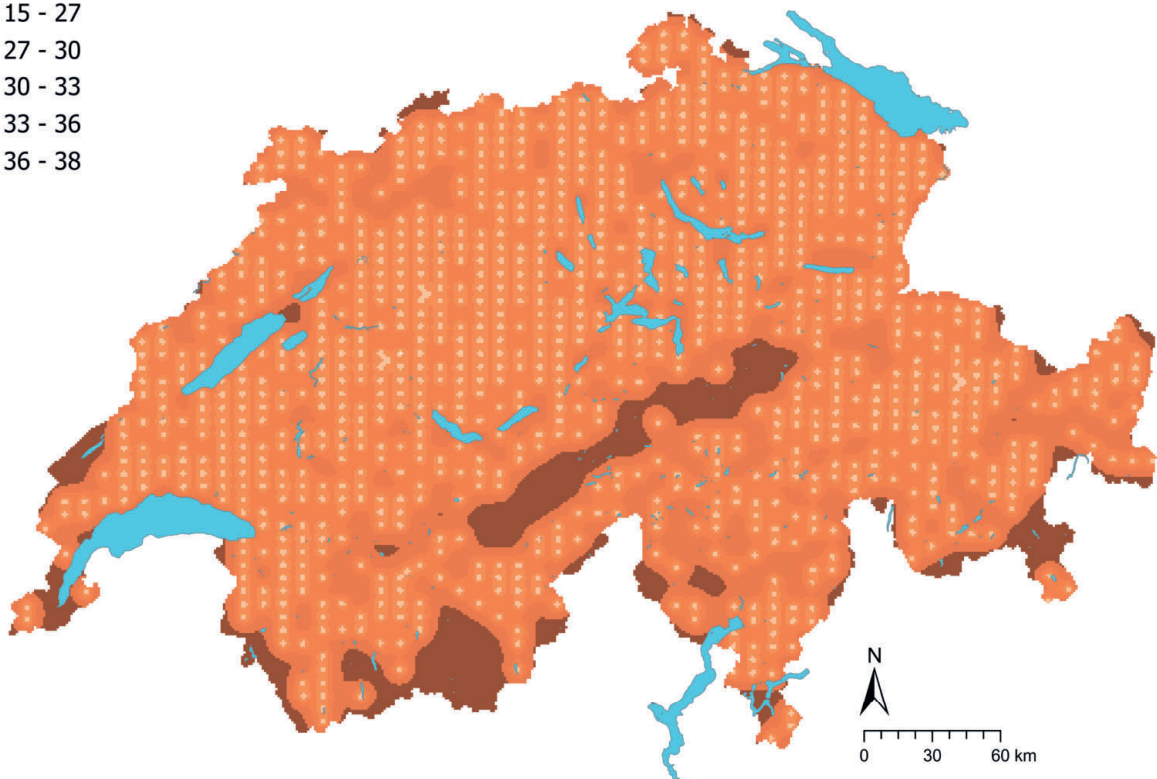
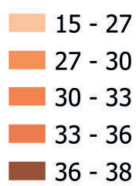


**Figure 17 |** Distribution spatiale des concentrations en plomb (mg/kg terre fine) mesurées sur les sites MBD, NABO et GEMAS. Lorsqu'il y a plusieurs échantillons simples par site, la médiane est représentée. Pour les valeurs mesurées inférieures à la limite de détection (LD), on utilise 0.5 fois la valeur de la LD. Les classes correspondent aux quantiles 5%-, 10%-, 25%-, 50%-, 75%-, 90%- et 95%. TIF : Tukey Inner Fence, valeur aberrante selon Reimann et al. (2018). LD : limite de détection.

## Pb (mg/kg)



## Pb CV (%)



**Figure 18** | Concentrations en plomb interpolées (mg/kg de terre fine) des sites MBD, NABO et GEMAS (en haut) et coefficient de variation (%) des concentrations interpolées (en bas). Les concentrations ont été réparties en huit classes selon les quantiles 5%, 10%, 25%, 50%, 75%, 90% et 95%. Les coefficients de variation ont été répartis en cinq classes selon l'algorithme Seuils naturels de Jenks. L'interpolation a été effectuée par krigeage ordinaire (grille de 1 km × 1 km). Pour les classes des valeurs interpolées, la valeur minimale calculée à partir de la limite de détection et la valeur maximale des données ponctuelles (\*) sont indiquées.

## 4.4 Cadmium (Cd)

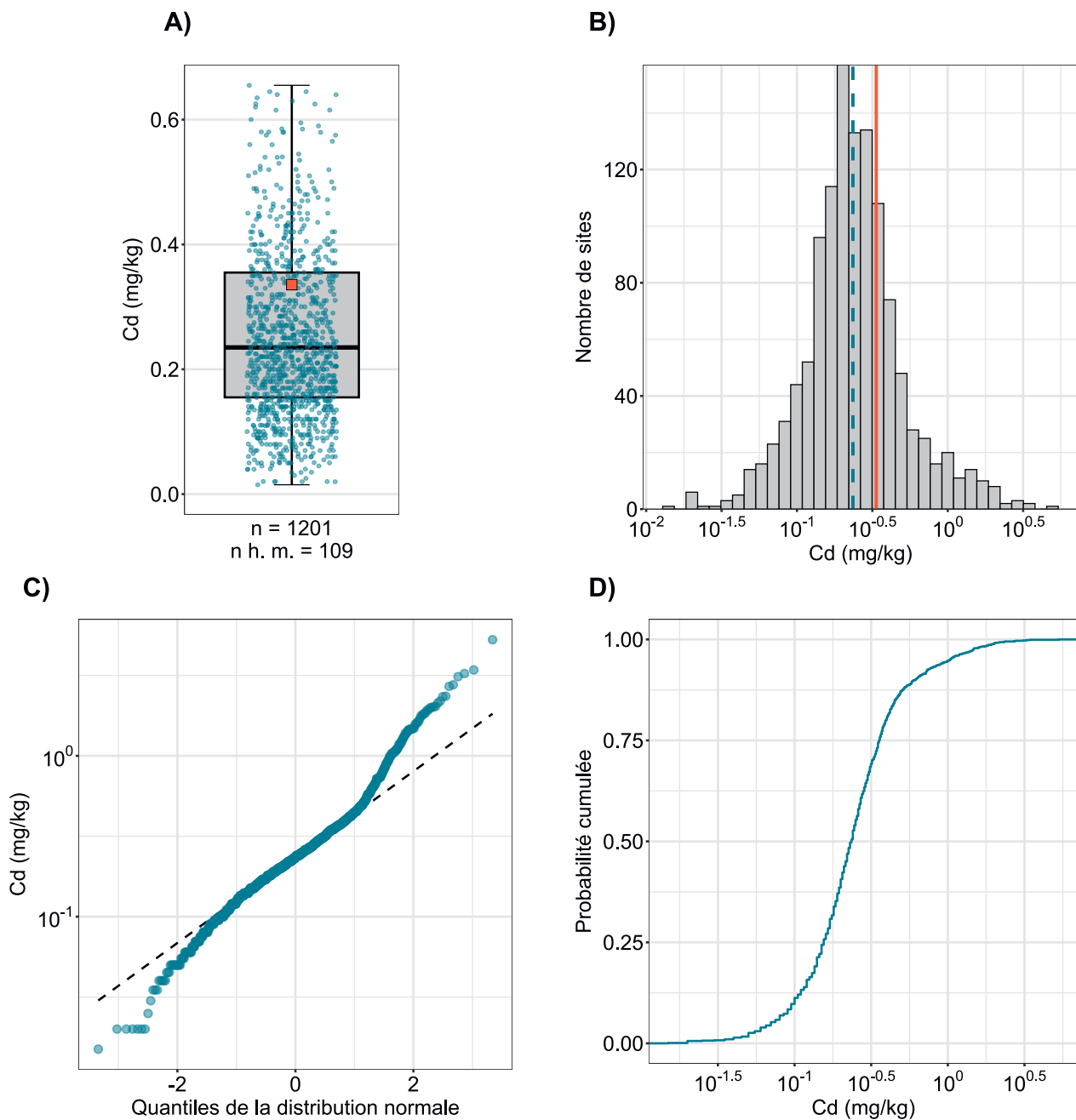
Le cadmium est un métal du groupe 12 du tableau périodique des éléments. Les principaux minéraux du cadmium sont rares (p. ex. la greenockite), mais cet élément est aussi présent sous forme de traces dans les silicates ferromagnésiens (p. ex. les amphiboles et la biotite), les oxydes de fer (la magnétite) et les minerais de zinc (la sphalérite) (Tuchschmid, 1995). Le cadmium est fréquemment associé au zinc et leurs propriétés géochimiques sont proches (Tuchschmid, 1995). Les deux éléments présentent également des propriétés semblables dans le sol et en ce qui concerne leur absorption par les plantes (Chaney, 2010 ; Khan *et al.*, 2014). Cette proximité pourrait se refléter dans la corrélation (à vrai dire faible) entre les concentrations en cadmium et en zinc mesurées ( $R^2=0.65$ , cf. 6.1).

Dans le sol, le cadmium peut être mobile, en particulier lorsque les conditions sont oxydantes et le pH inférieur à 8 ; l'ion  $Cd^{2+}$  tend cependant à être adsorbé sur les minéraux argileux et la matière organique du sol ou à former des complexes avec des hydroxydes de fer et de manganèse (Reimann *et al.*, 2014). Les concentrations en cadmium dans les échantillons de couche supérieure du sol appartenant au groupe des calcaires sont nettement plus élevées que dans les autres groupes (fig. 20). Cela pourrait s'expliquer d'une part par la présence de cadmium dans les calcaires d'origine géogène (calcaires minéralisés ; Tuchschmid, 1995) et, d'autre part, par le fait que les calcaires s'altèrent plus rapidement que les silicates, ce qui peut entraîner une accumulation de cadmium dans le sol (Quezada-Hinojosa *et al.*, 2015). En outre, lorsque le pH est supérieur à 8, le cadmium peut précipiter avec des carbonates (Reimann *et al.*, 2014). L'altération des calcaires peut aussi entraîner une accumulation de minéraux argileux, qui immobilisent alors les ions cadmium libérés par des processus de sorption. Le fait que les concentrations en cadmium sont faiblement négativement corrélées avec la teneur en sable et en même temps faiblement positivement corrélées avec la teneur en argile ( $R^2=0.55$ , cf. 6.1) pourrait être un indice de la sorption du cadmium sur les minéraux argileux. En plus des processus d'altération, le cadmium peut s'accumuler dans le sol par suite de la fertilisation ou d'apports atmosphériques (p. ex. combustion du charbon) (Imseng *et al.*, 2018 ; Keller & Schulin, 2003 ; Wiggenhauser *et al.*, 2019). Les concentrations en cadmium mesurées dans les prairies et les pâturages sont significativement plus élevées que dans les autres utilisations du sol (fig. 20). Dans leur étude, Bigalke *et al.* (2017) n'ont cependant pas mis en évidence de différences significatives entre les concentrations en cadmium sur les sites de grandes cultures et celles sur les sites d'herbages. Les auteurs imputent cette situation au fait que l'accumulation de cadmium sur les sites de grandes cultures due à l'épandage d'engrais minéraux phosphatés est masquée par d'autres apports (engrais de ferme, cendres de boue d'épuration et dépôts atmosphériques) et par les émissions liées à la récolte et à la gestion des sols cultivés.

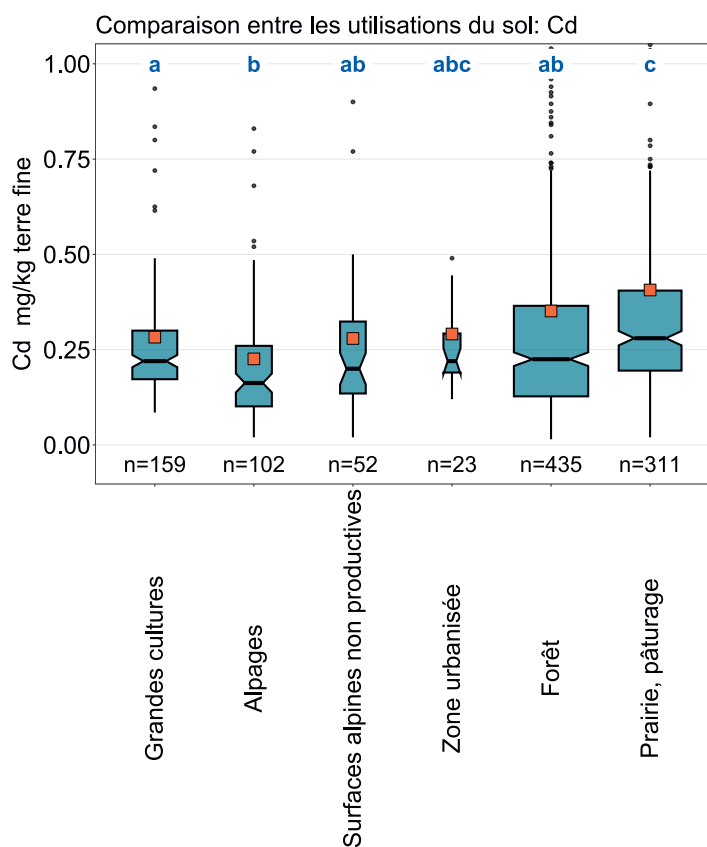
Avec une médiane de 0.24 mg/kg (tab. 2), les teneurs en cadmium dans la couche supérieure des sols sont légèrement supérieures aux teneurs typiques des roches-mères (0.06 à 0.23 mg/kg) ainsi qu'aux teneurs typiques théoriques pour les sols décarbonatés sur calcaires (0.3 à 0.7 mg/kg ; Tuchschmid, 1995). En comparaison européenne, la médiane des concentrations en cadmium dans les sols supérieurs de Suisse est légèrement plus élevée que celle documentée par Reimann *et al.* (2014) dans les terres assolées (0.18 mg/kg) et les sites d'herbages (0.20 mg/kg). D'après la distribution spatiale, les teneurs en cadmium dans la couche supérieure des sols du Jura sont plus élevées que dans 95 % des autres sites, avec des valeurs dépassant 1 mg/kg (fig. 21). Ces résultats indiquent que, dans le Jura, le cadmium s'accumule dans la couche supérieure des sols, probablement par suite des processus d'altération des calcaires. Sur le Plateau, les concentrations en cadmium sont relativement basses.

La valeur de tolérance pour les surfaces agricoles utiles de 2 mg/kg définie par Eikmann *et al.* (1993) est dépassée sur 12 sites.

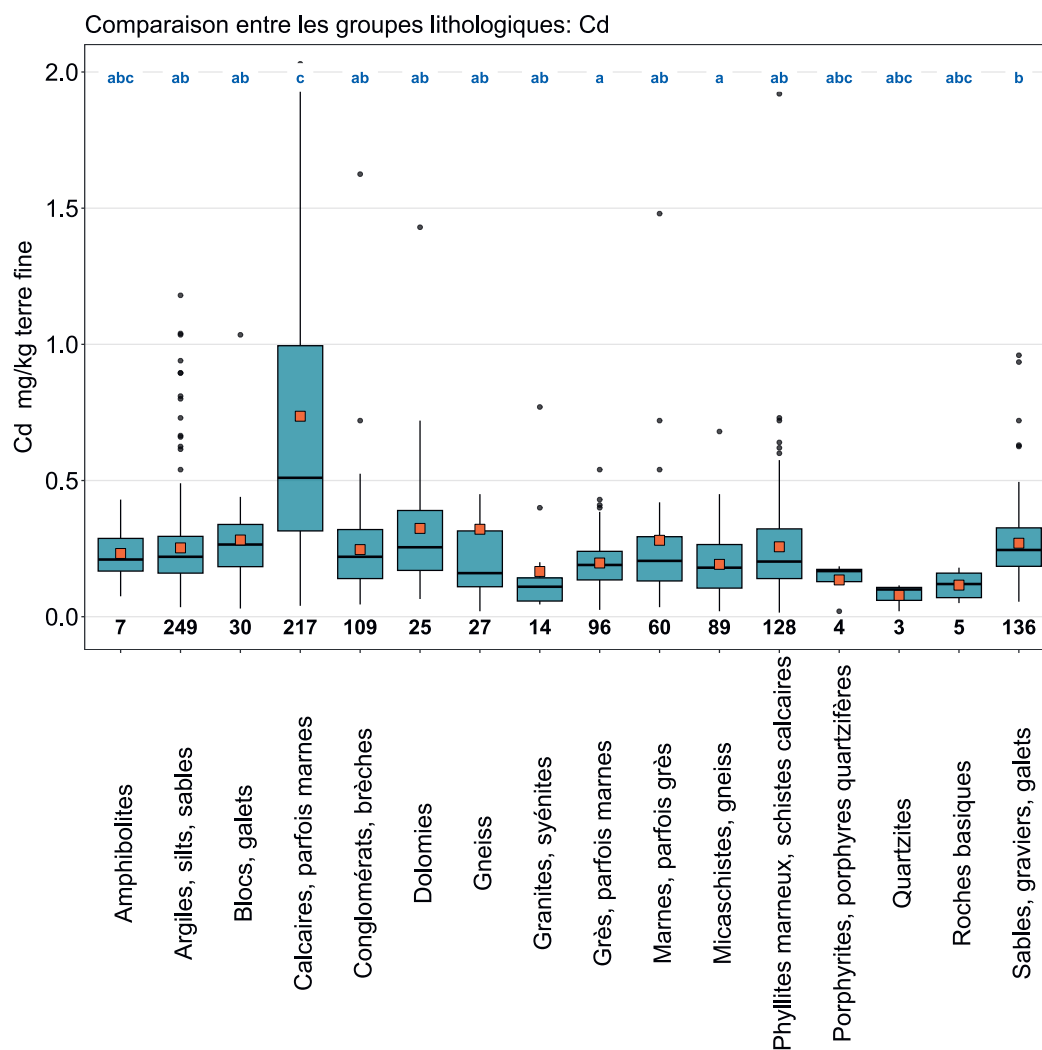
Élément	Symbole	Numéro atomique	Médiane	5 %	95 %
Cadmium	Cd	48	0.24 mg/kg	0.07 mg/kg	1.04 mg/kg



**Figure 19** | Distribution des concentrations en cadmium (mg/kg terre fine). La médiane des échantillons simples a été attribuée comme valeur pour chaque site. Les valeurs mesurées inférieures à la limite de détection n'ont pas été prises en compte. Le jeu de données représenté comprend les sites MBD, NABO et GEMAS. n = nombre total de sites, n h. m. = sites hors moustaches.



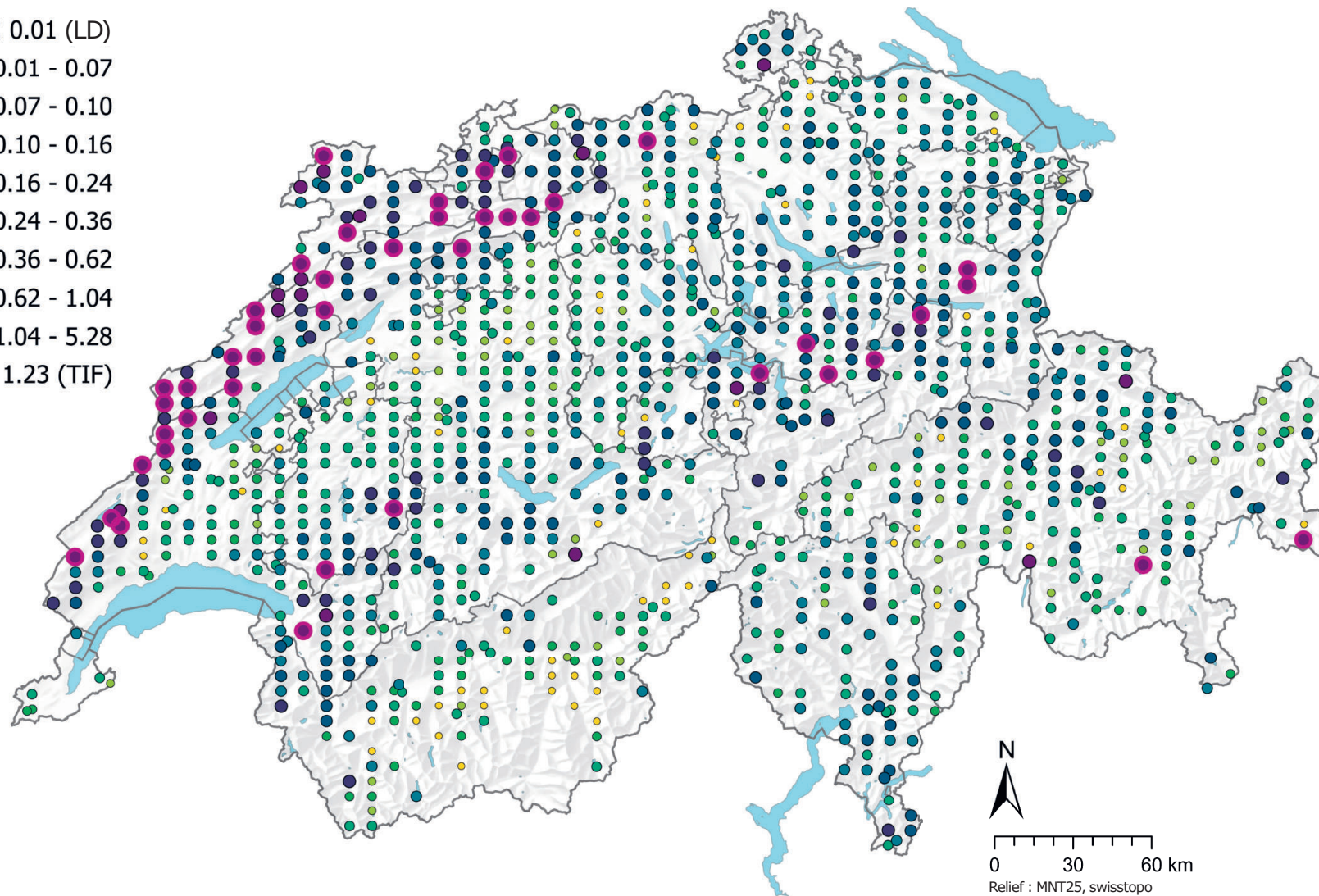
**Figure 20** | Comparaison des concentrations en cadmium (mg/kg de terre fine) entre les principales utilisations du sol des sites MBD relevées dans le cadre du programme MBD Z9 (en haut) et entre les groupes lithologiques et pétrographiques de la carte lithologique de la Suisse (1:500000, swisstopo, en bas). L'analyse se base sur la médiane des échantillons simples par site (jeux de données MBD, NABO et GEMAS). Le nombre de sites par groupe est indiqué sous la boîte. Lettres en bleu : différences significatives entre les groupes ( $p < 0.001$ ) sur la base d'un test de la somme des rangs de Wilcoxon avec un ajustement des valeurs p selon Benjamini et Hochberg. Toutes les valeurs aberrantes ne sont pas représentées. Carré orange : moyenne des données





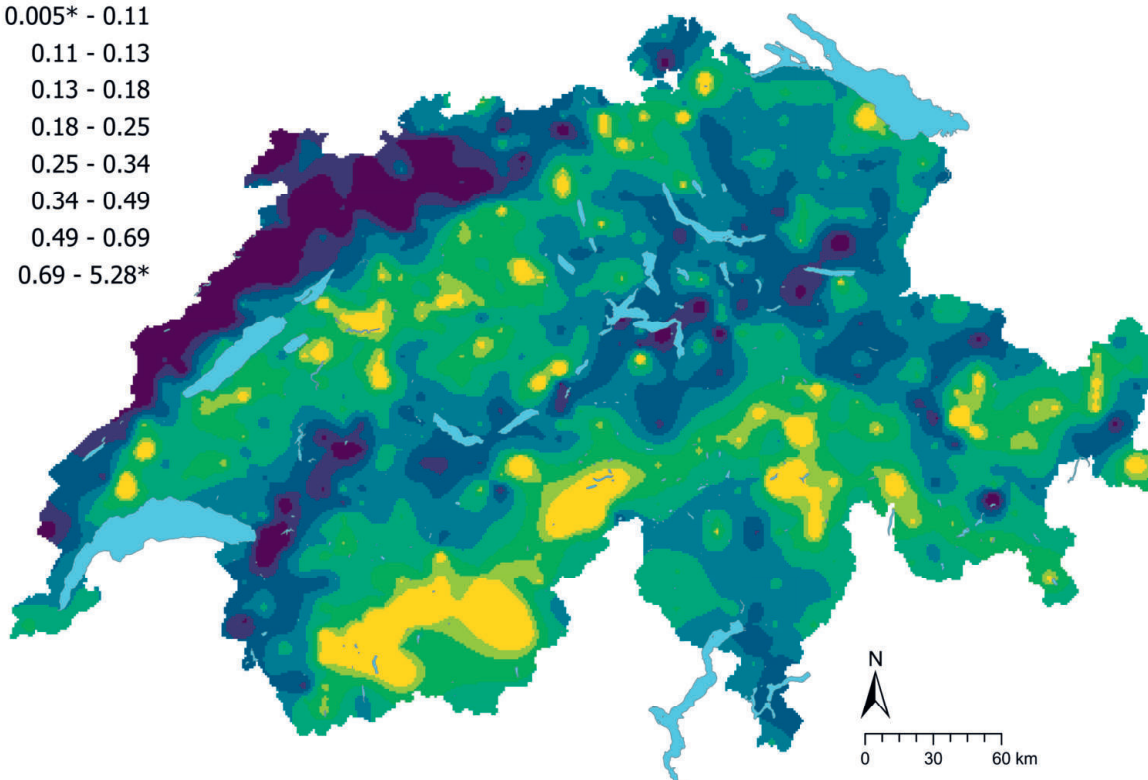
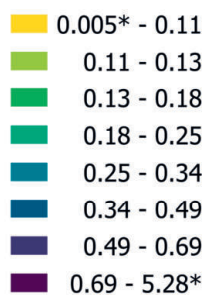
### Cd (mg/kg)

- $\leq 0.01$  (LD)
- 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
- $\geq 1.23$  (TIF)

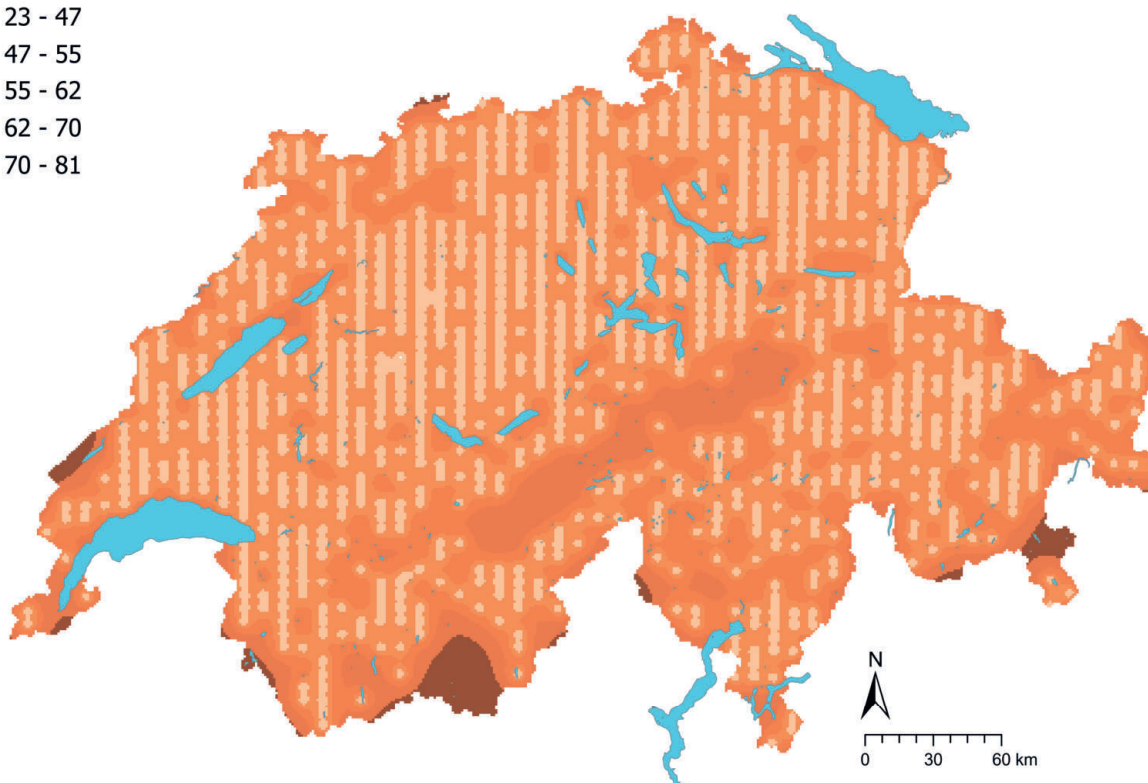
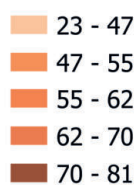


**Figure 21** | Distribution spatiale des concentrations en cadmium (mg/kg terre fine) mesurées sur les sites MBD, NABO et GEMAS. Lorsqu'il y a plusieurs échantillons simples par site, la médiane est représentée. Pour les valeurs mesurées inférieures à la limite de détection (LD), on utilise 0.5 fois la valeur de la LD. Les classes correspondent aux quantiles 5%-, 10%-, 25%-, 50%-, 75%-, 90%- et 95%. TIF : Tukey Inner Fence, valeur aberrante selon Reimann et al. (2018). LD : limite de détection.

## Cd (mg/kg)



## Cd CV (%)



**Figure 22** | Concentrations en cadmium interpolées (mg/kg de terre fine) des sites MBD, NABO et GEMAS (en haut) et coefficient de variation (%) des concentrations interpolées (en bas). Les concentrations ont été réparties en huit classes selon les quantiles 5%-, 10%-, 25%-, 50%-, 75%-, 90% et 95%. Les coefficients de variation ont été répartis en cinq classes selon l'algorithme Seuils naturels de Jenks. L'interpolation a été effectuée par krigeage ordinaire (grille de 1 km × 1 km). Pour les classes des valeurs interpolées, la valeur minimale calculée à partir de la limite de détection et la valeur maximale des données ponctuelles (\*) sont indiquées.

## 4.5 Calcium (Ca)

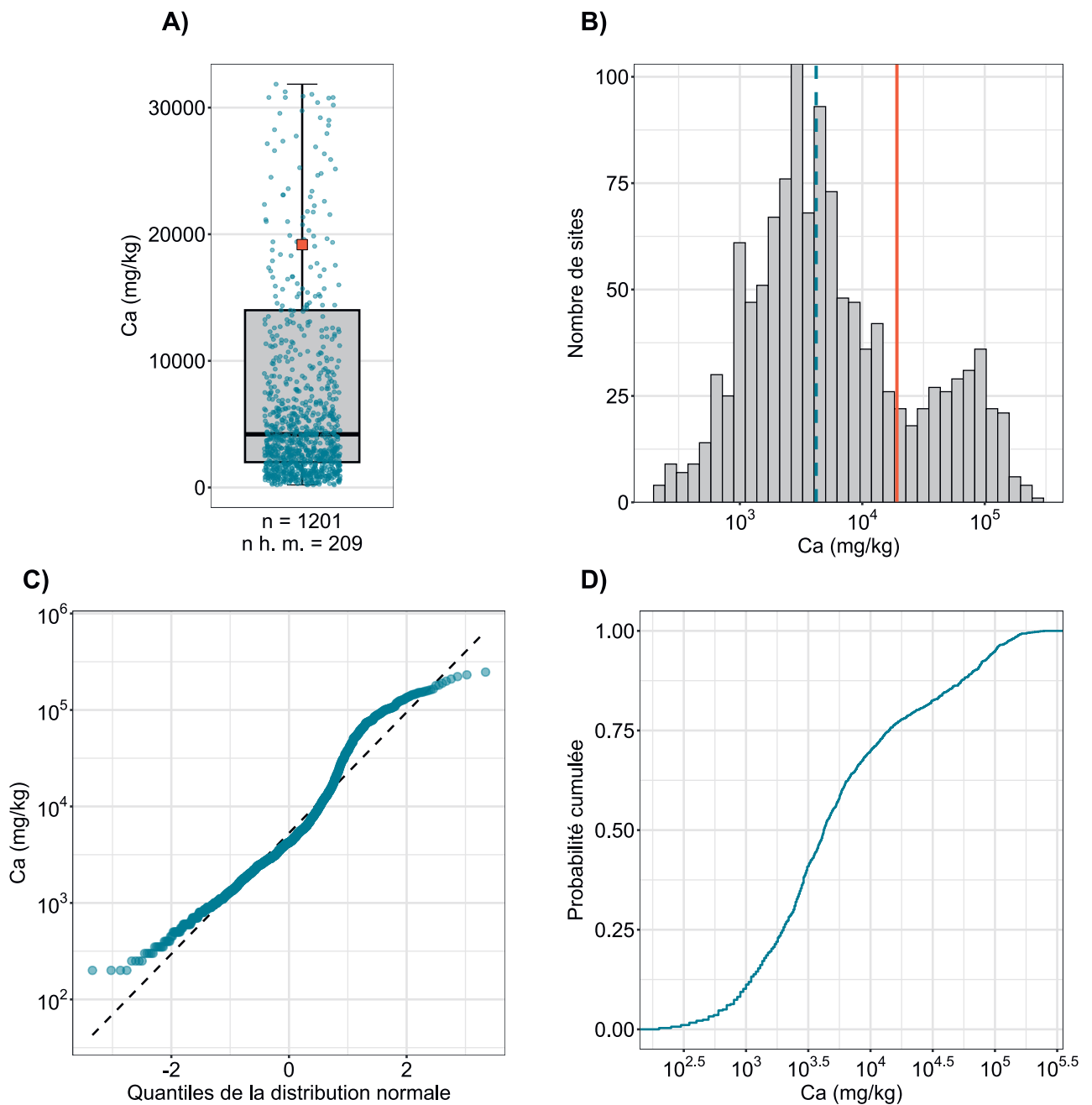
Le calcium est un métal alcalinoterreux essentiel du groupe 2 du tableau périodique des éléments et représente 3.4% de la masse de la géosphère (croûte terrestre + atmosphère + hydrosphère) (Fluck & Heumann, 2017). Le calcium se classe au cinquième rang, par ordre d'abondance, des éléments de l'écorce terrestre et il est un constituant important de minéraux, par exemple la calcite ( $\text{CaCO}_3$ ), le gypse ( $\text{CaSO}_4$ ) et la dolomite ( $\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$ ), qui s'altèrent comparativement rapidement par rapport à d'autres minéraux (Reimann *et al.*, 2014). La présence fréquente de calcium dans les roches carbonatées se reflète aussi dans les concentrations élevées en calcium dans les couches supérieures des sols sur les calcaires et les dolomies (fig. 24). Le groupe hétérogène des sables, graviers et galets, qui représente un mélange de toutes les roches et minéraux possibles, possède aussi une teneur élevée en calcium.

L'altération des carbonates de calcium et d'autres minéraux contenant du calcium, qui dépend du pH, libère principalement des ions  $\text{Ca}^{2+}$  qui sont ensuite liés dans le sol sous une forme interchangeable (Amelung *et al.*, 2018b). Les concentrations en calcium sont en conséquence fortement corrélées aux teneurs en carbonates de calcium mesurées et au pH ( $R^2 > 0.9$ , cf. 3.4.2), ce qui apparaît aussi dans le groupement de ces trois paramètres dans l'analyse factorielle (cf. 3.4.3.). Les ions  $\text{Ca}^{2+}$  remplissent deux fonctions importantes dans le sol : ils contribuent à stabiliser les agrégats du complexe argilo-humique et influencent les concentrations d'éléments traces dans la solution du sol (Amelung *et al.*, 2018b ; Reimann *et al.*, 2014). Les concentrations en calcium sont faiblement corrélées avec les concentrations en cadmium ( $R^2=0.54$ , cf. 6.1), ce qui pourrait être dû, d'une part, aux processus d'altération des calcaires et à la coaccumulation subséquente de cadmium et de calcium dans le sol et, d'autre part, à l'échange entre les cations  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Cd}^{2+}$  sur les surfaces de sorption dans le sol ou à leur précipitation avec des carbonates. En outre, l'ion  $\text{Ca}^{2+}$  issu entre autres du carbonate de calcium, est un constituant important du système tampon dans le sol, raison pour laquelle, en agriculture, on épand de la chaux pour prévenir l'acidification du sol. Le calcium joue en outre un rôle essentiel pour la croissance des plantes et influe sur la tolérance au froid et au stress, la répartition des racines et la forme des feuilles (Amelung *et al.*, 2018b). Chez l'être humain, le calcium entre dans la composition des os et joue un rôle important dans le fonctionnement du système nerveux (Reimann *et al.*, 2014). Pour évaluer s'il existe une carence en calcium dans le sol, il faut, en plus du pH, considérer la teneur en calcium dans la solution du sol, qui est déterminante à cet égard, et non sa teneur totale (Amelung *et al.*, 2018).

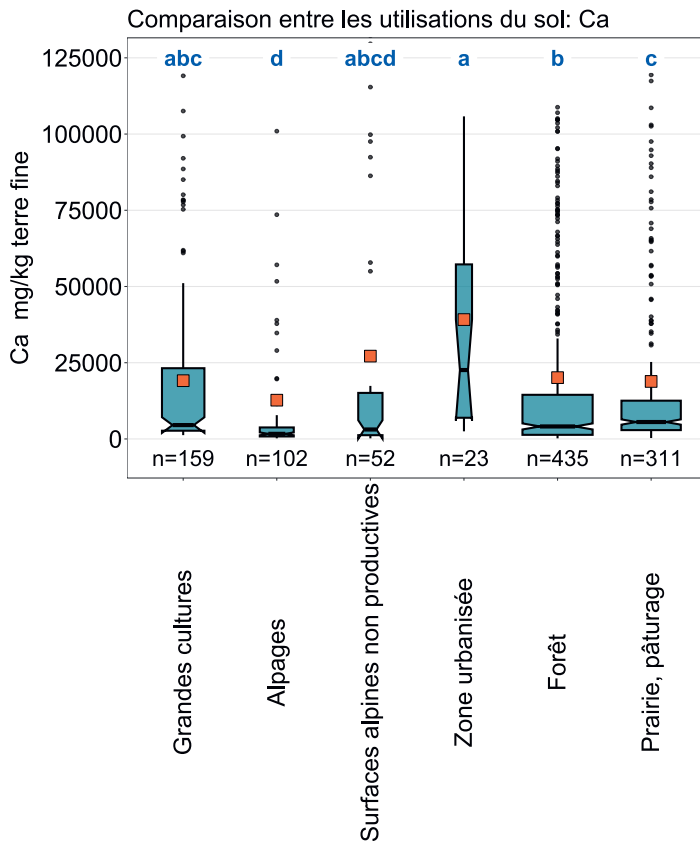
Les concentrations en calcium mesurées suivent une distribution bimodale, ce qui pourrait indiquer l'existence de deux processus principaux différents en ce qui concerne l'appauvrissement et l'enrichissement de l'élément dans la couche supérieure du sol (fig. 23). Une distribution décrit probablement la répartition naturelle des concentrations de l'élément due à la roche-mère riche en calcaire et aux processus pédogénétiques, tandis qu'une seconde distribution représenterait vraisemblablement les influences anthropiques principales comme le chaulage ou la fertilisation des terres agricoles (Amelung *et al.*, 2018b). Par ailleurs, les zones urbanisées présentent des concentrations en calcium nettement plus élevées que les autres utilisations du sol, ce qui indique une empreinte anthropique (fig. 24). Les concentrations en calcium sur les sites forestiers et les alpages sont en revanche plutôt faibles, ce qui pourrait, par endroits, être l'indice d'une acidification du sol.

Des teneurs en calcium comparativement élevées ont été mesurées sur le Plateau oriental, dans le Jura et le Randen (SH), ce qui était prévisible en raison de la présence de roche-mère carbonatée dans ces régions (fig. 25). Au sud des Alpes, on a mesuré des faibles valeurs de concentration. Les valeurs mesurées pour l'Atlas géochimique se situent dans la gamme typique pour les sols (1 à 12 g/kg ; Amelung *et al.*, 2018).

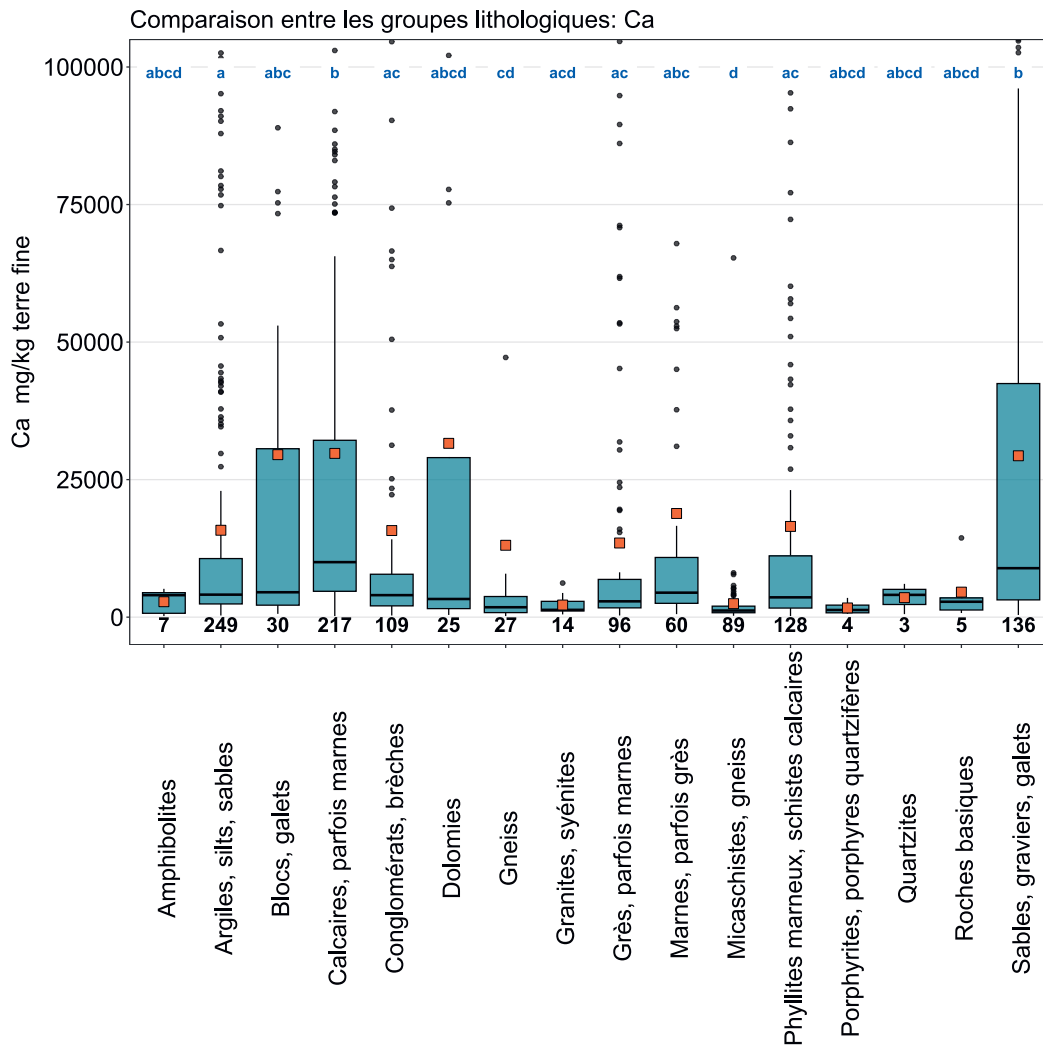
Élément	Symbole	Numéro atomique	Médiane	5 %	95 %
Calcium	Ca	20	4.2 g/kg	0.7 g/kg	100.9 g/kg



**Figure 23** | Distribution des concentrations en calcium (mg/kg terre fine). La médiane des échantillons simples a été attribuée comme valeur pour chaque site. Les valeurs mesurées inférieures à la limite de détection n'ont pas été prises en compte. Le jeu de données représenté comprend les sites MBD, NABO et GEMAS.  $n$  = nombre total de sites,  $n \text{ h. m.}$  = sites hors moustaches.

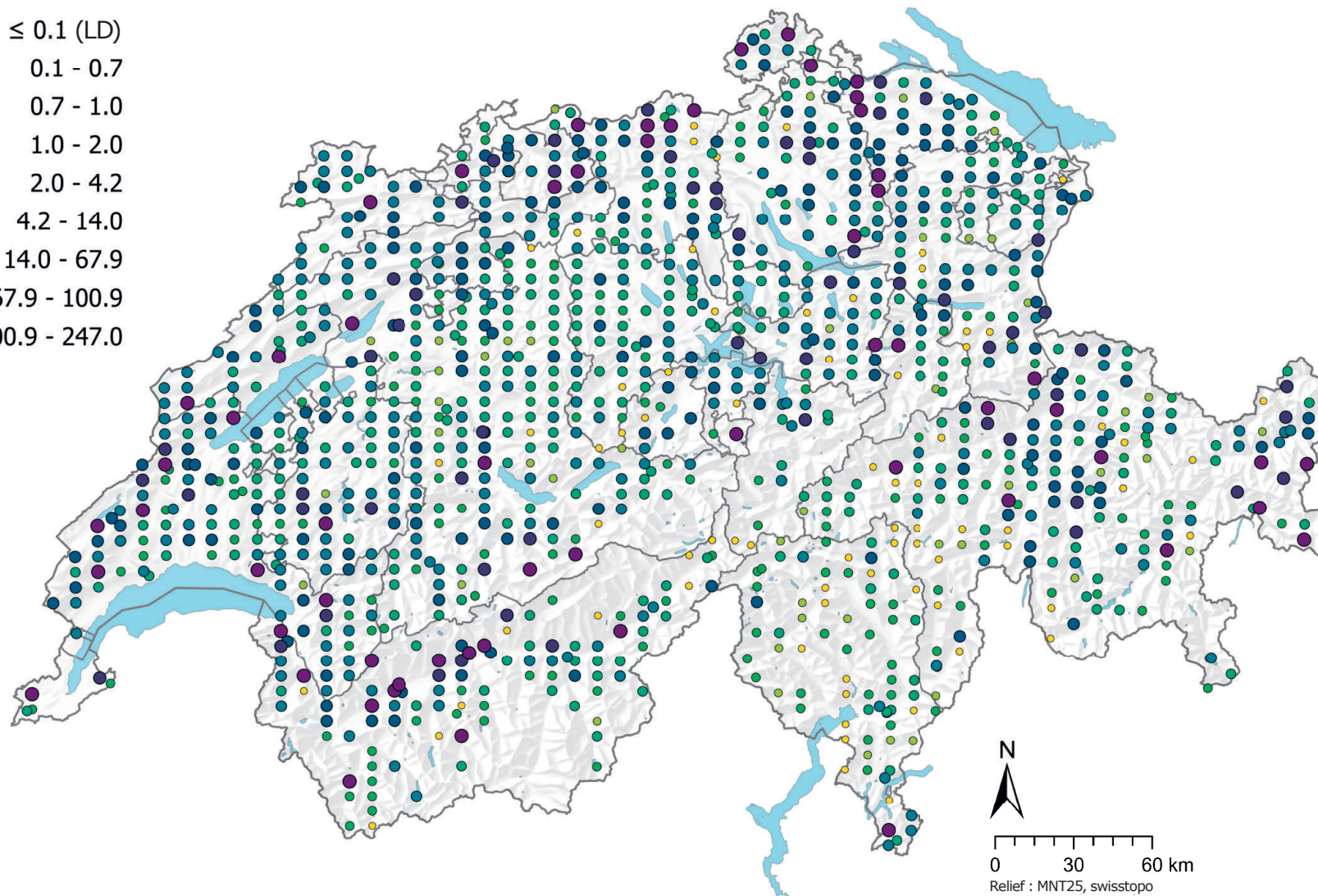


**Figure 24 |** Comparaison des concentrations en calcium (mg/kg de terre fine) entre les principales utilisations du sol des sites MBD relevées dans le cadre du programme MBD Z9 (en haut) et entre les groupes lithologiques et pétrographiques de la carte lithologique de la Suisse (1:500 000, swisstopo, en bas). L'analyse se base sur la médiane des échantillons simples par site (jeux de données MBD, NABO et GEMAS). Le nombre de sites par groupe est indiqué sous la boîte. Lettres en bleu : différences significatives entre les groupes ( $p < 0.001$ ) sur la base d'un test de la somme des rangs de Wilcoxon avec un ajustement des valeurs  $p$  selon Benjamini et Hochberg. Toutes les valeurs aberrantes ne sont pas représentées. Carré orange : moyenne des données.



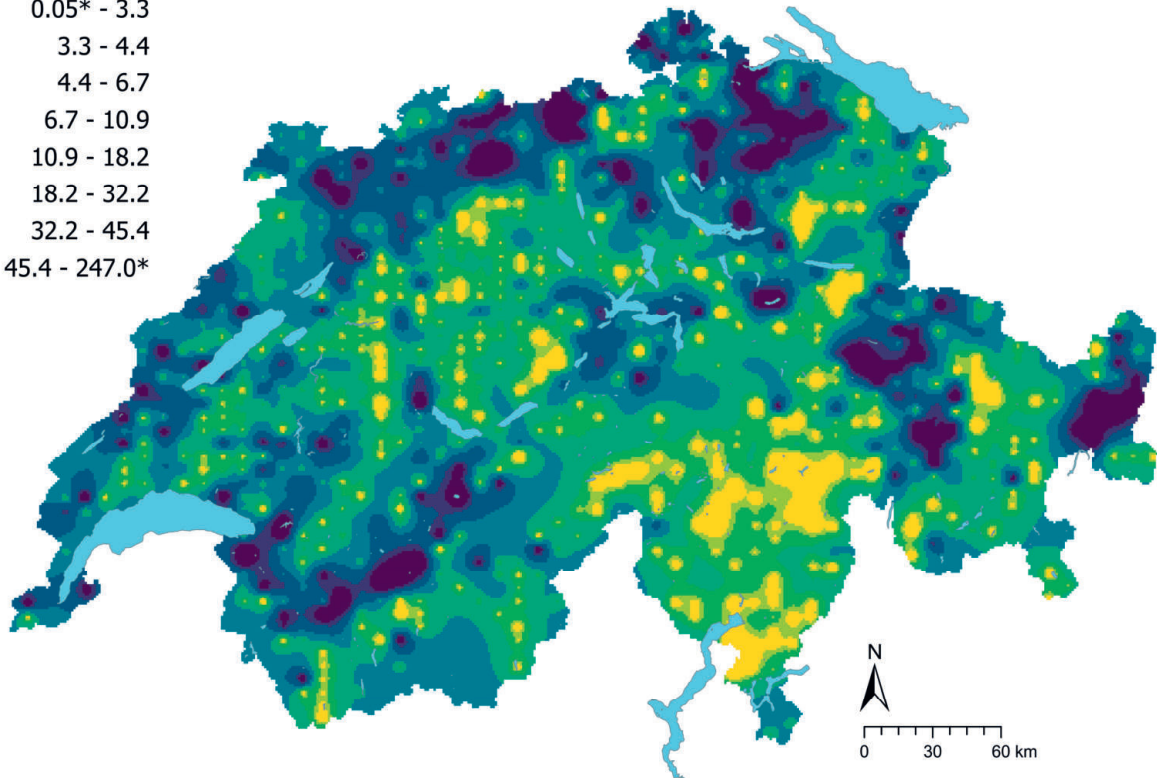
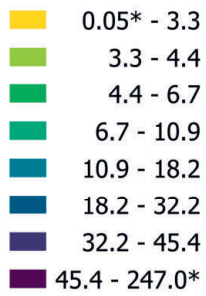
## Ca (g/kg)

- $\leq 0.1$  (LD)
- 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

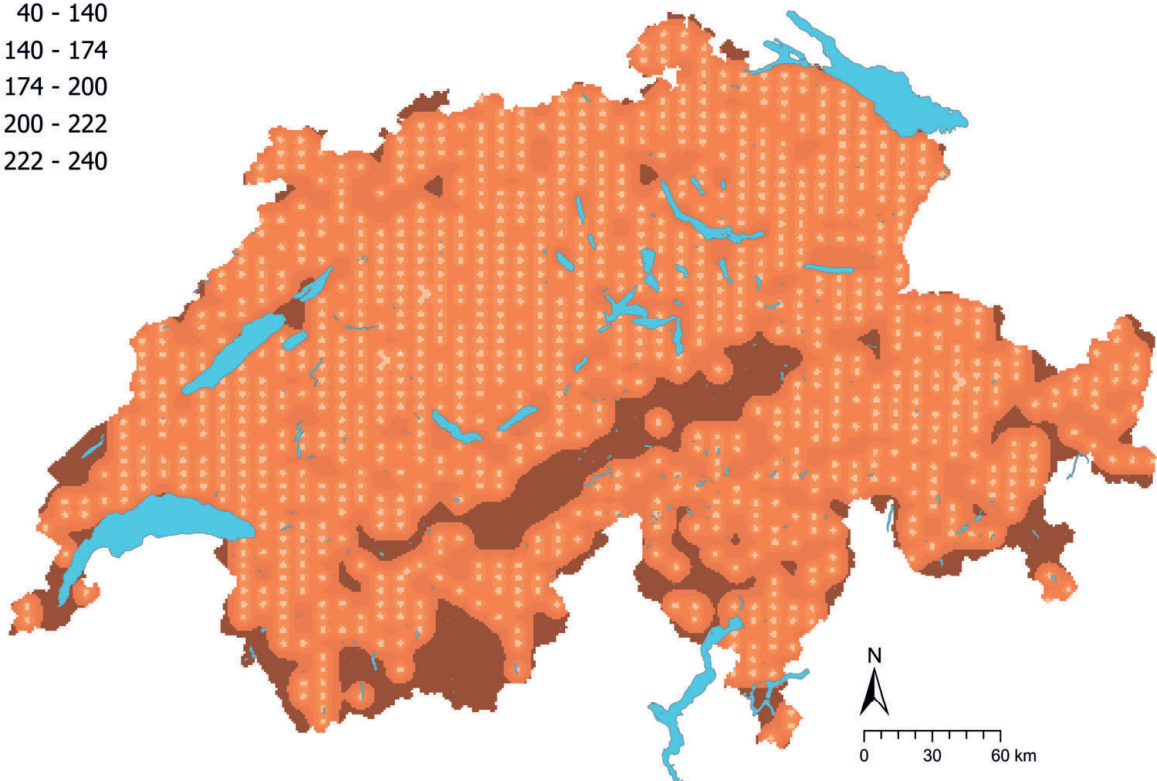
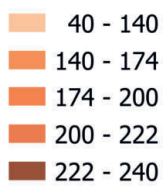


**Figure 25** | Distribution spatiale des concentrations en calcium (mg/kg terre fine) mesurées sur les sites MBD, NABO et GEMAS. Lorsqu'il y a plusieurs échantillons simples par site, la médiane est représentée. Pour les valeurs mesurées inférieures à la limite de détection (LD), on utilise 0.5 fois la valeur de la LD. Les classes correspondent aux quantiles 5%-, 10%-, 25%-, 50%-, 75%-, 90%- et 95%. TIF : Tukey Inner Fence, valeur aberrante selon Reimann et al. (2018). LD : limite de détection.

## Ca (g/kg)



## Ca CV (%)



**Figure 26** | Concentrations en calcium interpolées (mg/kg de terre fine) des sites MBD, NABO et GEMAS (en haut) et coefficient de variation (%) des concentrations interpolées (en bas). Les concentrations ont été réparties en huit classes selon les quantiles 5%-, 10%-, 25%-, 50%-, 75%-, 90% et 95%. Les coefficients de variation ont été répartis en cinq classes selon l'algorithme Seuils naturels de Jenks. L'interpolation a été effectuée par krigeage ordinaire (grille de 1 km × 1 km). Pour les classes des valeurs interpolées, la valeur minimale calculée à partir de la limite de détection et la valeur maximale des données ponctuelles (\*) sont indiquées.

## 4.6 Chrome (Cr)

Le chrome est un métal du groupe 6 du tableau périodique des éléments. Le chrome trivalent Cr(III) est essentiel pour certains organismes et aussi pour l'être humain. Cet élément peut cependant déjà être toxique à petites doses ; le Cr(VI), en particulier, est très cancérigène (Ma & Hooda, 2010 ; Zayed & Terry, 2003). Selon Tuchschnid (1995), le chrome est exclusivement associé à la présence de silicates (p.ex. les pyroxènes, les amphiboles et la biotite) et d'oxydes riches en fer et en aluminium (p.ex. la magnétite), les roches basiques et ultrabasiques présentant les teneurs en chrome les plus importantes. Les sites qui se trouvent dans des zones de roches basiques présentent les concentrations en chrome les plus élevées, mais ces différences ne sont pas significatives en raison du nombre restreint de sites dans ce groupe de roches (fig. 28). Tuchschnid (1995) a mis en évidence que plus de 25 % des échantillons de roche examinés possédaient des teneurs en chrome supérieures à 75 mg/kg, surtout dans les roches magmatiques et métamorphiques ultrabasiques à basiques ainsi que dans les roches sédimentaires pélagiques et les sédiments. Selon Tuchschnid (1995), des roches présentant des teneurs élevées en chrome se rencontrent dans toute la Suisse. La présence géogène du chrome est fortement couplée avec les concentrations en cobalt et en nickel, car les trois éléments sont fréquemment associés aux teneurs en fer et en magnésium des roches. Les concentrations en chrome mesurées sont effectivement corrélées à ces éléments (nickel :  $R^2=0.72$ ), mais aussi aux concentrations en vanadium ( $R^2=0.77$ , cf. 6.1). Cela pourrait s'expliquer d'une part par l'incorporation des deux éléments lors de la précipitation des oxydes de fer dans le sol (Amelung *et al.*, 2018a) et, d'autre part, par le fait que les deux éléments sont surtout présents dans des minéraux mafiques (cf. 6.1).

Le chrome est utilisé principalement dans la production de l'acier, le chromage et le traitement du bois (Reimann *et al.*, 2014). En plus des sources ponctuelles (p.ex. une contamination sur le site d'une entreprise de chromage), le chrome aboutit dans l'environnement et le sol de façon diffuse par les dépôts atmosphériques, les boues d'épuration, les engrais minéraux, les engrais de ferme (p.ex. le fumier de volaille) et la chaux (Ma & Hooda, 2010 ; Nicholson *et al.*, 2003).

Dans un sol avec un pH >5, le Cr(III) précipite principalement sous forme d'hydroxyde de chrome peu soluble ou est adsorbé sur des surfaces, ce qui restreint la biodisponibilité (Ma & Hooda, 2010). Par contre, le Cr(VI) est très soluble dans l'eau et mobile, mais il peut rapidement être réduit en Cr(III) selon la valeur du pH et les conditions d'oxydoréduction dans le sol (Reimann *et al.*, 2014).

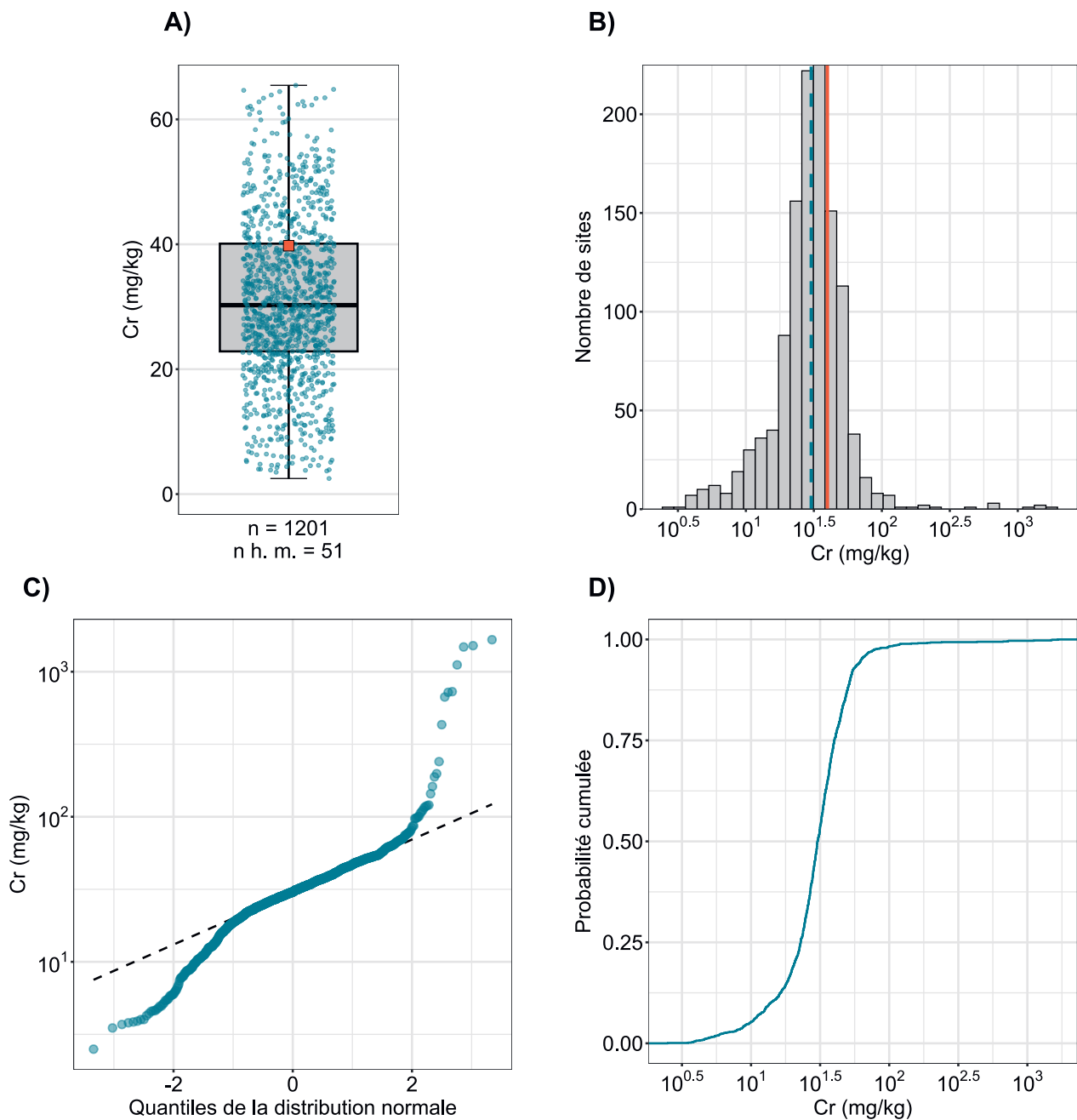
Dans l'ensemble de données analysé pour le présent Atlas, des concentrations élevées en chrome ont été mesurées dans le Jura et sur le Plateau occidental (fig. 29). Dans le canton des Grisons, la répartition du chrome est particulièrement hétérogène dans la couche supérieure du sol, avec des hotspots qui sont considérés comme des valeurs aberrantes selon la méthode TIF.

Les concentrations en chrome mesurées dans les sols des sites de grandes cultures et des prairies et pâturages étaient significativement plus élevées que dans les autres utilisations du sol (fig. 28). Les concentrations en chrome mesurées dans la couche supérieure du sol des sites du réseau de mesure NABO ont très peu varié entre 1985 et 2009 (Gubler *et al.*, 2015). Les auteurs en ont conclu que les concentrations en chrome dans le sol, ainsi que celles du nickel et du cobalt, sont déterminées par les conditions géologiques et non par les apports atmosphériques et agricoles. Il n'est cependant pas possible d'exclure des apports anthropiques historiques.

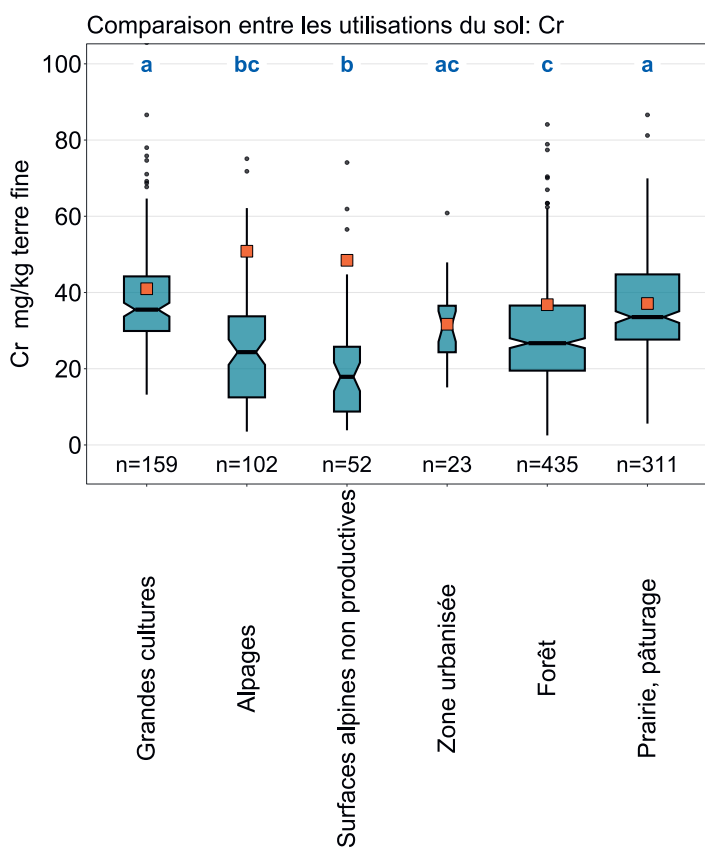
La valeur de tolérance pour les surfaces agricoles utiles de 200 mg Cr/kg (Eikmann *et al.*, 1993) est dépassée sur neuf sites. Comme les analyses ont porté seulement sur la teneur totale dans les solutions, il n'est pas possible de savoir si le chrome est présent dans le sol sous sa forme essentielle Cr(III) ou toxique Cr(VI).

Élément	Symbole	Numéro atomique	Médiane	5 %	95 %
Chrome	Cr	24	30.3 mg/kg	9.8 mg/kg	62.8 mg/kg

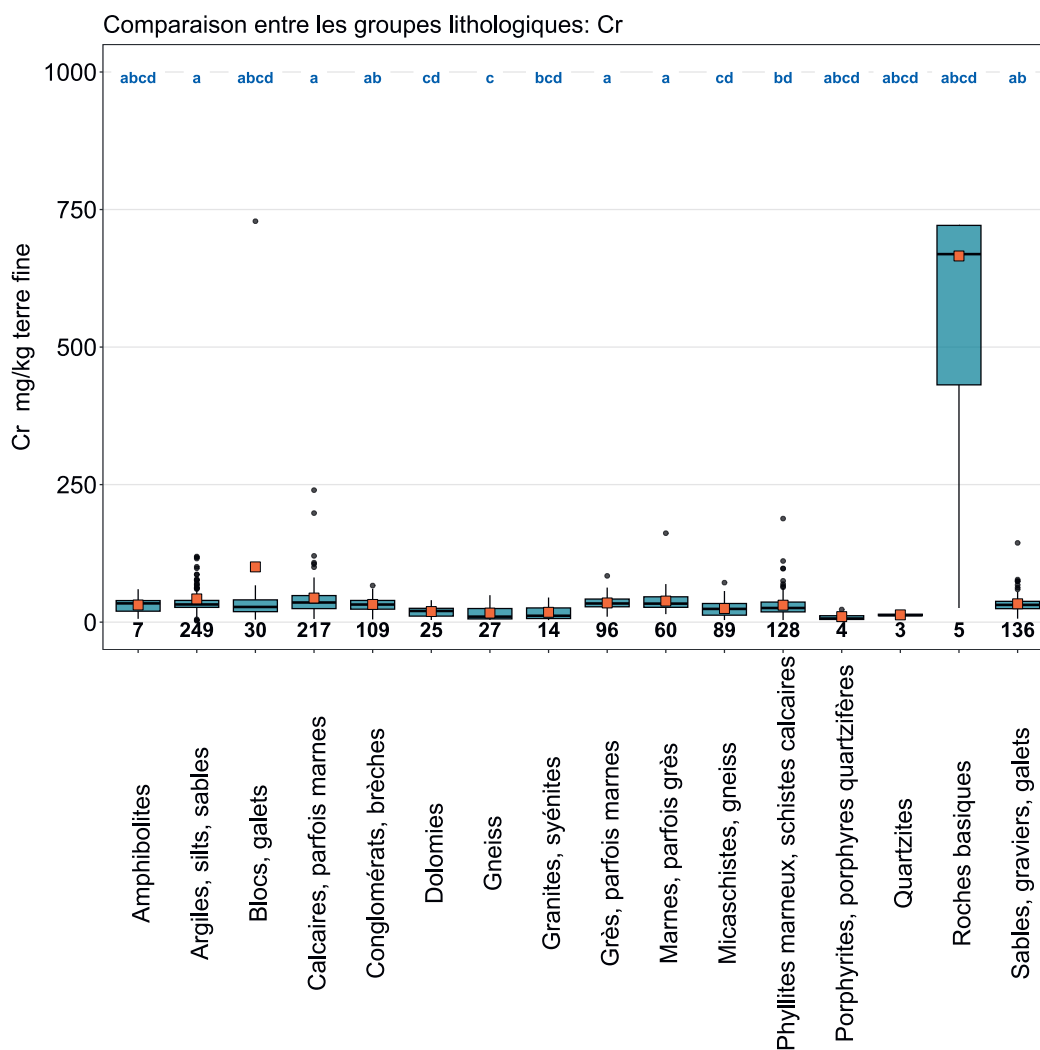




**Figure 27** | Distribution des concentrations en chrome (mg/kg terre fine). La médiane des échantillons simples a été attribuée comme valeur pour chaque site. Le jeu de données représenté comprend les sites MBD, NABO et GEMAS.  $n$  = nombre total de sites,  $n \text{ h. m.}$  = sites hors moustaches.

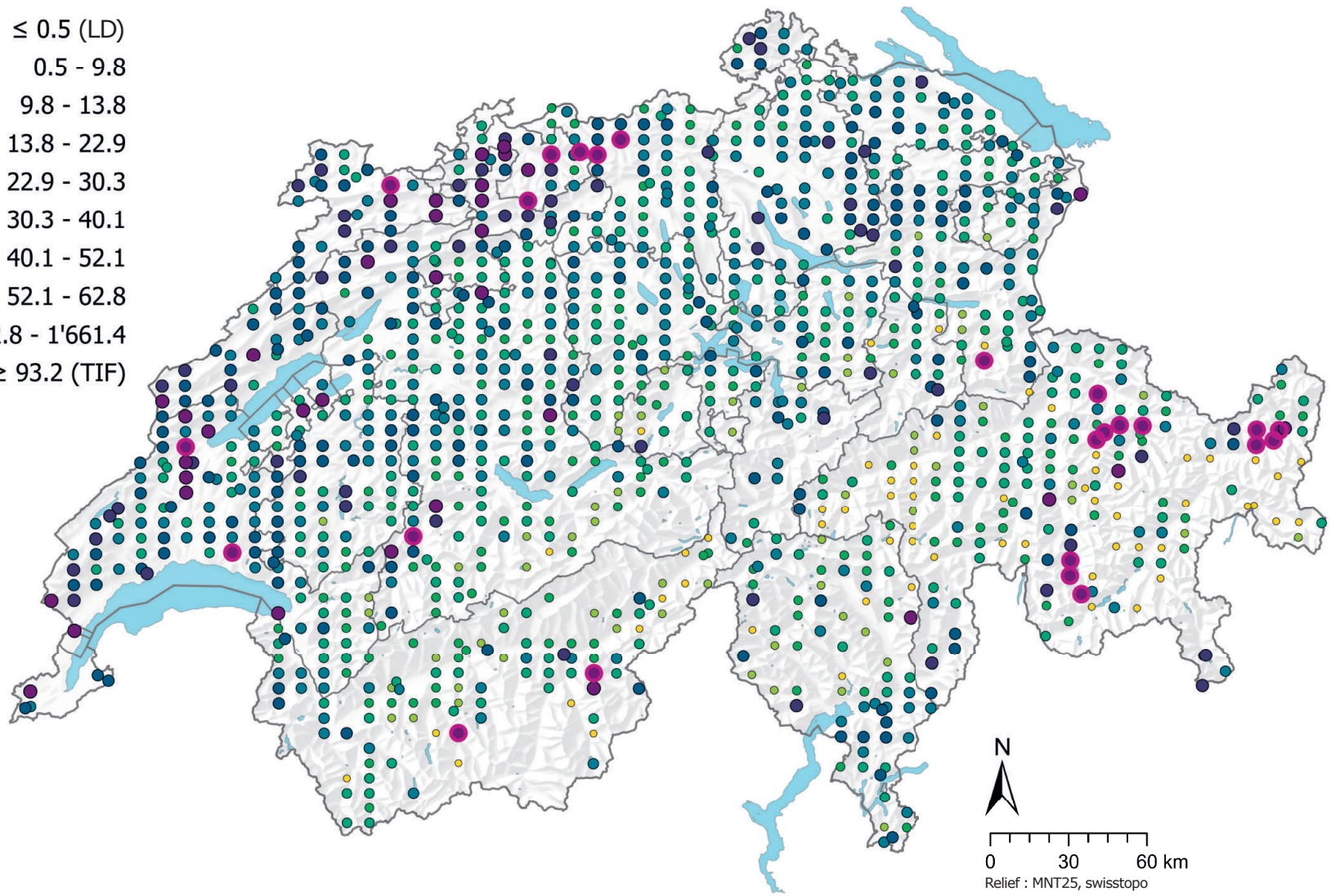


**Figure 28** | Comparaison des concentrations en chrome (mg/kg de terre fine) entre les principales utilisations du sol des sites MBD relevées dans le cadre du programme MBD Z9 (en haut) et entre les groupes lithologiques et pétrographiques de la carte lithologique de la Suisse (1:500 000, swisstopo, en bas). L'analyse se base sur la médiane des échantillons simples par site (jeux de données MBD, NABO et GEMAS). Le nombre de sites par groupe est indiqué sous la boîte. Lettres en bleu : différences significatives entre les groupes ( $p < 0.001$ ) sur la base d'un test de la somme des rangs de Wilcoxon avec un ajustement des valeurs p selon Benjamini et Hochberg. Toutes les valeurs aberrantes ne sont pas représentées. Carré orange : moyenne des données.



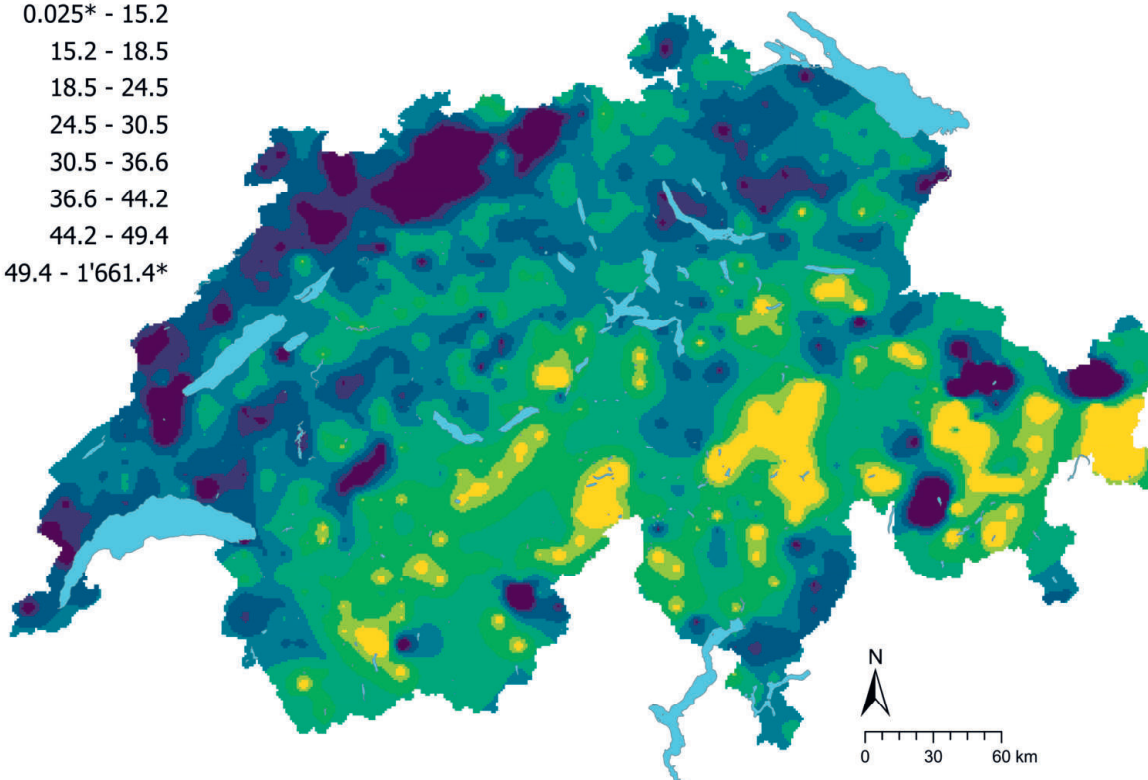
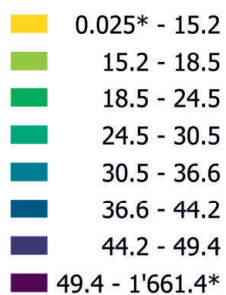
### Cr (mg/kg)

- $\leq 0.5$  (LD)
- 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
- $\geq 93.2$  (TIF)

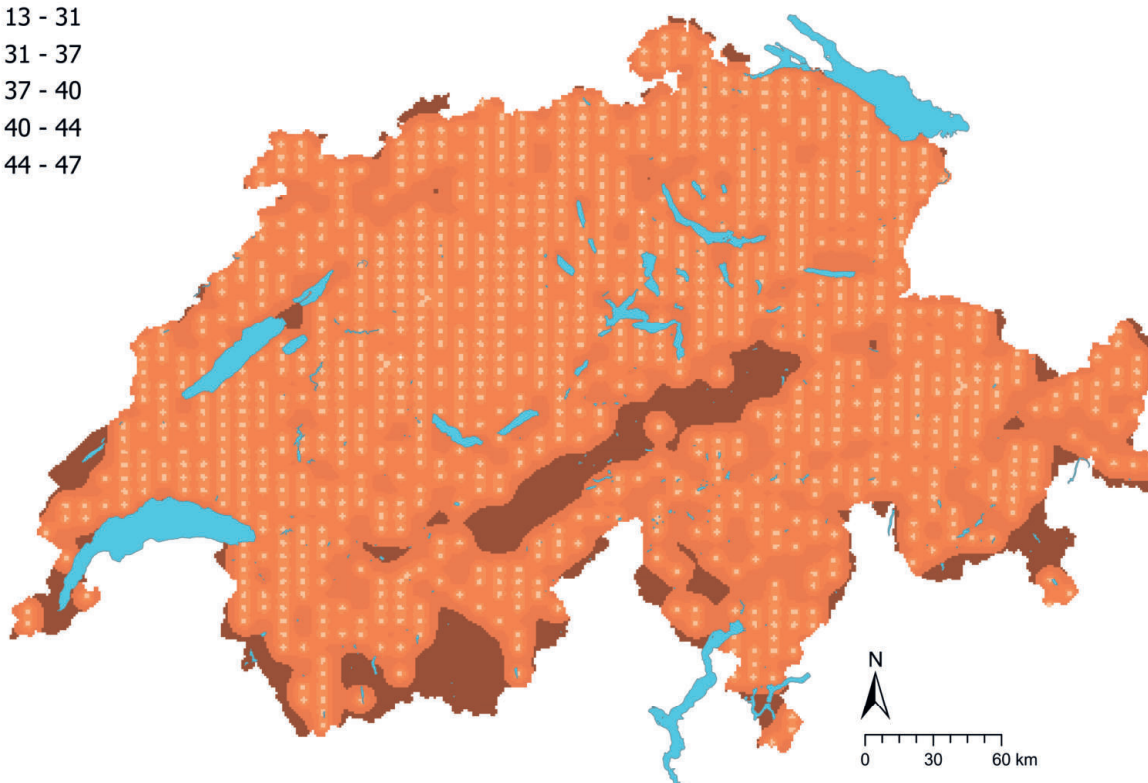
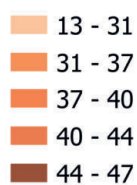


**Figure 29** | Distribution spatiale des concentrations en chrome (mg/kg terre fine) mesurées sur les sites MBD, NABO et GEMAS. Lorsqu'il y a plusieurs échantillons simples par site, la médiane est représentée. Pour les valeurs mesurées inférieures à la limite de détection (LD), on utilise 0.5 fois la valeur de la LD. Les classes correspondent aux quantiles 5%-, 10%-, 25%-, 50%-, 75%-, 90%- et 95%. TIF : Tukey Inner Fence, valeur aberrante selon Reimann et al. (2018). LD : limite de détection.

## Cr (mg/kg)



## Cr CV (%)



**Figure 30** | Concentrations en chrome interpolées (mg/kg de terre fine) des sites MBD, NABO et GEMAS (en haut) et coefficient de variation (%) des concentrations interpolées (en bas). Les concentrations ont été réparties en huit classes selon les quantiles 5%, 10%, 25%, 50%, 75%, 90% et 95%. Les coefficients de variation ont été répartis en cinq classes selon l'algorithme Seuils naturels de Jenks. L'interpolation a été effectuée par krigeage ordinaire (grille de 1 km × 1 km). Pour les classes des valeurs interpolées, la valeur minimale calculée à partir de la limite de détection et la valeur maximale des données ponctuelles (\*) sont indiquées.

## 4.7 Cobalt (Co)

Le cobalt est un métal du groupe 9 du tableau périodique des éléments, dont les minéraux, la smaltite ([Co, Fe, Ni] As<sub>2</sub>) et la cobaltite (CoAsS), sont très rares (Reimann *et al.*, 2014). En raison de ses propriétés sidérophiles, l'élément forme fréquemment des minéraux avec l'arsenic, le soufre et/ou le sélénium (Kabata-Pendias, 2011). Le cobalt est le plus souvent présent dans les roches riches en fer et en magnésium, principalement dans les silicates ferrugineux comme l'olivine, les pyroxènes et la biotite, ainsi que dans les oxydes comme la magnétite (Tuchschmid, 1995). Les roches basiques et ultrabasiques des Alpes et leurs roches métamorphiques, par exemple la serpentinite, et les argiles à bolus dans la chaîne du Jura peuvent pour cette raison présenter des teneurs en cobalt extrêmement élevées (Tuchschmid, 1995). À l'instar du chrome, le cobalt est géochimiquement très proche du nickel, ce qui s'exprime peut-être aussi dans leur corrélation positive dans les échantillons de la couche supérieure du sol et leur groupement dans l'analyse factorielle (cf. 3.4.2 et 3.4.3), ainsi que dans les concentrations nettement – mais non significativement – plus élevées sur les sites appartenant au groupe des roches basiques (fig. 32).

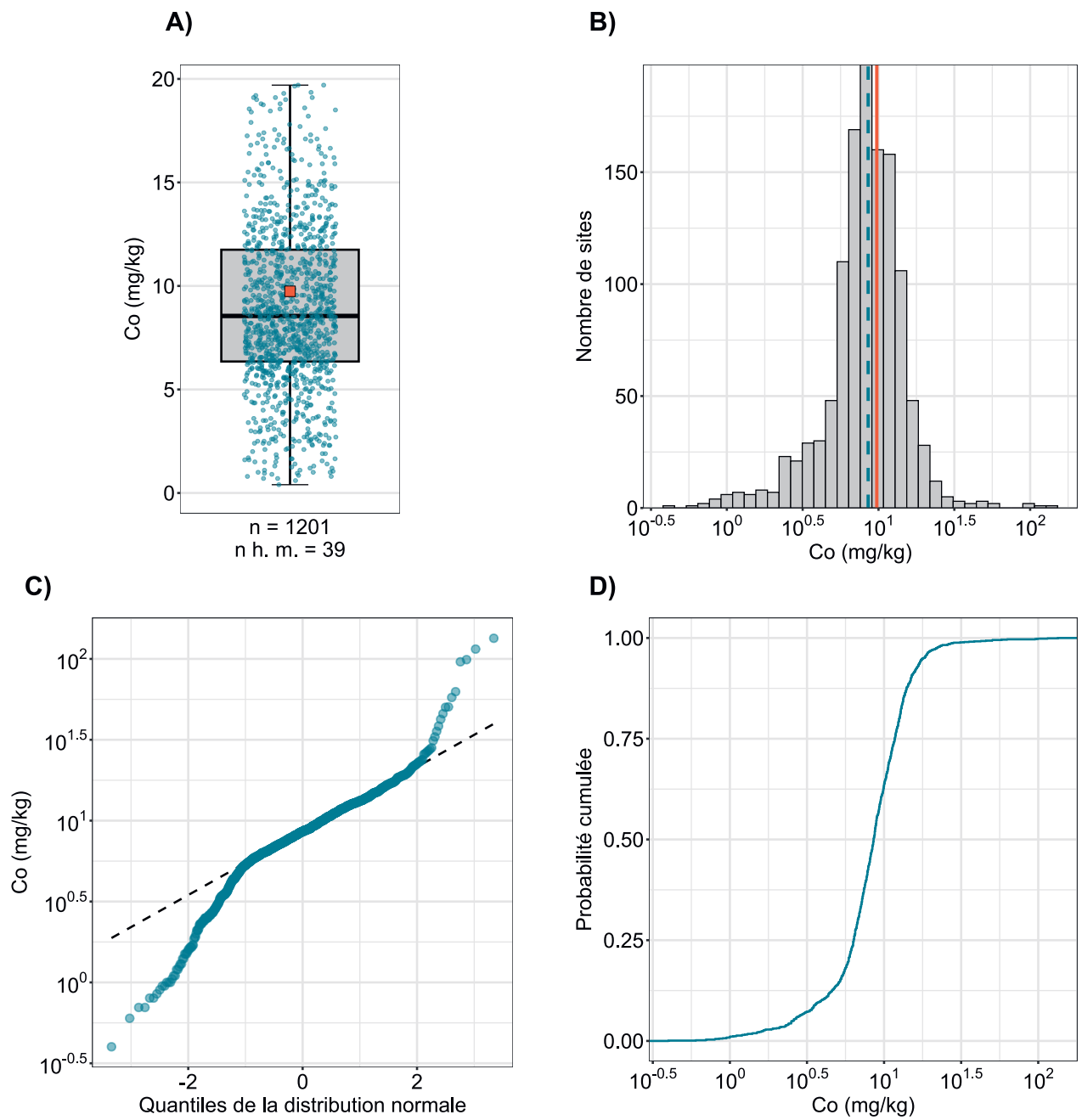
Le cobalt est principalement utilisé dans les batteries ; avec le lithium et le graphite, il est par exemple l'un des principaux composants des batteries pour les véhicules électriques (Gulley, 2022). C'est une des raisons pour lesquelles l'extraction du cobalt dans le monde est aujourd'hui presque dix fois plus importante qu'en 1995, année durant laquelle 22 100 millions de tonnes avaient été extraites ; près de 70 % du cobalt provient de la République démocratique du Congo (Gulley, 2022 ; Ma & Hooda, 2010). Le cobalt est également utilisé dans les alliages, la synthèse de composés chimiques, les engrais et les médicaments (Kabata-Pendias, 2011). Des émissions de cobalt proviennent en outre de la métallurgie, en particulier du cuivre et du zinc, de la combustion du charbon et de la transformation de l'acier (Reimann *et al.*, 2014).

Dans le sol, l'augmentation du pH favorise la sorption du Co(II) sur les composants du sol et accroît l'immobilisation de cet élément (Amelung *et al.*, 2018b ; Ma & Hooda, 2010). Selon Ma & Hooda (2010), jusqu'à 79 % du cobalt présent dans le sol est associé à des oxyhydroxydes de fer et de manganèse, car à leur surface, le Co(II) est oxydé en Co(III) moins soluble, avant d'être incorporé ou de précipiter. Les concentrations en cobalt mesurées dans les échantillons de la couche supérieure du sol sont fortement corrélées aux concentrations en fer ( $R^2=0.84$ , cf. 6.1), ce qui peut être attribué d'une part à l'origine géogène du cobalt dans les roches ferreuses et, d'autre part, à l'association avec les oxyhydroxydes de fer dans le sol.

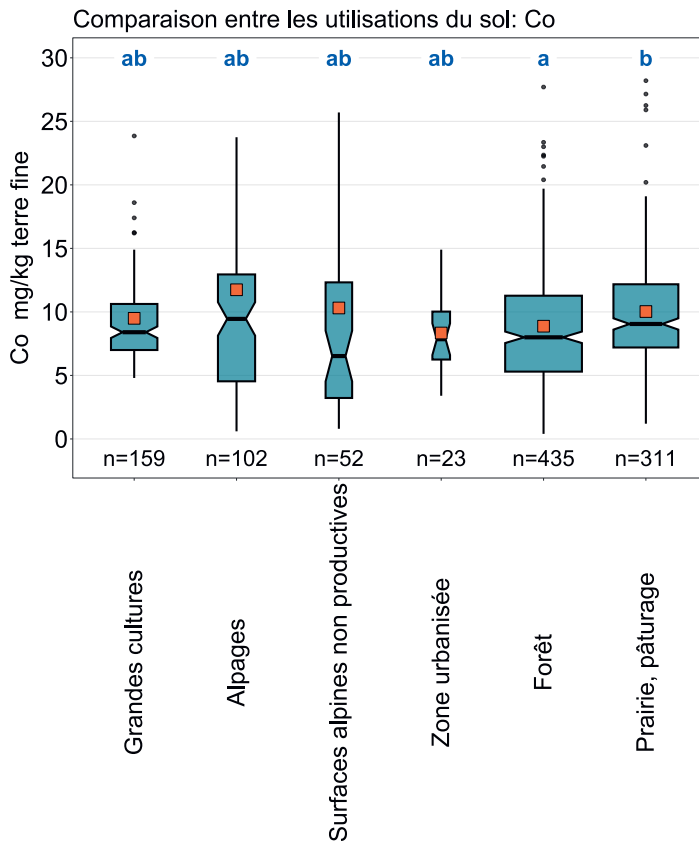
Les concentrations en cobalt dans les sols varient habituellement entre 5 et 15 mg/kg (Amelung *et al.*, 2018b ; Ma & Hooda, 2010). Les concentrations en cobalt mesurées dans la couche supérieure des sols de Suisse se situent également dans cette fourchette (fig. 31). Certains sites du Jura et des Grisons présentent des concentrations en cobalt comparativement élevées (fig. 33). C'est aussi dans ces régions que se trouvent les sites qui présentent des concentrations en chrome et en nickel considérées comme des valeurs géochimiques aberrantes selon la méthode TIF (fig. 29 et 61), ce qui pourrait indiquer une origine principalement géogène. Les prairies et les pâturages présentent des concentrations en cobalt significativement plus élevées que les sites forestiers (fig. 32). Il se peut que le pH comparativement plus élevé des prairies et des pâturages par rapport à celui des forêts augmente la sorption du cobalt sur les oxydes.

Le cobalt est un élément essentiel pour l'être humain et les animaux ; il est notamment un composant important de la vitamine B12 (Amelung *et al.*, 2018b). En concentrations élevées, le cobalt peut avoir un effet toxique aussi bien sur les plantes que sur l'être humain (Ma & Hooda, 2010). La valeur de tolérance du cobalt pour les surfaces agricoles utiles de 200 mg/kg (Lühr *et al.*, 1996) n'est dépassée sur aucun site.

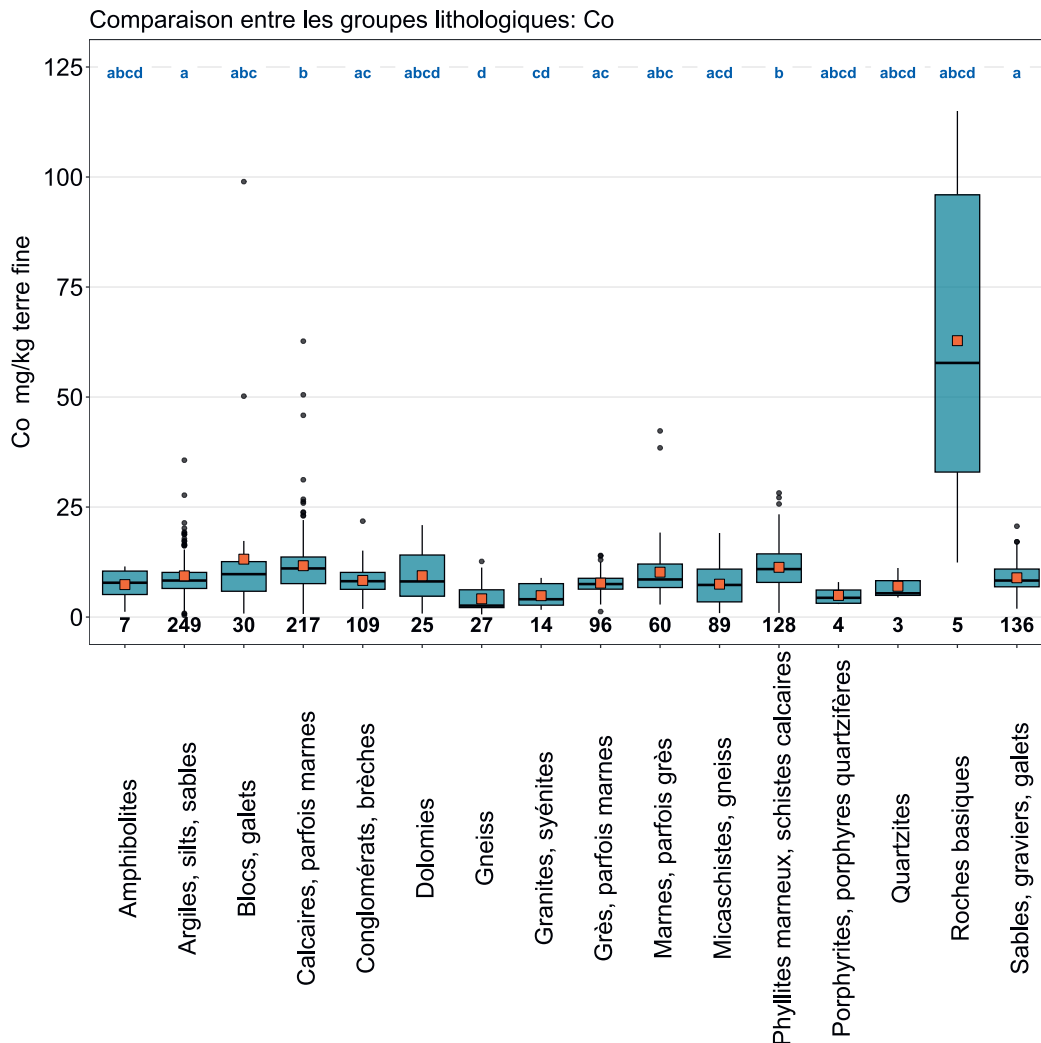
Élément	Symbole	Numéro atomique	Médiane	5 %	95 %
Cobalt	Co	27	8.6 mg/kg	2.6 mg/kg	17.9 mg/kg



**Figure 31** | Distribution des concentrations en cobalt (mg/kg terre fine). La médiane des échantillons simples a été attribuée comme valeur pour chaque site. Le jeu de données représenté comprend les sites MBD, NABO et GEMAS.  $n$  = nombre total de sites,  $n \text{ h. m.}$  = sites hors moustaches.

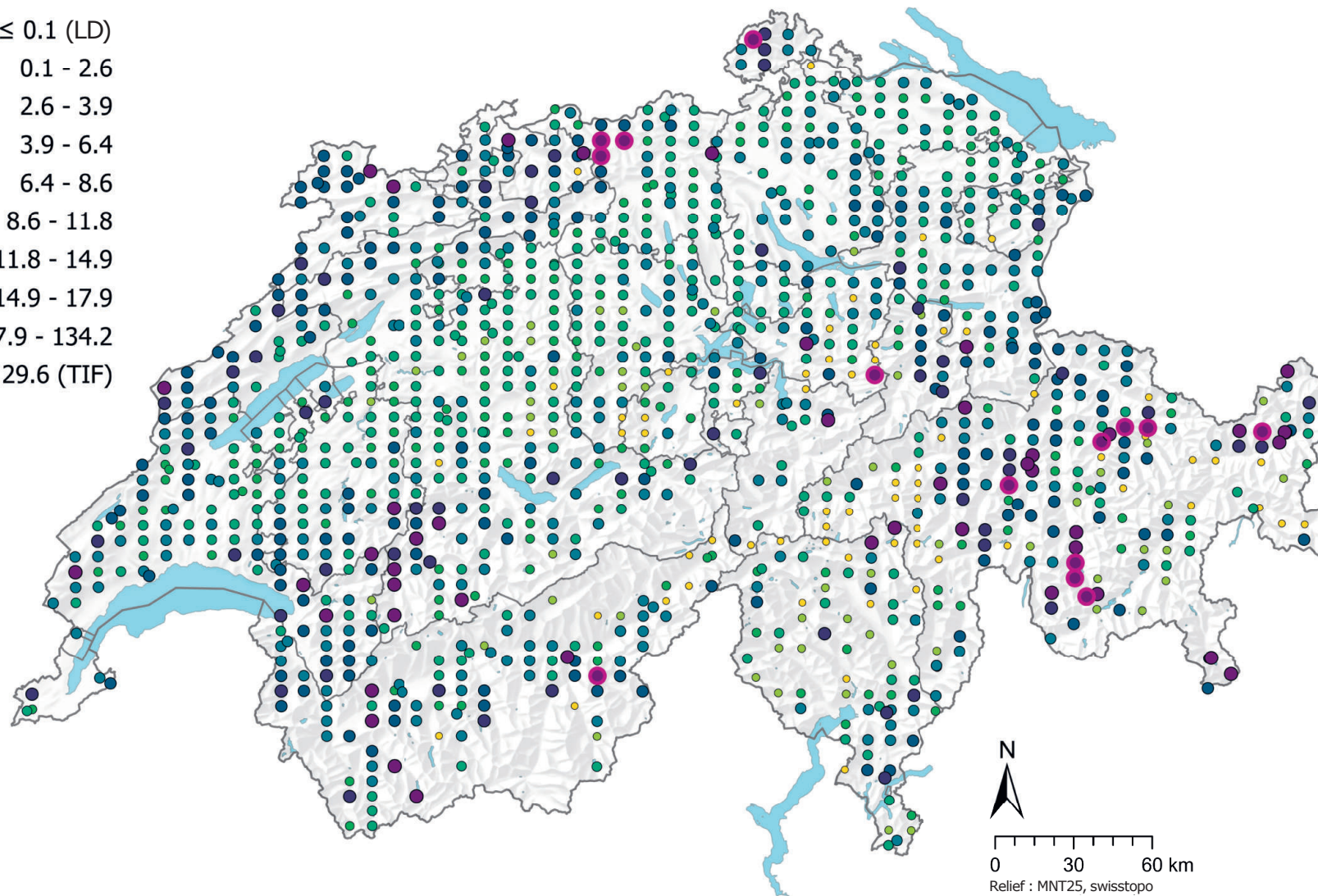


**Figure 32** | Comparaison des concentrations en cobalt (mg/kg de terre fine) entre les principales utilisations du sol des sites MBD relevées dans le cadre du programme MBD Z9 (en haut) et entre les groupes lithologiques et pétrographiques de la carte lithologique de la Suisse (1:500 000, swisstopo, en bas). L'analyse se base sur la médiane des échantillons simples par site (jeux de données MBD, NABO et GEMAS). Le nombre de sites par groupe est indiqué sous la boîte. Lettres en bleu : différences significatives entre les groupes ( $p < 0.001$ ) sur la base d'un test de la somme des rangs de Wilcoxon avec un ajustement des valeurs  $p$  selon Benjamini et Hochberg. Toutes les valeurs aberrantes ne sont pas représentées. Carré orange : moyenne des données.



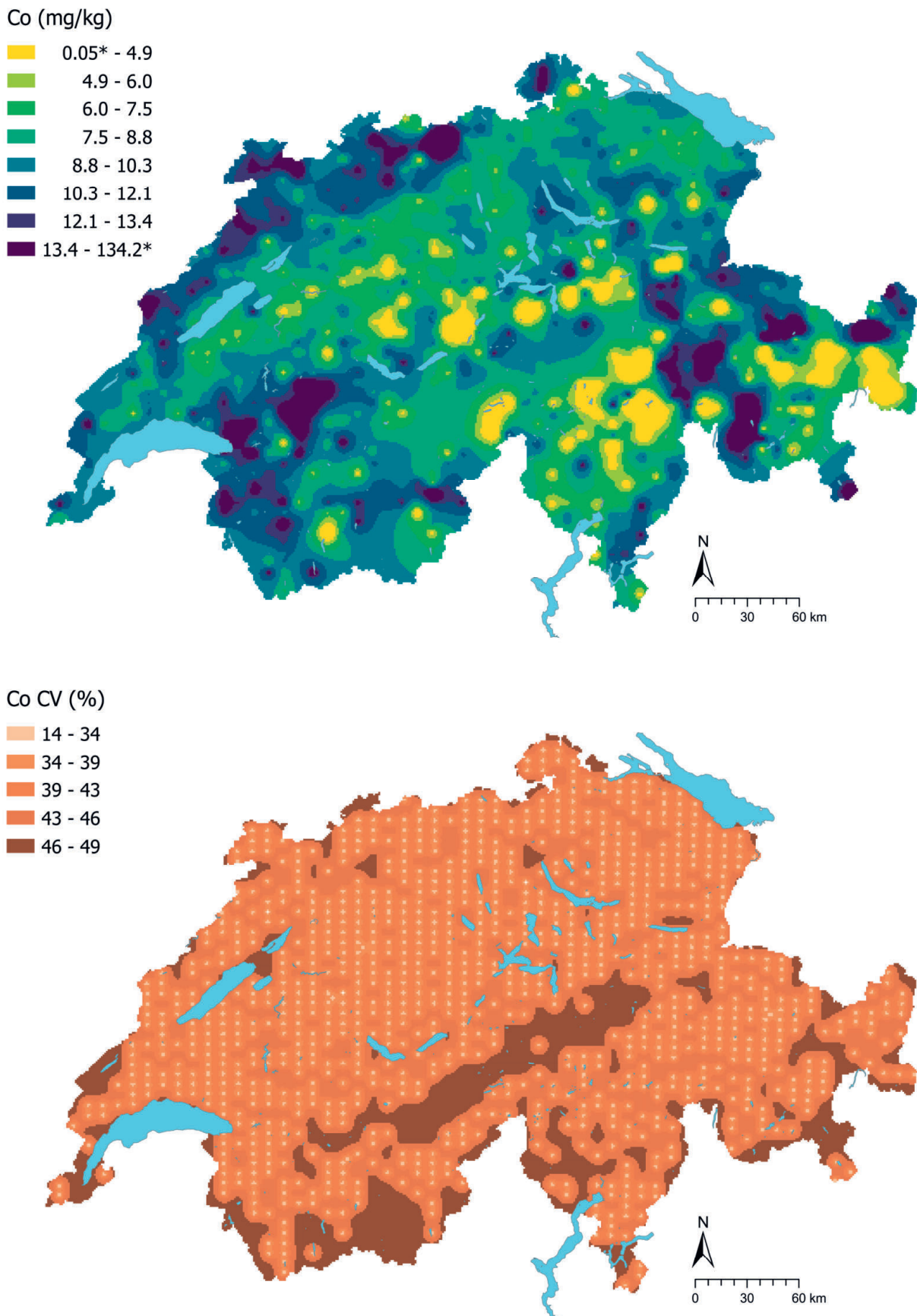
## Co (mg/kg)

- $\leq 0.1$  (LD)
- 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
- $\geq 29.6$  (TIF)



**Figure 33** | Distribution spatiale des concentrations en cobalt (mg/kg terre fine) mesurées sur les sites MBD, NABO et GEMAS. Lorsqu'il y a plusieurs échantillons simples par site, la médiane est représentée. Pour les valeurs mesurées inférieures à la limite de détection (LD), on utilise 0.5 fois la valeur de la LD. Les classes correspondent aux quantiles 5%-, 10%-, 25%-, 50%-, 75%-, 90%- et 95%. TIF : Tukey Inner Fence, valeur aberrante selon Reimann et al. (2018). LD : limite de détection.





**Figure 34** | Concentrations en cobalt interpolées (mg/kg de terre fine) des sites MBD, NABO et GEMAS (en haut) et coefficient de variation (%) des concentrations interpolées (en bas). Les concentrations ont été réparties en huit classes selon les quantiles 5%-, 10%-, 25%-, 50%-, 75%-, 90% et 95%. Les coefficients de variation ont été répartis en cinq classes selon l'algorithme Seuils naturels de Jenks. L'interpolation a été effectuée par krigeage ordinaire (grille de 1 km × 1 km). Pour les classes des valeurs interpolées, la valeur minimale calculée à partir de la limite de détection et la valeur maximale des données ponctuelles (\*) sont indiquées.

## 4.8 Fer (Fe)

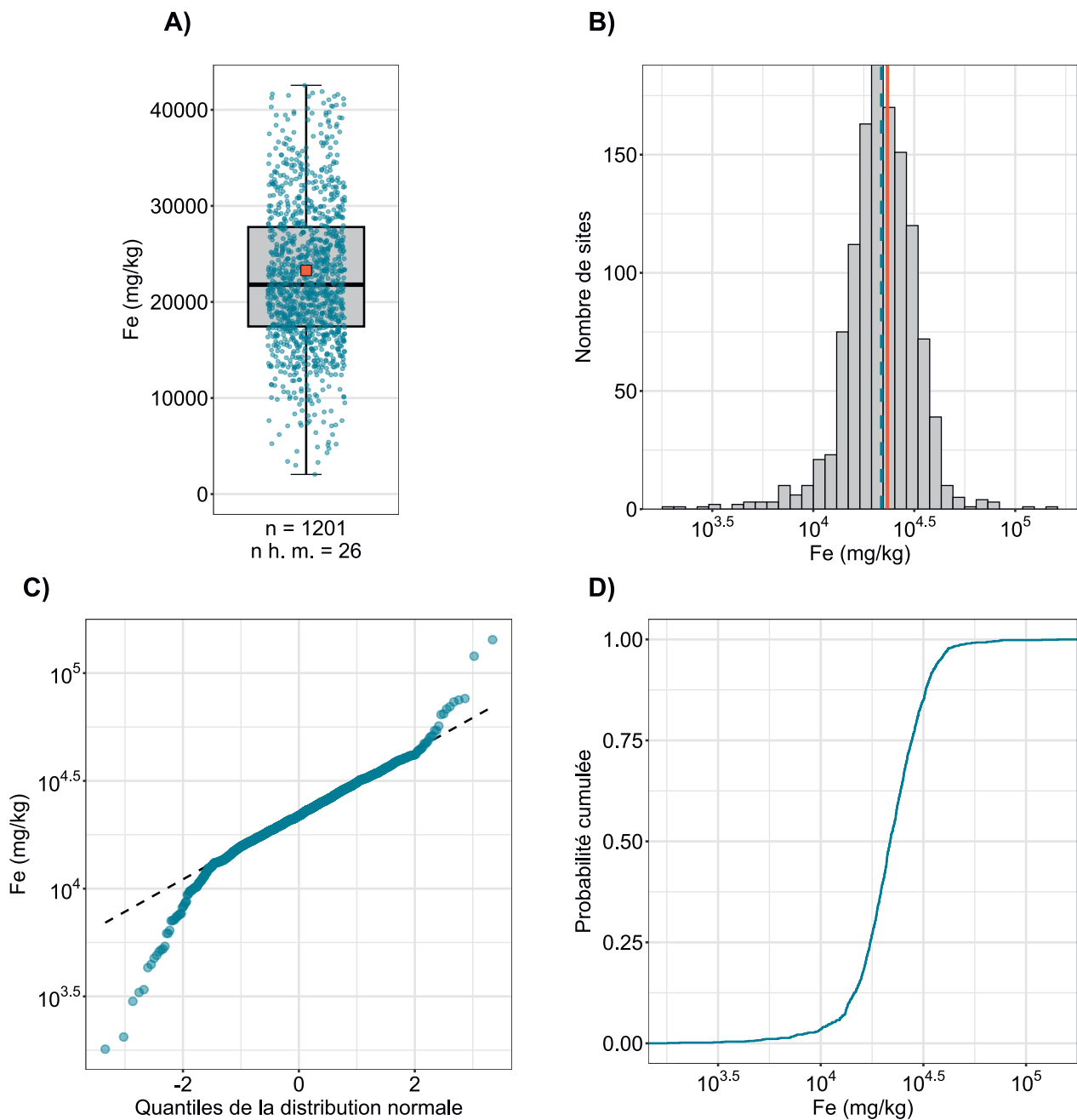
Le fer est un métal essentiel du groupe 8 du tableau périodique des éléments. Les deux cations  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  représentent ensemble environ 5.1 % de la masse de la croûte terrestre, ce qui fait du fer le quatrième élément le plus fréquent après l'aluminium (Amelung *et al.*, 2018a). Les principaux minéraux du fer sont des oxydes de fer comme la magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), l'hématite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), la goethite ( $\text{FeO}[\text{OH}]$ ) et la pyrite ( $\text{FeS}_2$ ). Le fer est en outre présent dans des minéraux tels que l'olivine, les pyroxènes, l'amphibole et les micas (Reimann *et al.*, 2014). Les roches mafiques et ultramafiques présentent les concentrations en fer les plus élevées (70 à 90 g/kg) (Reimann *et al.*, 2014). Les argiles à bolus, le plus souvent des argiles kaoliniques sans calcaire résultant de l'altération des couches du Jura, contiennent entre 4 et 18 % d'oxyde de fer (FGS, 2023b). Ces concrétions de minerai de fer incrustées dans les argiles (pisolithes de fer) ont été exploitées pour la production de fer. En Suisse, les minerais de fer ont été exploités à différents endroits, principalement dans le nord de la Suisse ainsi qu'aux Grisons et au Tessin (FGS, 2023b). Les concentrations en fer mesurées dans la couche supérieure du sol de ces régions sont relativement élevées (fig. 37). Sur le Plateau, les teneurs en fer dans la couche supérieure du sol sont en revanche plutôt basses par rapport aux autres sites.

L'âge du Fer a commencé vers 1200 av. J.-C. avec l'extraction et le traitement du fer au Moyen-Orient. En Suisse, le fer a été travaillé à partir du 8<sup>e</sup> siècle av. J.-C. (Drack, 1968). En 2022, 1.6 milliard de tonnes de fer ont été extraites dans les mines dans le monde ; la majeure partie est utilisée dans l'industrie du fer et de l'acier (USGS, 2023).

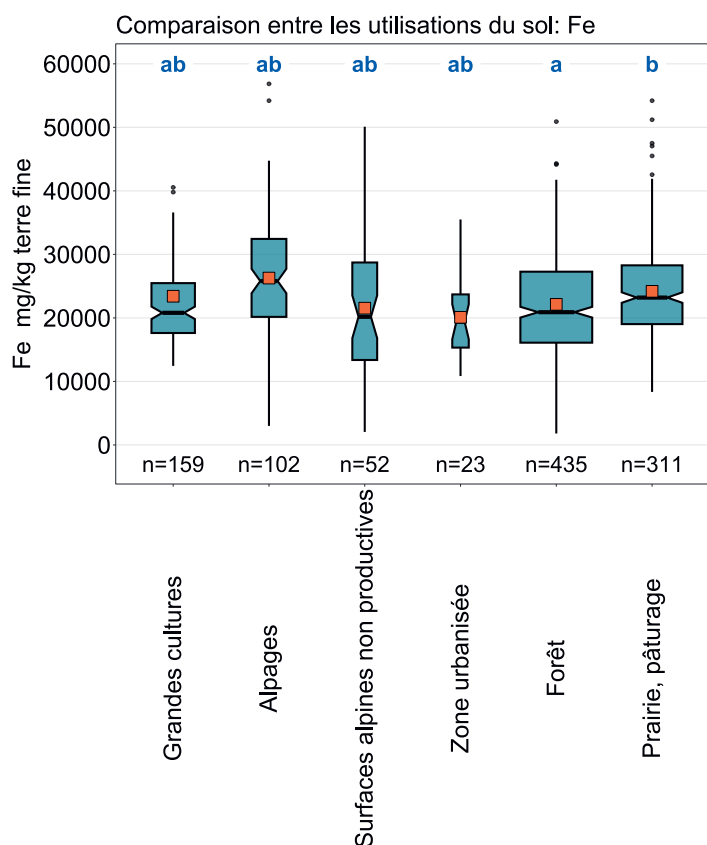
La concentration du fer et sa forme dans le sol dépendent fortement du pH et des conditions d'oxydoréduction prédominantes. Lors de l'altération des minéraux contenant du fer, le  $\text{Fe}^{2+}$  est oxydé en  $\text{Fe}^{3+}$  puis hydrolysé en oxydes de fer de couleur rouge-brun (p.ex. goethite, hématite et ferrihydrite) (Amelung *et al.*, 2018a). Les oxyanions, par exemple le phosphate ou le sélénite, et les cations de métaux lourds et d'éléments traces (p.ex.  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ) peuvent former des complexes à la surface des oxydes de fer, ce qui réduit leur mobilité dans le sol (Amelung *et al.*, 2018c). Les oxydes de fer sont difficilement solubles, mais si les conditions dans le sol deviennent anaérobies, par exemple en raison de la présence d'eau stagnante, les oxydes de fer sont réduits en  $\text{Fe}^{2+}$  et dissous par l'oxydation microbienne de la matière organique du sol. Cela entraîne non seulement la libération de  $\text{Fe}^{2+}$ , mais aussi d'éléments et de composés chimiques complexes. En pédologie, cette réduction des oxydes de fer en  $\text{Fe}^{2+}$  sous l'influence d'eau stagnante ou d'une humidité de fond, et qui s'accompagne d'un changement de couleur du sol de rouge-brun à gris, est connue sous le nom de gleyification. Dès que le  $\text{Fe}^{2+}$  dissous atteint une zone aérobie, il précipite à nouveau sous forme d'oxyde de fer, ce qui fait apparaître des taches de rouille typiques.

Le fer est un micronutriment important aussi bien pour les plantes que pour l'être humain et les animaux. La médiane des concentrations mesurées (21.8 g/kg ; tab. 2) se situe dans la gamme des teneurs documentées dans les sols (2 à 50 g/kg ; Amelung *et al.*, 2018). À noter toutefois qu'une carence en fer dans les plantes peut aussi se produire sur des sols qui contiennent du carbonate de calcium et présentent des teneurs élevées en fer en raison de l'immobilisation de ce dernier (Amelung *et al.*, 2018a). Les concentrations en fer mesurées dans les prairies et les pâturages étaient significativement plus élevées que celles mesurées sur les sites forestiers (fig. 36). Cela pourrait être l'indice d'une solubilité accrue qui entraînerait un appauvrissement du fer en forêt par rapport aux prairies et aux pâturages, mais les concentrations en fer ne sont pas corrélées au pH (cf. 5.1 et 6.1).

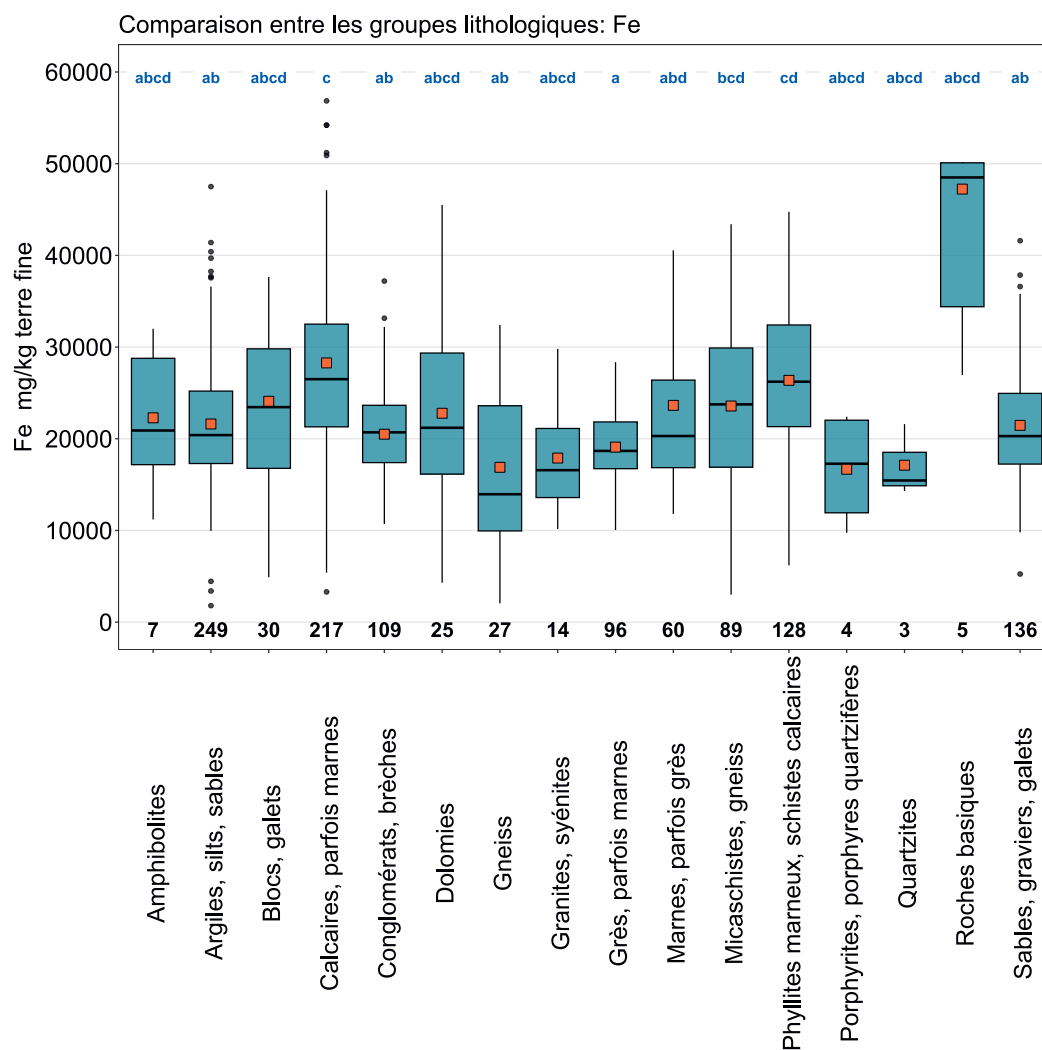
Élément	Symbole	Numéro atomique	Médiane	5 %	95 %
Fer	Fe	26	21.8 g/kg	11.4 g/kg	38.3 g/kg



**Figure 35 |** Distribution des concentrations en fer (mg/kg terre fine). La médiane des échantillons simples a été attribuée comme valeur pour chaque site. Les valeurs mesurées inférieures à la limite de détection n'ont pas été prises en compte. Le jeu de données représenté comprend les sites MBD, NABO et GEMAS.  $n$  = nombre total de sites,  $n \text{ h. m.}$  = sites hors moustaches.

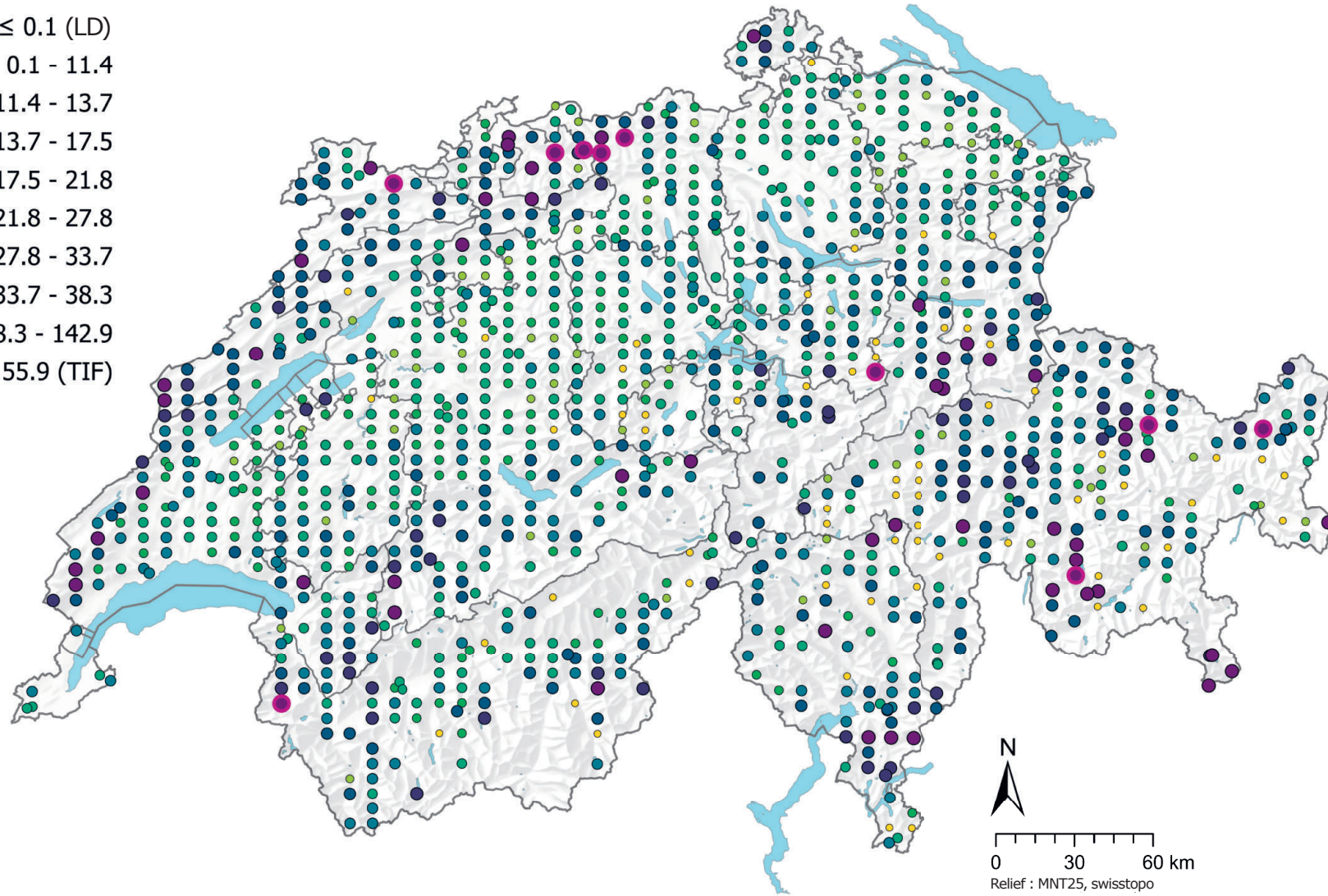


**Figure 36 |** Comparaison des concentrations en fer (mg/kg de terre fine) entre les principales utilisations du sol des sites MBD relevées dans le cadre du programme MBD Z9 (en haut) et entre les groupes lithologiques et pétrographiques de la carte lithologique de la Suisse (1:500000, swisstopo, en bas). L'analyse se base sur la médiane des échantillons simples par site (jeux de données MBD, NABO et GEMAS). Le nombre de sites par groupe est indiqué sous la boîte. Lettres en bleu : différences significatives entre les groupes ( $p < 0.001$ ) sur la base d'un test de la somme des rangs de Wilcoxon avec un ajustement des valeurs  $p$  selon Benjamini et Hochberg. Toutes les valeurs aberrantes ne sont pas représentées. Carré orange : moyenne des données.



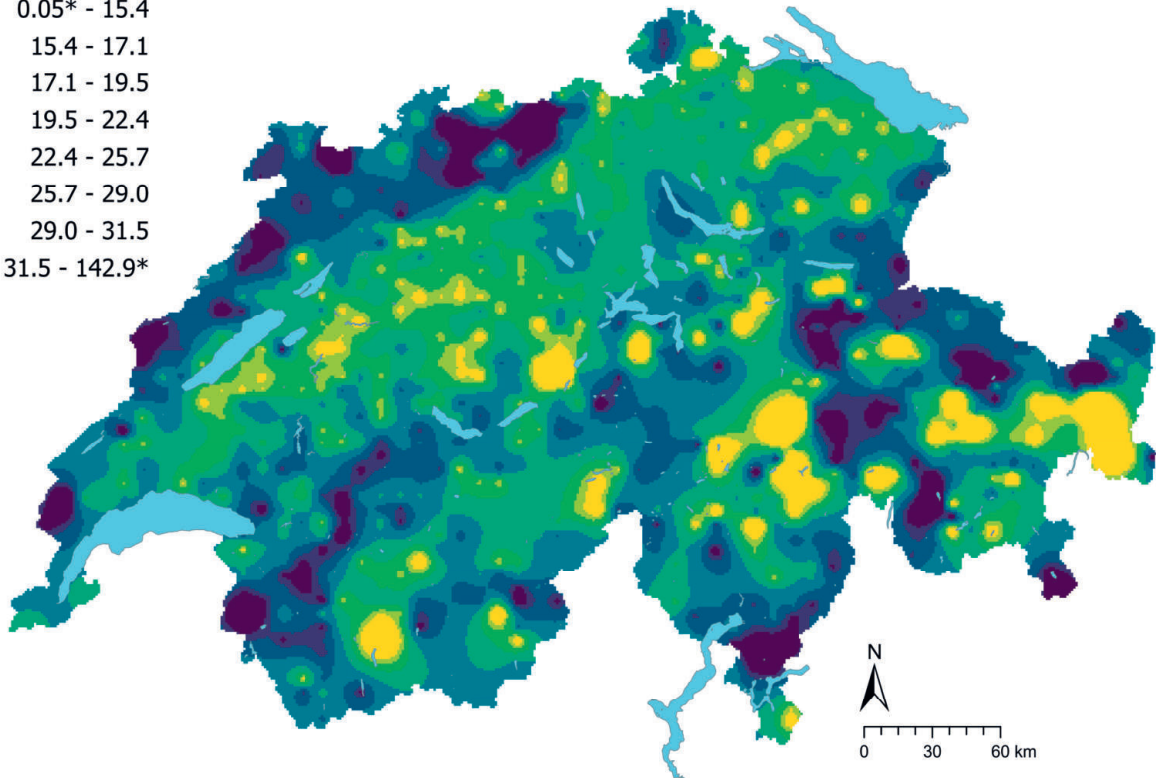
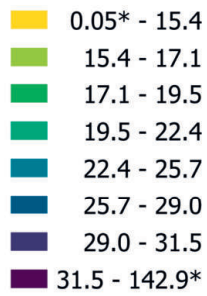
## Fe (g/kg)

- $\leq 0.1$  (LD)
- 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
- $\geq 55.9$  (TIF)

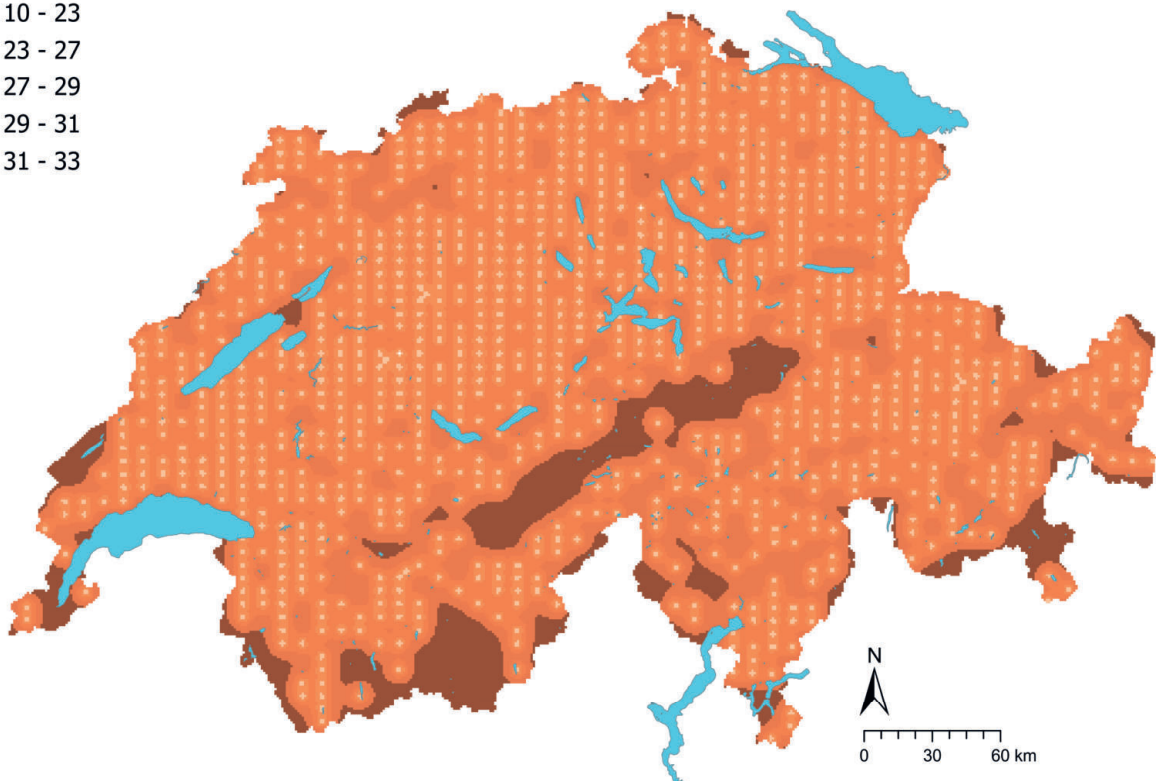
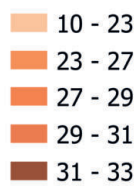


**Figure 37** | Distribution spatiale des concentrations en fer (mg/kg terre fine) mesurées sur les sites MBD, NABO et GEMAS. Lorsqu'il y a plusieurs échantillons simples par site, la médiane est représentée. Pour les valeurs mesurées inférieures à la limite de détection (LD), on utilise 0.5 fois la valeur de la LD. Les classes correspondent aux quantiles 5%-, 10%-, 25%-, 50%-, 75%-, 90%- et 95%. TIF : Tukey Inner Fence, valeur aberrante selon Reimann et al. (2018). LD : limite de détection.

## Fe (g/kg)



## Fe CV (%)



**Figure 38** | Concentrations en fer interpolées (mg/kg de terre fine) des sites MBD, NABO et GEMAS (en haut) et coefficient de variation (%) des concentrations interpolées (en bas). Les concentrations ont été réparties en huit classes selon les quantiles 5%-, 10%-, 25%-, 50%-, 75%-, 90% et 95%. Les coefficients de variation ont été répartis en cinq classes selon l'algorithme Seuils naturels de Jenks. L'interpolation a été effectuée par krigeage ordinaire (grille de 1 km × 1 km). Pour les classes des valeurs interpolées, la valeur minimale calculée à partir de la limite de détection et la valeur maximale des données ponctuelles (\*) sont indiquées.

## 4.9 Cuivre (Cu)

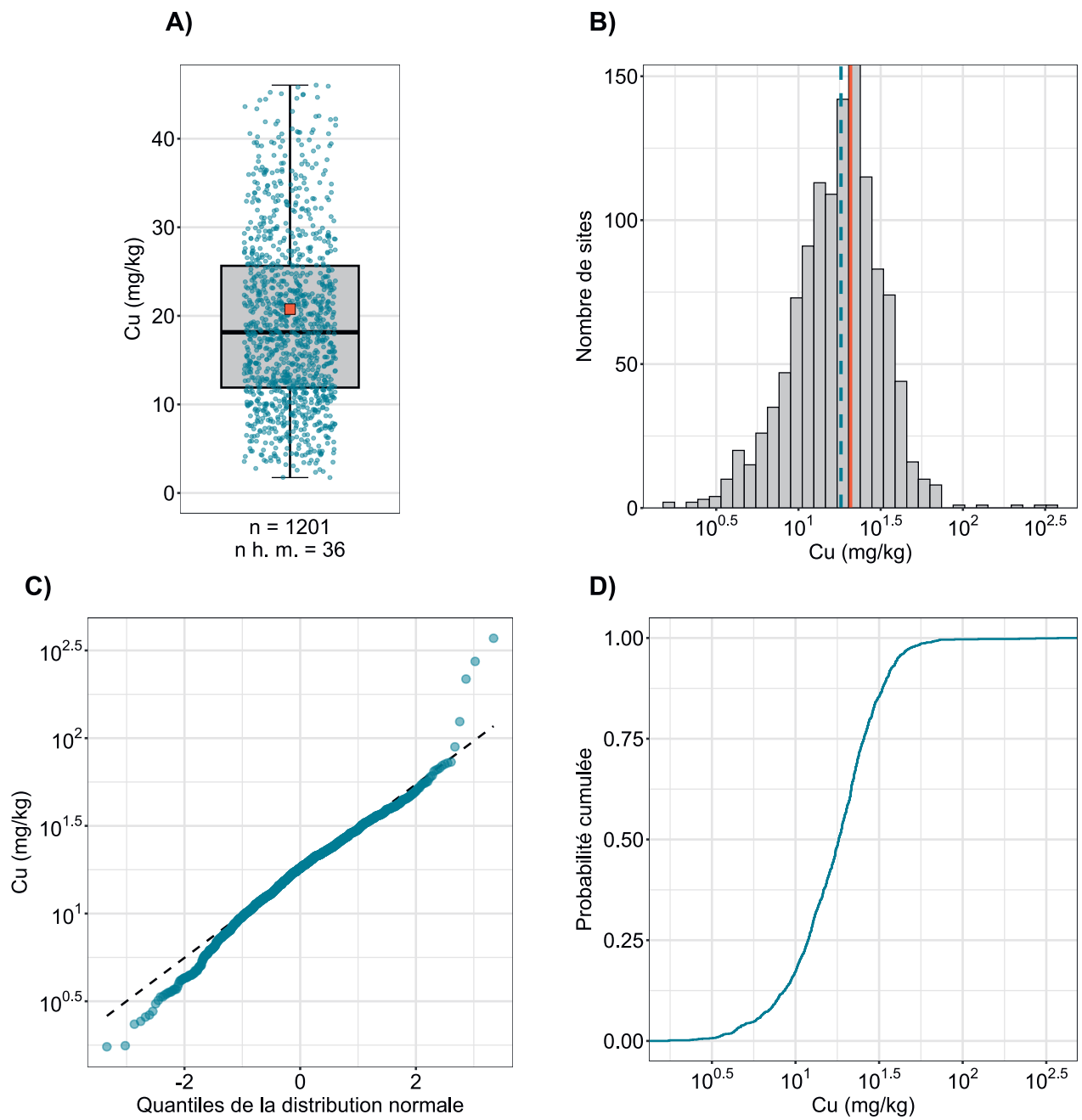
Le cuivre est un métal du groupe 11 du tableau périodique des éléments et représente, comme le nickel et le zinc, 0.01 % de la masse de la géosphère (croûte terrestre + atmosphère + hydrosphère) (Fluck & Heumann, 2017). Les principaux minéraux du cuivre sont par exemple la malachite (carbonate de cuivre), la chalcopryrite ( $\text{CuFeS}_2$ ) et la bornite ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ) (Reimann *et al.*, 2014). Dans d'autres minéraux, le cuivre, en raison de sa forte affinité avec le soufre, est principalement présent dans les sulfures et les sulfosels ainsi que dans les arséniures. En outre, le cuivre peut être présent sous forme d'élément trace dans les oxydes de fer et les minéraux ferromagnésiens (p. ex. l'olivine, les pyroxènes, les amphiboles et la biotite) (Tuchschmid, 1995). Tuchschmid (1995) a documenté la présence de teneurs en cuivre fortement élevées dans les roches basiques et les roches argileuses des flyschs, des schistes lustrés et des schistes verts des Alpes. Des gisements de cuivre géogènes sont attestés dans les Alpes valaisannes et de Suisse orientale (FGS, 2023b ; Simoni *et al.*, 2014). À la différence d'autres éléments, il est plus difficile de délimiter clairement les zones qui présentent des teneurs en cuivre faibles ou élevées sur la base de la répartition spatiale des données ponctuelles (fig. 41). Les données aberrantes selon la méthode TIF mesurées sur certains sites de l'espace alpin pourraient être principalement imputables à des gisements de cuivre géogènes.

Le cuivre est l'un des premiers métaux à avoir été utilisés par l'être humain, qui a commencé à l'extraire et à le travailler il y a plus de 5000 ans. (Reimann *et al.*, 2014). Le métal est une matière première importante dans l'industrie électrique et la construction en raison de sa conductivité électrique et thermique et de sa résistance à la corrosion (Bader *et al.*, 2011). Le cuivre est aussi utilisé dans l'agriculture (pesticides et engrais) en raison de son effet toxique sur les micro-organismes (Bader *et al.*, 2011). La modélisation des émissions de cuivre en Suisse pour l'année 2000 a montré que 800 t ont abouti dans les sols et les systèmes aquatiques et que 70 % provenaient de l'agriculture et 20 % de la corrosion des bâtiments (chéneaux, etc.) (Bader *et al.*, 2011 ; Simoni *et al.*, 2014). Les échantillons de la couche supérieure du sol des sites de grandes cultures et des sites en zone urbanisée présentent des concentrations en cuivre significativement plus élevées par rapport aux autres utilisations du sol (fig. 40). Dans le réseau de mesure NABO, les concentrations en cuivre dans la couche supérieure des sols ont augmenté entre 1985 et 2009 aussi bien sur les sites d'herbages intensifs que sur certains sites de grandes cultures ; cette hausse s'explique par l'épandage d'engrais de ferme (Gross *et al.*, 2021 ; Gubler *et al.*, 2015).

Dans le sol, le cuivre est fortement adsorbé sur les minéraux argileux, les oxydes de fer et de manganèse et la matière organique du sol (Hough, 2010). La corrélation des concentrations en cuivre mesurées avec les concentrations en nickel ( $R^2=0.65$ ) pourrait être imputée à une origine géogène (minéralisations de sulfures de nickel-cuivre ; Tuchschmid, 1995). La corrélation avec le zinc ( $R^2=0.68$ ) provient probablement des apports de l'agriculture, en particulier des engrais de ferme (Gubler *et al.*, 2015). Les cations bivalents des trois éléments subissent cependant une forte sorption, dépendante du pH, par exemple sur la surface des oxydes (Amelung *et al.*, 2018c) ; les corrélations des trois éléments pourraient donc ainsi s'expliquer aussi par leur comportement similaire dans le sol dans des conditions semblables.

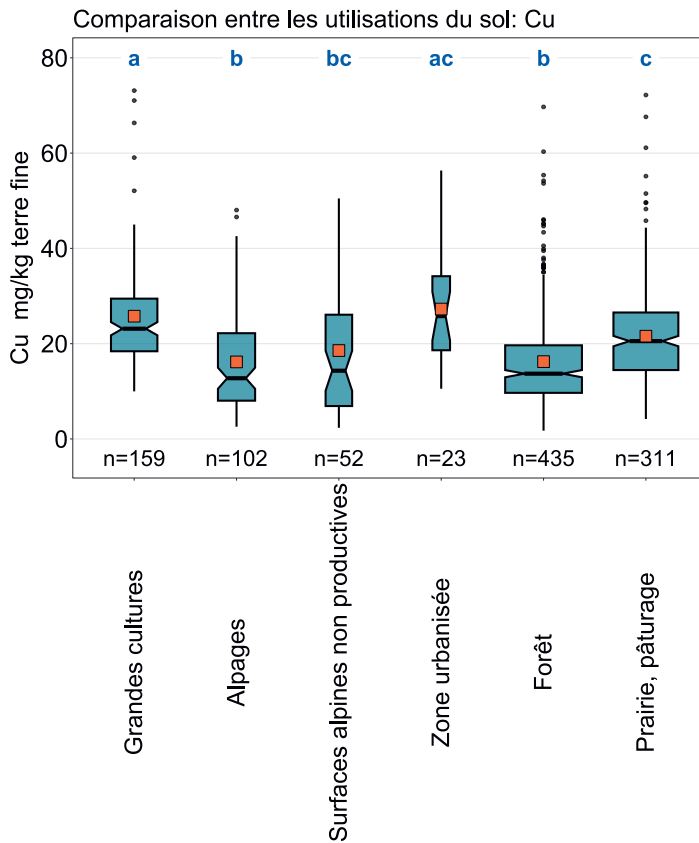
Le cuivre est certes un élément essentiel pour tous les organismes vivants, mais des concentrations trop élevées peuvent avoir un effet toxique, avant tout sur les plantes et certains animaux (Amelung *et al.*, 2018a). Selon Eikmann *et al.* (1993), la valeur de tolérance et le seuil d'investigation pour les surfaces agricoles utiles et les écosystèmes non agricoles est de 50 mg/kg. Cette valeur a été dépassée sur 27 sites, dont 6 se trouvent sur des surfaces viticoles. Il s'agit très probablement d'apports historiques de cuivre utilisé comme pesticide. Une faible concentration en cuivre dans le sol (<5 mg/kg) peut en revanche entraîner une carence en cuivre dans la plante. Reimann *et al.* (2014) ont émis l'hypothèse qu'en Europe, la carence en cuivre représente un problème plus important que sa toxicité. En Suisse, 4 % des sites présentent des concentrations inférieures à cette valeur limite théorique pour la carence en cuivre.

Élément	Symbole	Numéro atomique	Médiane	5 %	95 %
Cuivre	Cu	29	18.1 mg/kg	5.8 mg/kg	40.8 mg/kg

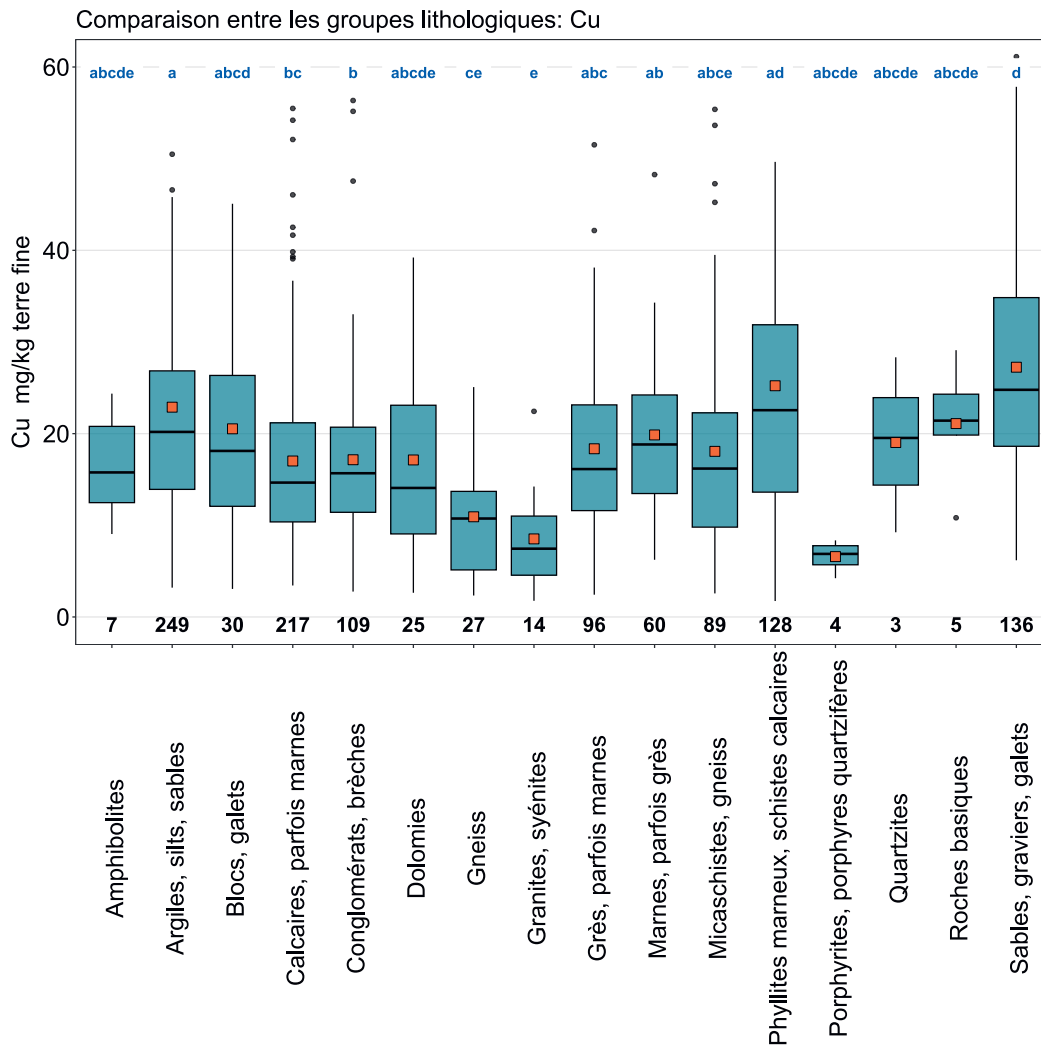


**Figure 39** | Distribution des concentrations en cuivre (mg/kg terre fine). La médiane des échantillons simples a été attribuée comme valeur pour chaque site. Le jeu de données représenté comprend les sites MBD, NABO et GEMAS.  $n$  = nombre total de sites,  $n \text{ h. m.}$  = sites hors moustaches.



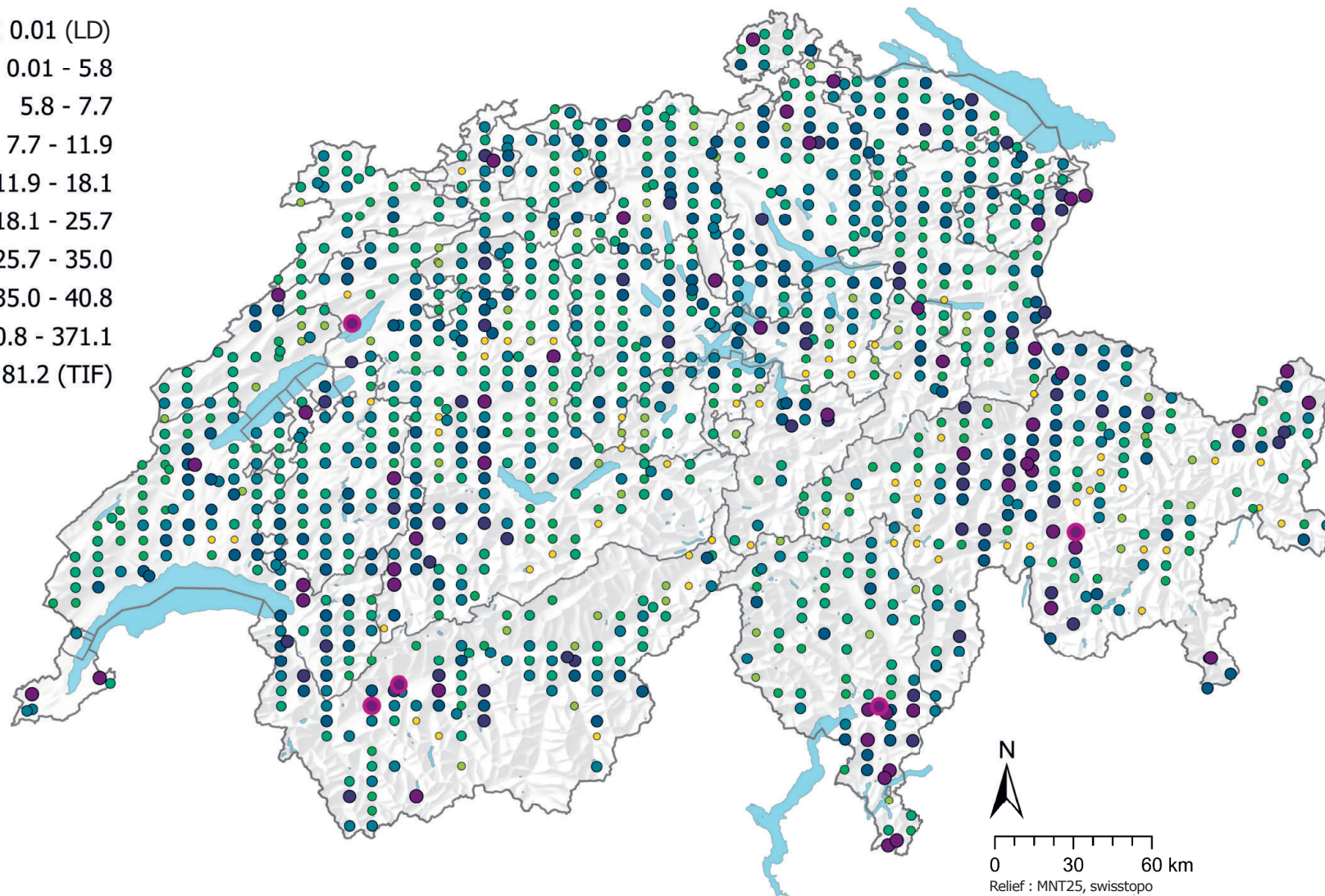


**Figure 40** | Comparaison des concentrations en cuivre (mg/kg de terre fine) entre les principales utilisations du sol des sites MBD relevées dans le cadre du programme MBD Z9 (en haut) et entre les groupes lithologiques et pétrographiques de la carte lithologique de la Suisse (1:500 000, swisstopo, en bas). L'analyse se base sur la médiane des échantillons simples par site (jeux de données MBD, NABO et GEMAS). Le nombre de sites par groupe est indiqué sous la boîte. Lettres en bleu : différences significatives entre les groupes ( $p < 0.001$ ) sur la base d'un test de la somme des rangs de Wilcoxon avec un ajustement des valeurs  $p$  selon Benjamini et Hochberg. Toutes les valeurs aberrantes ne sont pas représentées. Carré orange : moyenne des données.



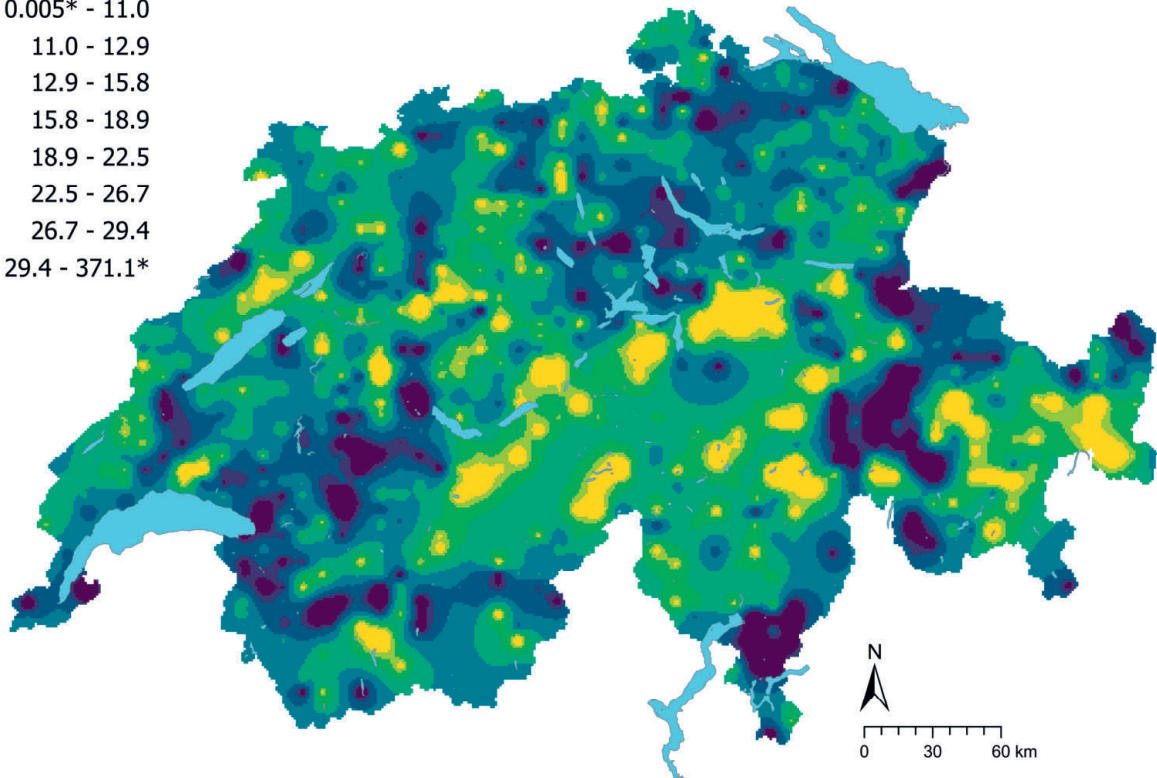
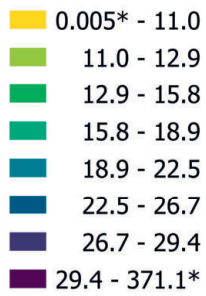
## Cu (mg/kg)

- $\leq 0.01$  (LD)
- 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
- $\geq 81.2$  (TIF)

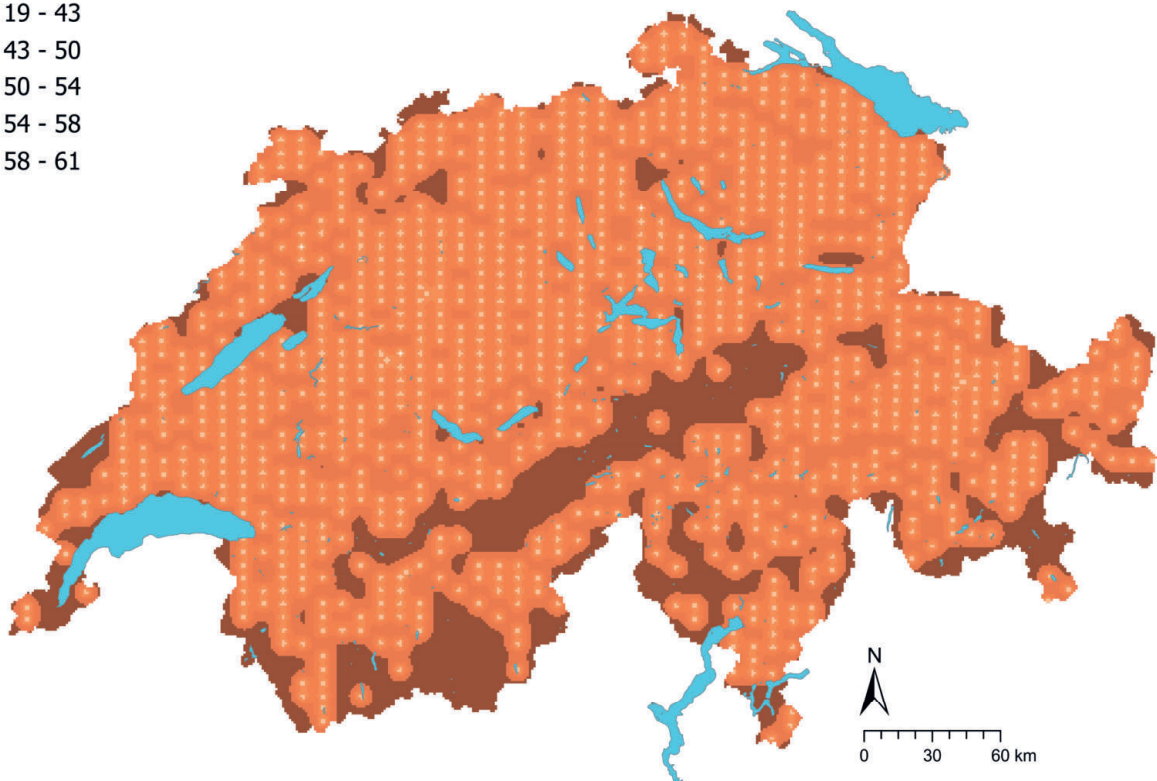
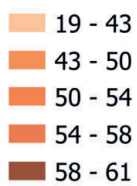


**Figure 41** | Distribution spatiale des concentrations en cuivre (mg/kg terre fine) mesurées sur les sites MBD, NABO et GEMAS. Lorsqu'il y a plusieurs échantillons simples par site, la médiane est représentée. Pour les valeurs mesurées inférieures à la limite de détection (LD), on utilise 0.5 fois la valeur de la LD. Les classes correspondent aux quantiles 5%-, 10%-, 25%-, 50%-, 75%-, 90%- et 95%. TIF : Tukey Inner Fence, valeur aberrante selon Reimann et al. (2018). DL : limite de détection.

## Cu (mg/kg)



## Cu CV (%)



**Figure 42** | Concentrations en cuivre interpolées (mg/kg de terre fine) des sites MBD, NABO et GEMAS (en haut) et coefficient de variation (%) des concentrations interpolées (en bas). Les concentrations ont été réparties en huit classes selon les quantiles 5%, 10%, 25%, 50%, 75%, 90% et 95%. Les coefficients de variation ont été répartis en cinq classes selon l'algorithme Seuils naturels de Jenks. L'interpolation a été effectuée par krigeage ordinaire (grille de 1 km × 1 km). Pour les classes des valeurs interpolées, la valeur minimale calculée à partir de la limite de détection et la valeur maximale des données ponctuelles (\*) sont indiquées.

## 4.10 Magnésium (Mg)

Le magnésium est un métal alcalinoterreux du groupe 2 du tableau périodique des éléments. Il représente 2.3 % de la masse de l'écorce terrestre et il vient au huitième rang par ordre d'importance des éléments (Amelung *et al.*, 2018a). Comme le magnésium est l'un des principaux composants des silicates ferromagnésiens, par exemple l'olivine, les pyroxènes, les amphiboles et la biotite, il est le plus souvent associé à la présence de roches ultramafiques et mafiques (Reimann *et al.*, 2014). Outre sa présence dans les silicates, cet élément se retrouve aussi dans les carbonates, par exemple la dolomite ( $\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$ ) et la calcite ( $\text{CaCO}_3$ ), où il peut remplacer le calcium (Reimann *et al.*, 2014). Des concentrations relativement importantes en magnésium ont été mesurées dans la couche supérieure du sol de sites appartenant aux groupes lithologiques et pétrographiques des dolomies et des roches basiques (fig. 44). Comme pour les résultats des analyses du fer, du nickel, du cobalt et du chrome, cela pourrait être l'indication d'une origine principalement géogène des concentrations en magnésium dans ces zones ; les différences avec les autres groupes lithologiques et pétrographiques ne sont cependant pas statistiquement significatives.

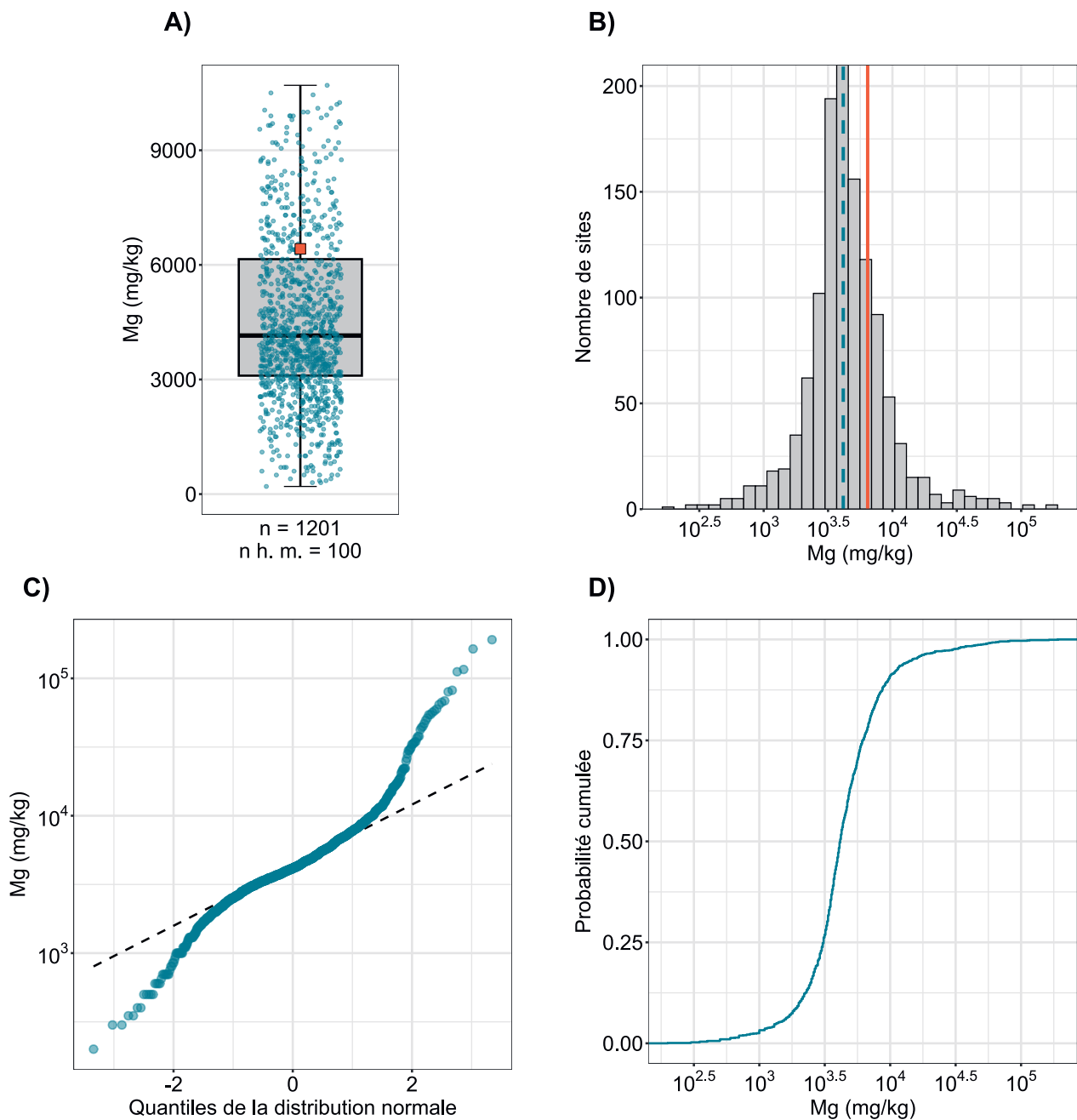
Le magnésium est un élément essentiel ; entrant dans la composition de la chlorophylle, il est par exemple indispensable pour la photosynthèse. Chez les plantes, une carence en magnésium se traduit sous forme de chlorose (jaunissement de la pointe des feuilles) ; chez l'être humain et les animaux, elle peut notamment provoquer des crampes musculaires, par exemple la tétanie d'herbage chez les ruminants (Amelung *et al.*, 2018b). Le magnésium fait pour cette raison l'objet d'une fertilisation ciblée en agriculture ; il est aussi apporté dans le sol lors du chaulage en remplaçant partiellement le calcium dans les carbonates (Amelung *et al.*, 2018b). Outre son usage agricole, le magnésium est utilisé dans de nombreux alliages et processus métallurgiques ; il entre aussi dans la composition de certains compléments alimentaires et de médicaments (Reimann *et al.*, 2014).

Le cation  $\text{Mg}^{2+}$  libéré dans le sol lors de l'altération des minéraux est facilement interchangeable ; dans les sols faiblement acides à légèrement alcalins, la saturation de la surface d'échange d'ions avec des cations  $\text{Mg}^{2+}$  est d'environ 5 à 15 % (calcium : >80 %) (Amelung *et al.*, 2018c). Selon Amelung *et al.* (2018), les sols argileux riches en silicates sont en règle générale riches en magnésium, tandis que les sols sableux riches en quartz sont plutôt pauvres en magnésium. Il n'existe cependant aucune corrélation entre les concentrations en magnésium et la granulométrie de la terre fine (cf. 6.1).

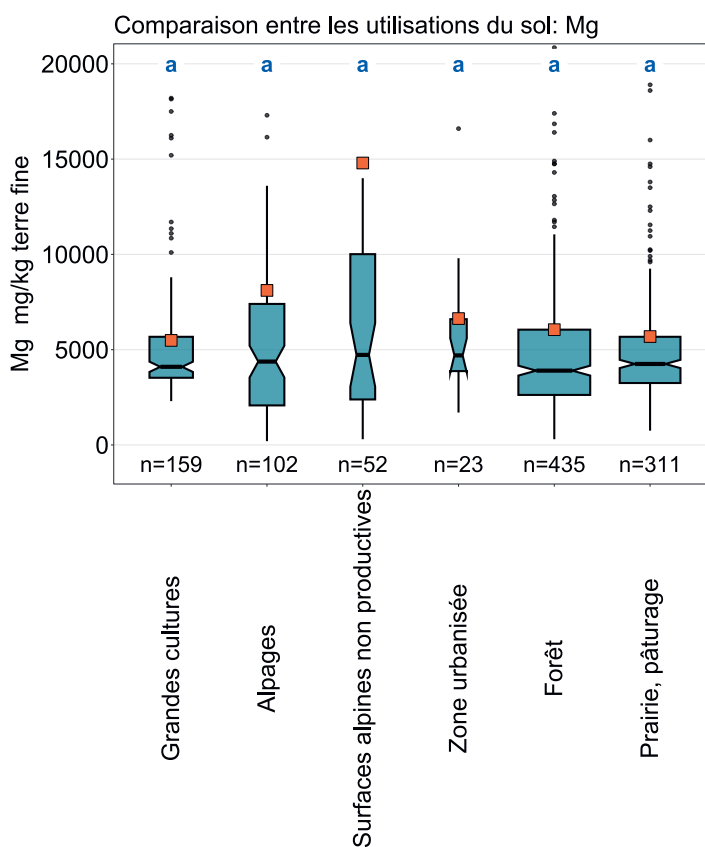
Les sols qui présentent des concentrations relativement élevées en magnésium se trouvent dans les Alpes orientales centrales et le nord-est de la Suisse (fig. 45). Les régions avec des teneurs en magnésium particulièrement faibles dans la couche supérieure du sol se trouvent en Suisse centrale. Il n'y a pas de différences significatives entre les utilisations du sol (fig. 44).

La médiane des concentrations totales en magnésium mesurées (4.2 g/kg) est nettement supérieure à la médiane des terres assolées européennes (2.9 g/kg) (Reimann *et al.*, 2014). La médiane des terres assolées européennes se réfère aussi à teneurs obtenues à l'eau régale ; les concentrations en magnésium mesurées par spectrométrie à fluorescence X (XRF) sont nettement plus élevées (médiane : 5.9 g/kg). Cette différence est très probablement due au fait que l'extraction à l'eau régale ne permet pas de dissoudre complètement le magnésium, qui est lié avant tout dans les minéraux. Pour ce qui est de la disponibilité pour les plantes, c'est cependant la teneur en cations  $\text{Mg}^{2+}$  interchangeables qui est déterminante et non la teneur totale. La teneur en  $\text{Mg}^{2+}$  interchangeable des sols pauvres en sels et en carbonates des latitudes modérées est de l'ordre de 0.5 à 5 g/kg (Amelung *et al.*, 2018a).

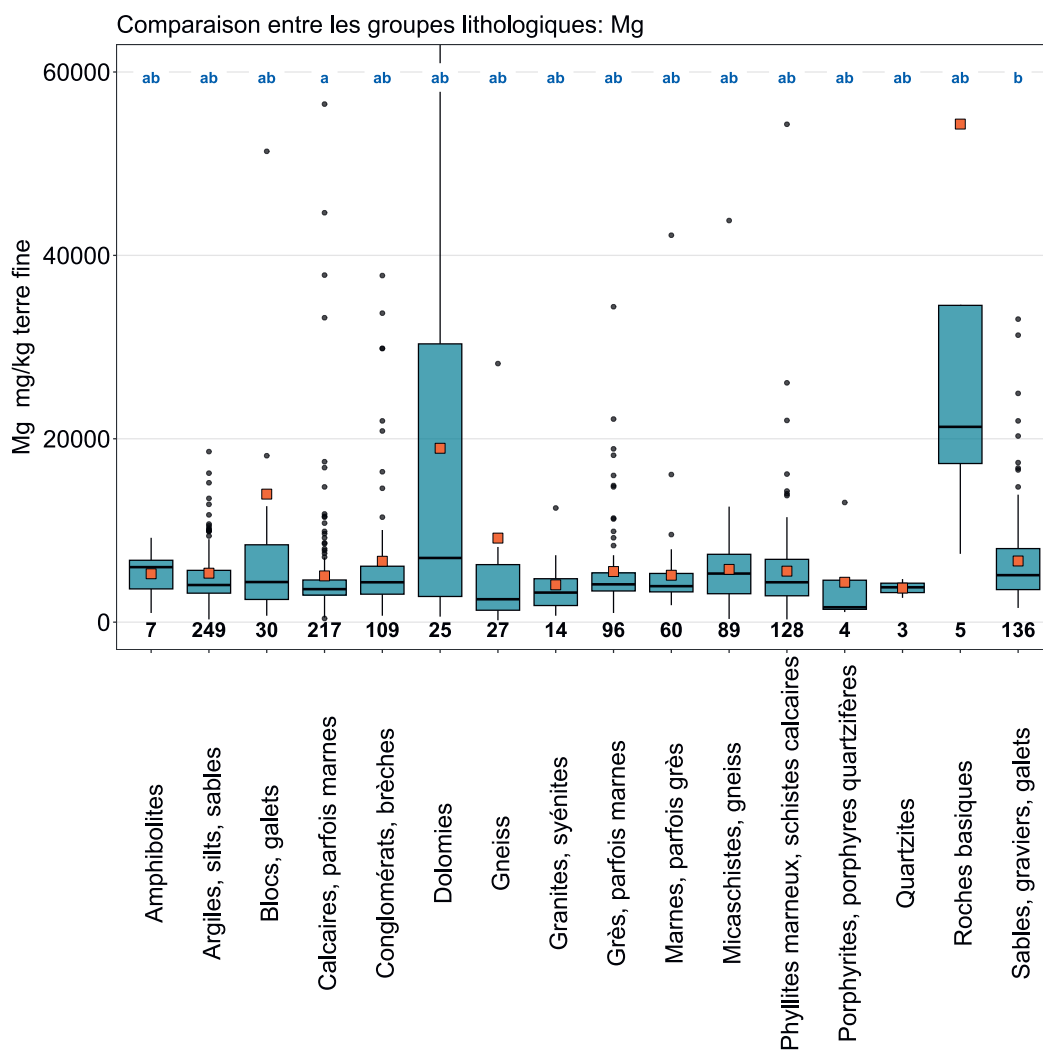
Élément	Symbole	Numéro atomique	Médiane	5 %	95 %
Magnésium	Mg	12	4.2 g/kg	1.4 g/kg	14.8 g/kg



**Figure 43 |** Distribution des concentrations en magnésium (mg/kg terre fine). La médiane des échantillons simples a été attribuée comme valeur pour chaque site. Les valeurs mesurées inférieures à la limite de détection n'ont pas été prises en compte. Le jeu de données représenté comprend les sites MBD, NABO et GEMAS. n = nombre total de sites, n h. m. = sites hors moustaches.

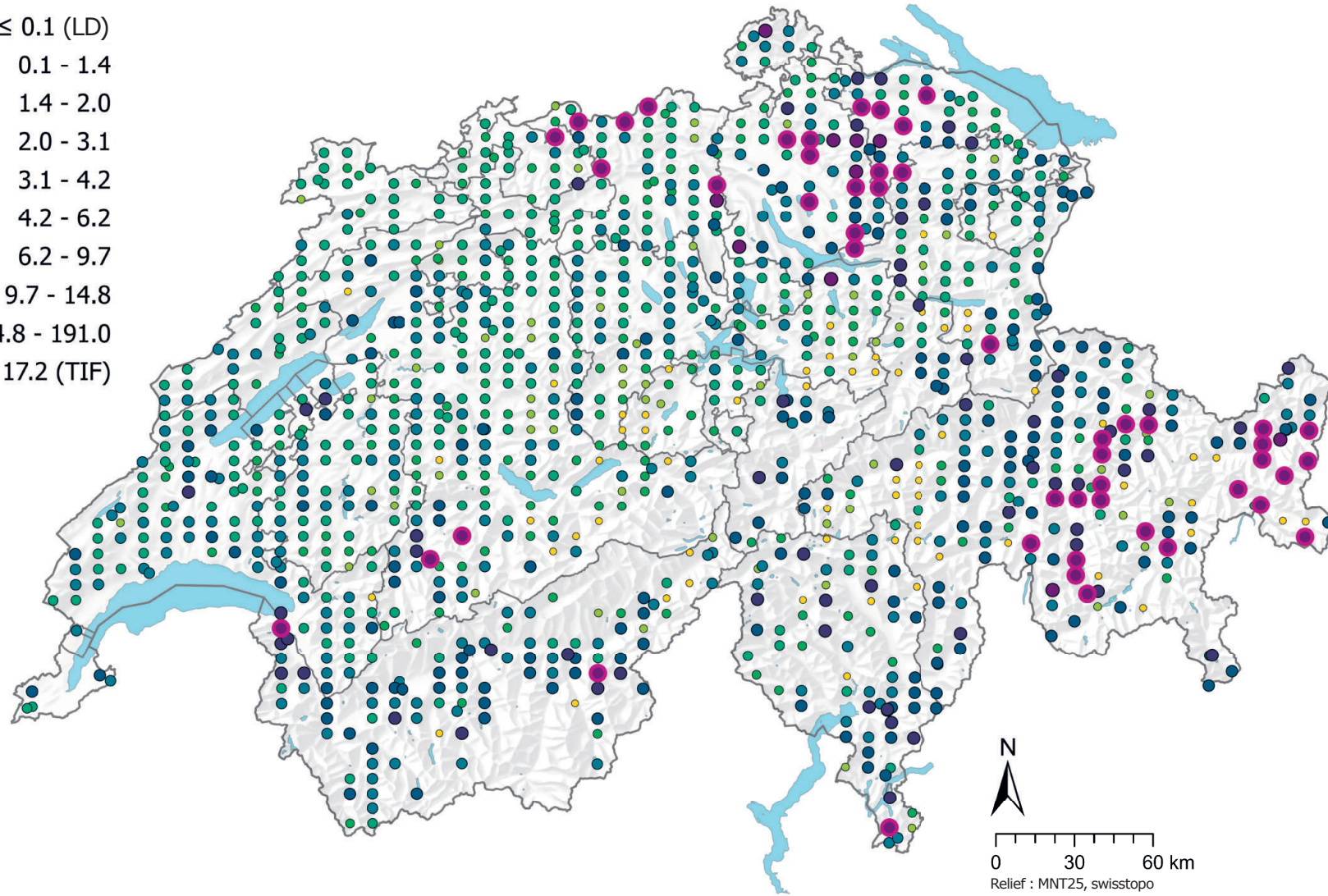


**Figure 44** | Comparaison des concentrations en magnésium (mg/kg de terre fine) entre les principales utilisations du sol des sites MBD relevées dans le cadre du programme MBD Z9 (en haut) et entre les groupes lithologiques et pétrographiques de la carte lithologique de la Suisse (1: 500 000, swisstopo, en bas). L'analyse se base sur la médiane des échantillons simples par site (jeux de données MBD, NABO et GEMAS). Le nombre de sites par groupe est indiqué sous la boîte. Lettres en bleu : différences significatives entre les groupes ( $p < 0.001$ ) sur la base d'un test de la somme des rangs de Wilcoxon avec un ajustement des valeurs p selon Benjamini et Hochberg. Toutes les valeurs aberrantes ne sont pas représentées. Carré orange : moyenne des données.



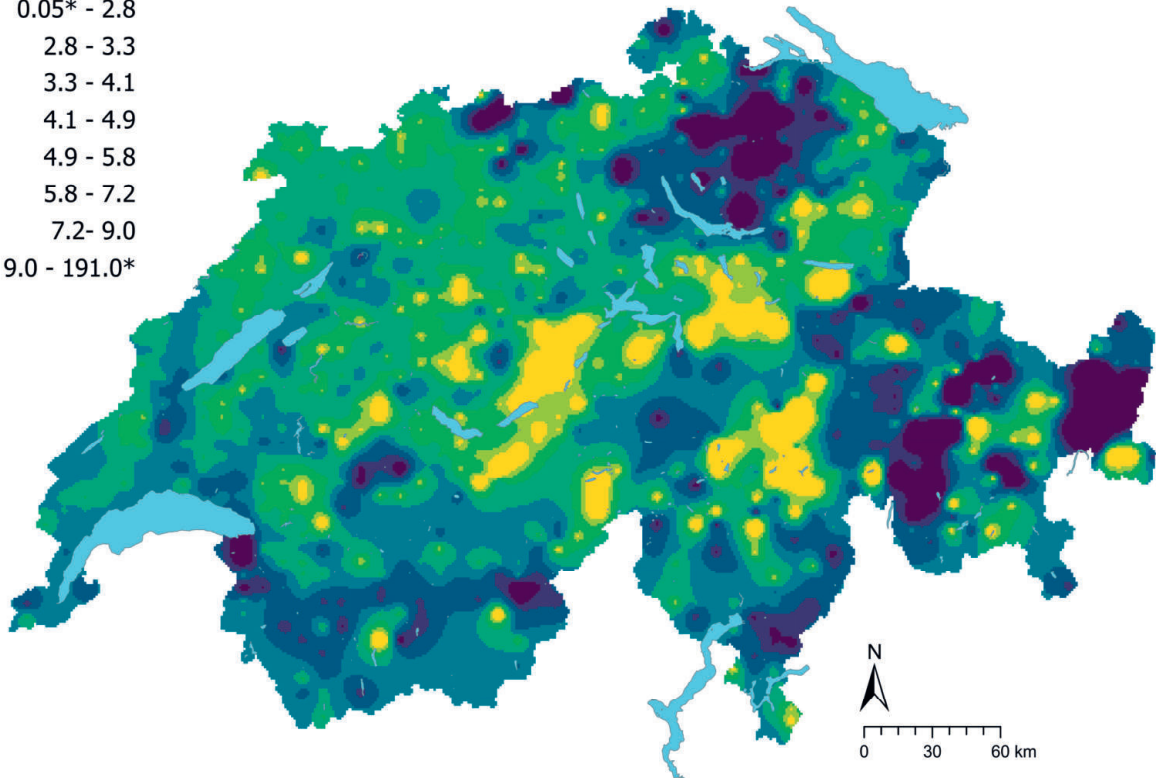
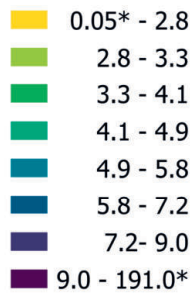
### Mg (g/kg)

- $\leq 0.1$  (LD)
- 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
- $\geq 17.2$  (TIF)

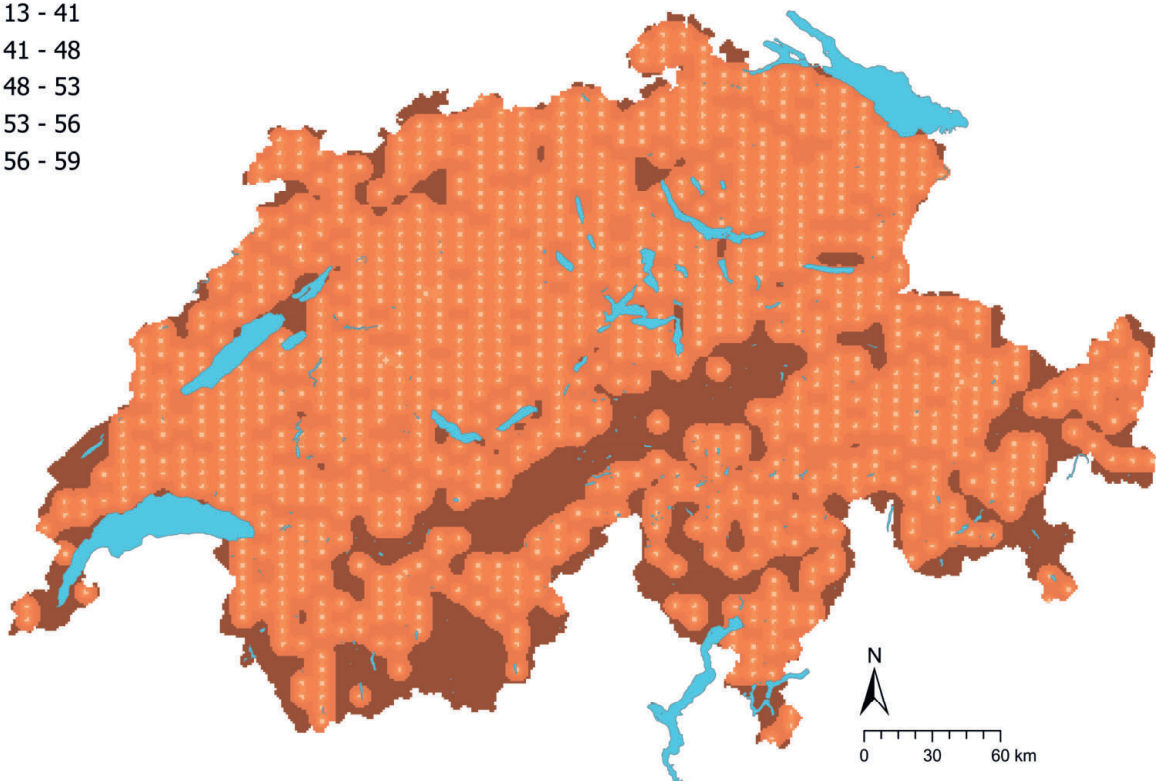
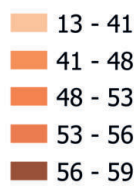


**Figure 45** | Distribution spatiale des concentrations en magnésium (mg/kg terre fine) mesurées sur les sites MBD, NABO et GEMAS. Lorsqu'il y a plusieurs échantillons simples par site, la médiane est représentée. Pour les valeurs mesurées inférieures à la limite de détection (LD), on utilise 0.5 fois la valeur de la LD. Les classes correspondent aux quantiles 5%-, 10%-, 25%-, 50%-, 75%-, 90%- et 95%. TIF : Tukey Inner Fence, valeur aberrante selon Reimann et al. (2018). LD : limite de détection.

## Mg (g/kg)



## Mg CV (%)



**Figure 46** | Concentrations en magnésium interpolées (mg/kg de terre fine) des sites MBD, NABO et GEMAS (en haut) et coefficient de variation (%) des concentrations interpolées (en bas). Les concentrations ont été réparties en huit classes selon les quantiles 5%-, 10%-, 25%-, 50%-, 75%-, 90% et 95%. Les coefficients de variation ont été répartis en cinq classes selon l'algorithme Seuils naturels de Jenks. L'interpolation a été effectuée par krigeage ordinaire (grille de 1 km × 1 km). Pour les classes des valeurs interpolées, la valeur minimale calculée à partir de la limite de détection et la valeur maximale des données ponctuelles (\*) sont indiquées.



## 4.11 Manganèse (Mn)

Le manganèse est un métal du groupe 7 du tableau périodique des éléments et l'un des éléments traces les plus fréquents dans la lithosphère (He *et al.*, 2010). Parmi les minéraux contenant du manganèse, on peut citer la rhodnite ( $\text{MnSiO}_3$ ), d'une inhabituelle couleur rose, et la pyrolusite, un minerai de couleur noir ( $\text{MnO}_2$ ) (Reimann *et al.*, 2014). Le cation  $\text{Mn}^{2+}$  peut en outre remplacer le fer et le magnésium dans les silicates et les oxydes (He *et al.*, 2010). L'élément est donc souvent présent dans les minéraux siliceux comme les chlorites, l'olivine, la biotite, les pyroxènes et les amphiboles. Les roches mafiques présentent d'ordinaire les teneurs en manganèse les plus élevées, avec des concentrations comprises entre 1400 et 1500 mg/kg (Reimann *et al.*, 2014). En Suisse, d'importants gisements de manganèse sont attestés, par exemple dans les oolithes ferrugineuses des couches du bassin minier de Herznach dans le Fricktal (FGS, 2023b).

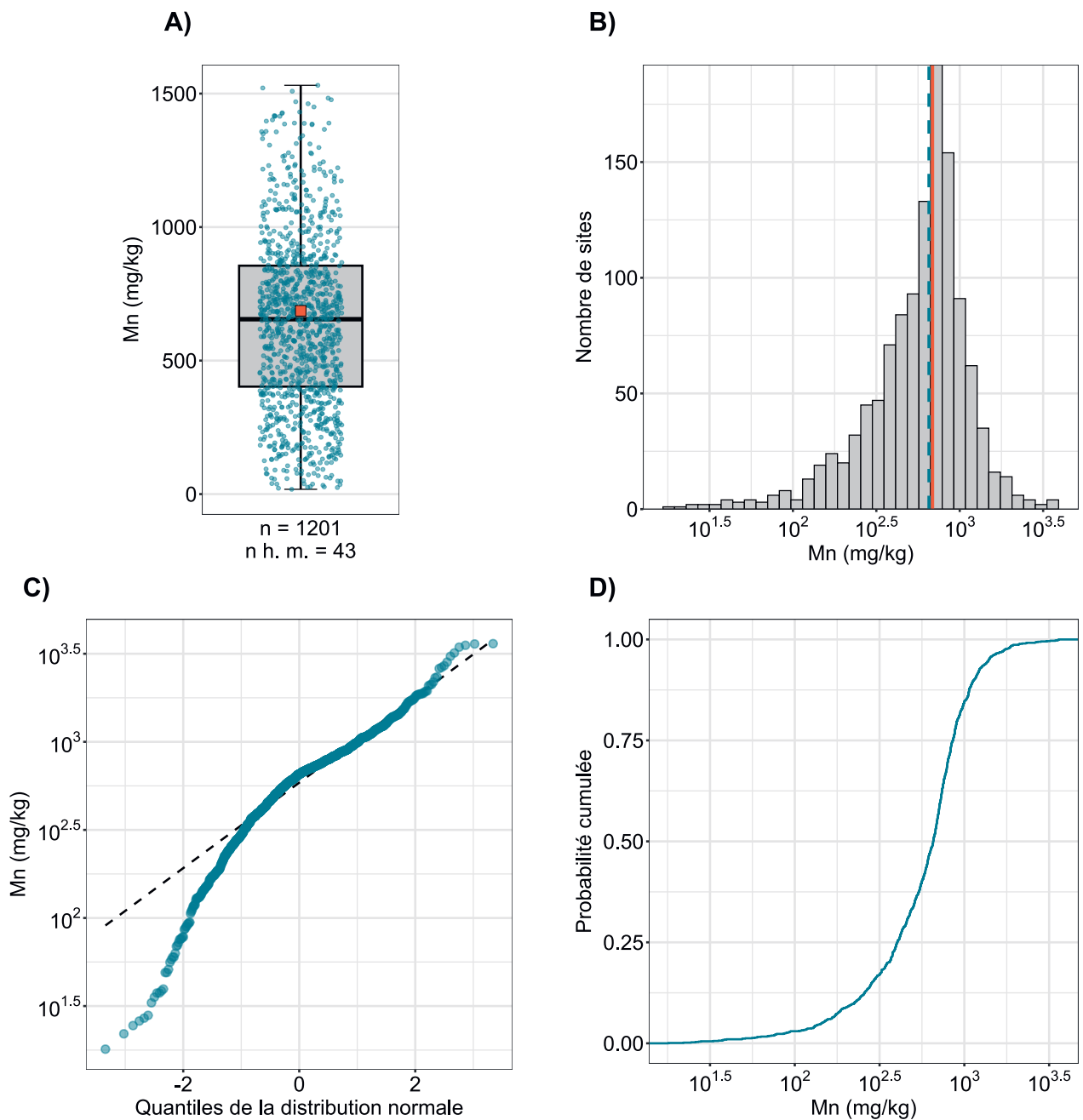
Le manganèse est principalement utilisé dans la métallurgie, ainsi que dans les batteries, les catalyseurs, les pigments, l'industrie chimique, en médecine et dans les engrais (Reimann *et al.*, 2014).

Dans le sol, le manganèse est libéré principalement sous forme de  $\text{Mn}^{2+}$  lors de l'altération des silicates, des oxydes et des carbonates (He *et al.*, 2010). Dans des conditions oxydantes, le cation est – comme dans le cas du fer – rapidement précipité en oxydes et hydroxydes difficilement solubles, qui peuvent s'accumuler dans le sol sous forme de concrétions de manganèse noires (He *et al.*, 2010). Dans des conditions réductrices, le manganèse est par contre libéré dans la solution du sol, devenant biodisponible, ou il est lessivé. Le manganèse peut cependant aussi être adsorbé sur la surface d'autres oxydes (p. ex. fer, aluminium, titane) et sur les minéraux argileux et former des complexes avec la matière organique du sol. Certains de ces complexes et des complexes inorganiques comme le  $\text{MnCO}_3$  et le  $\text{MnSO}_4$  sont labiles et servent donc de source de manganèse pour les plantes et les micro-organismes (He *et al.*, 2010). Selon He *et al.* (2010), la plus grande part du manganèse dans le sol provient de la roche-mère. Les faibles corrélations entre les concentrations en manganèse mesurées dans les sols supérieurs et les concentrations en cobalt, nickel et chrome (cf. 6.1) pourraient indiquer, d'une part, une origine géogène commune et, d'autre part, la précipitation de cobalt ou des processus de sorption d'ions sur la surface d'(hydro)oxydes de manganèse secondaires. Les oxydes de manganèse pédogènes accumulent souvent aussi des métaux lourds comme le cadmium, le nickel, le plomb et le zinc (Amelung *et al.*, 2018a).

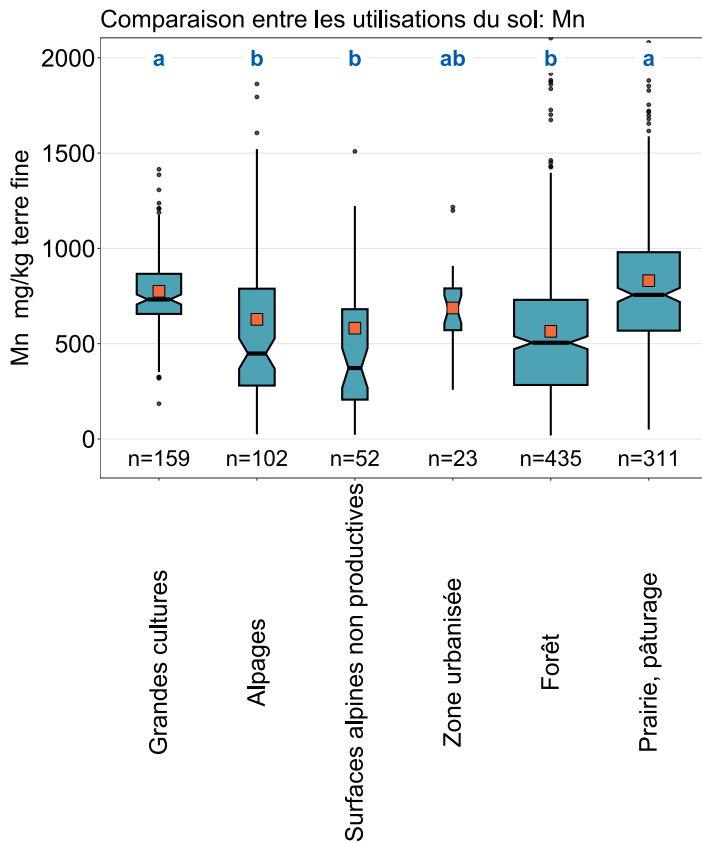
Le manganèse est un micronutriment essentiel pour tous les organismes vivants, mais il peut avoir des effets toxiques en concentrations élevées (Amelung *et al.*, 2018a). Selon les auteurs, les concentrations en manganèse dans l'horizon A varient habituellement entre 40 et 1000 mg/kg. La médiane des concentrations en manganèse mesurées dans la couche supérieure des sols de Suisse (655 mg/kg) est située dans cette fourchette (tab. 2). Elle est légèrement supérieure aux concentrations mesurées à l'échelle européenne (terres assolées : 445 mg/kg, sites d'herbages : 435 mg/kg), mais reste encore en dessous du quartile de 75 % (Reimann *et al.*, 2014). Les teneurs les plus élevées en manganèse dans la couche supérieure des sols ont été mesurées dans le Jura, les Préalpes occidentales et à certains endroits des Grisons (fig. 49). Des faibles teneurs ont été mesurées au sud des Alpes.

Les concentrations en manganèse mesurées sur les terres assolées et sous les prairies et les pâturages sont significativement plus élevées que celles mesurées en forêt, dans les alpages et sur les surfaces non utilisées (fig. 48). Ces différences entre les utilisations du sol ont aussi été observées pour le pH (cf. 5.1), mais les concentrations en manganèse mesurées ne sont que très faiblement corrélées avec le pH (cf. 6.1) et les données sur les conditions d'oxydoréduction n'ont pas été relevées. En plus des dépôts atmosphériques, de l'irrigation et de l'épandage des boues d'épuration (interdite en Suisse depuis 2006), le manganèse peut aussi aboutir dans le sol par la fertilisation (p. ex. les engrais de ferme) et le chaulage (He *et al.*, 2010), ce qui peut entraîner une augmentation des concentrations en manganèse dans le sol.

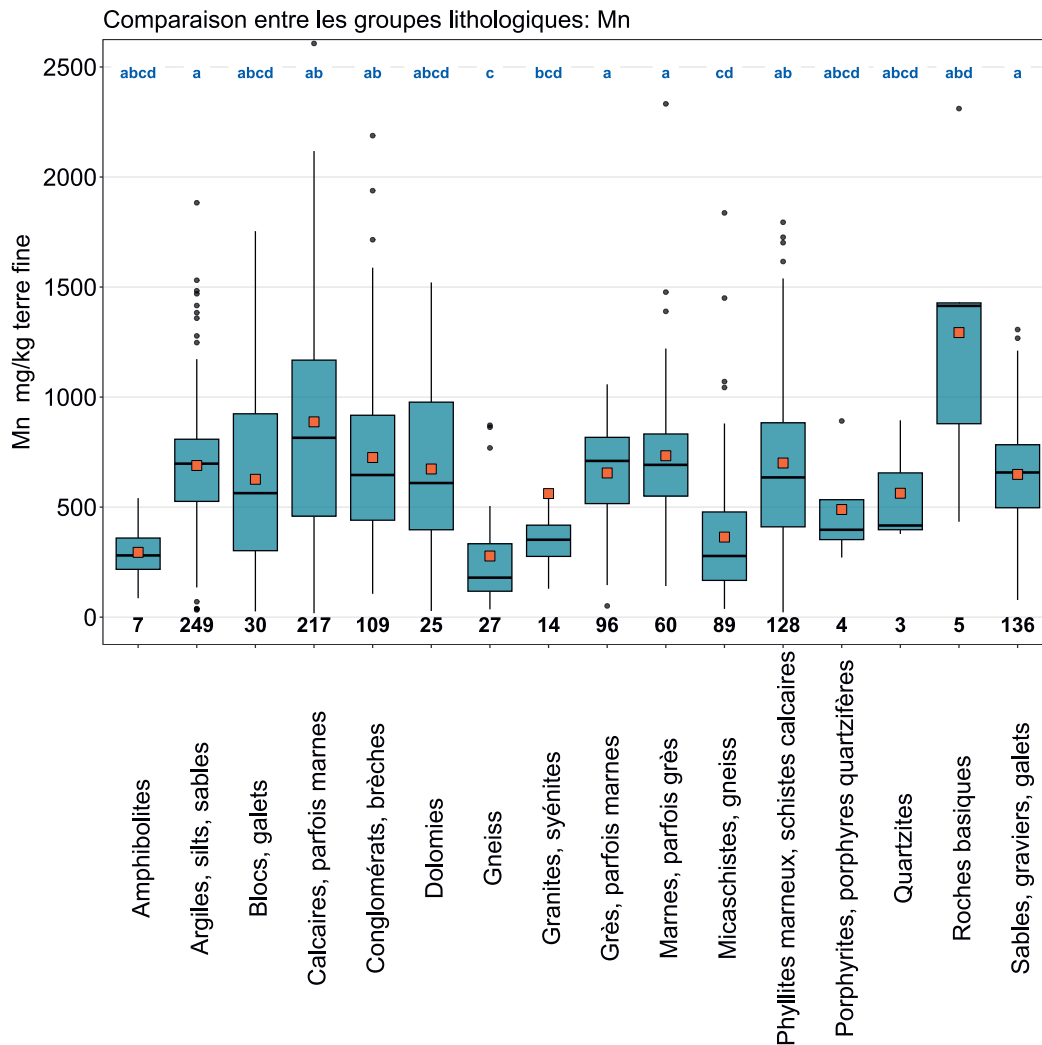
Élément	Symbole	Numéro atomique	Médiane	5 %	95 %
Manganèse	Mn	25	655 mg/kg	145 mg/kg	1390 mg/kg



**Figure 47** | Distribution des concentrations en manganèse (mg/kg terre fine). La médiane des échantillons simples a été attribuée comme valeur pour chaque site. Le jeu de données représenté comprend les sites MBD, NABO et GEMAS.  $n$  = nombre total de sites,  $n \text{ h. m.}$  = sites hors moustaches.

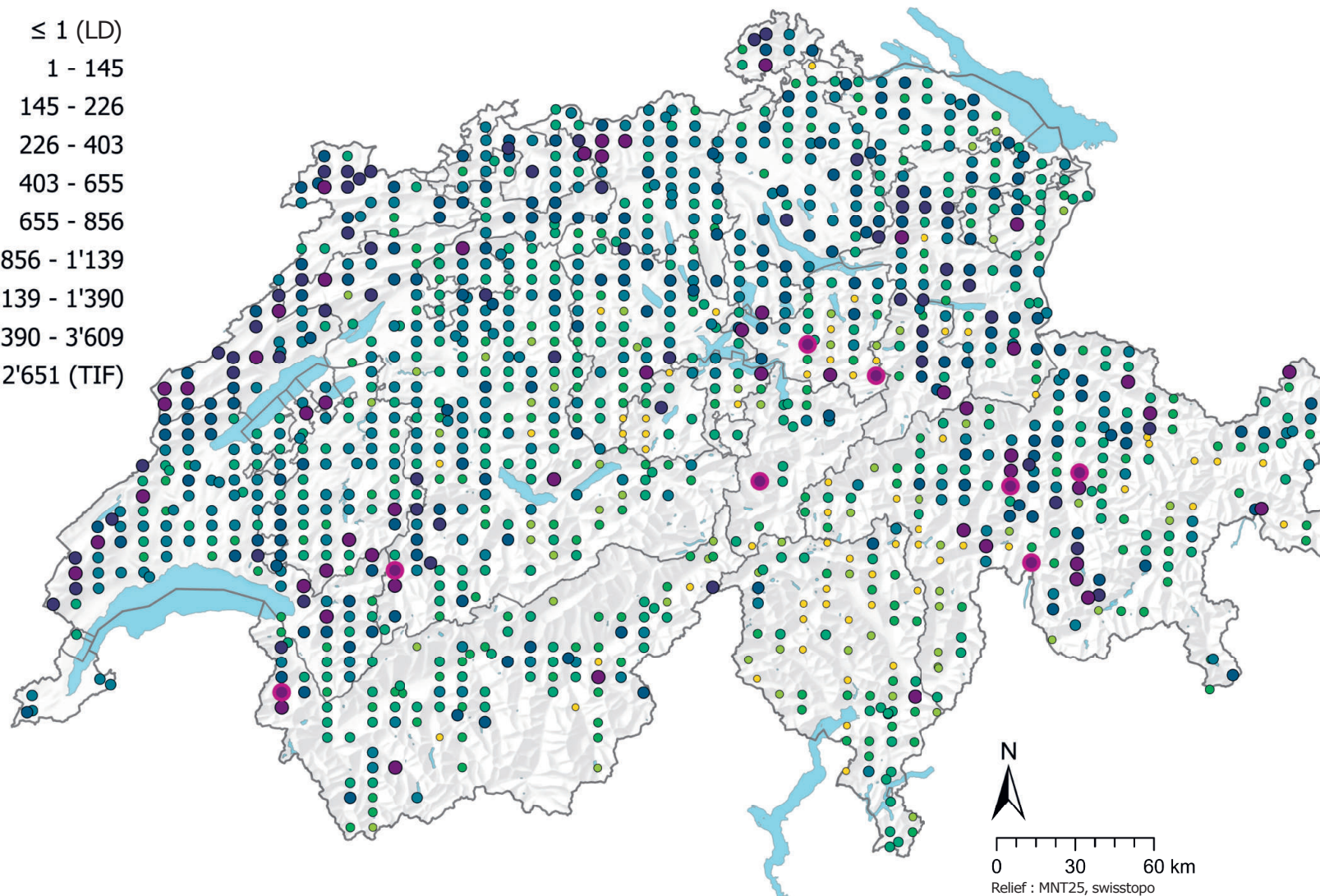


**Figure 48** | Comparaison des concentrations en manganèse (mg/kg de terre fine) entre les principales utilisations du sol des sites MBD relevées dans le cadre du programme MBD Z9 (en haut) et entre les groupes lithologiques et pétrographiques de la carte lithologique de la Suisse (1:500 000, swisstopo, en bas). L'analyse se base sur la médiane des échantillons simples par site (jeux de données MBD, NABO et GEMAS). Le nombre de sites par groupe est indiqué sous la boîte. Lettres en bleu : différences significatives entre les groupes ( $p < 0.001$ ) sur la base d'un test de la somme des rangs de Wilcoxon avec un ajustement des valeurs p selon Benjamini et Hochberg. Toutes les valeurs aberrantes ne sont pas représentées. Carré orange : moyenne des données.



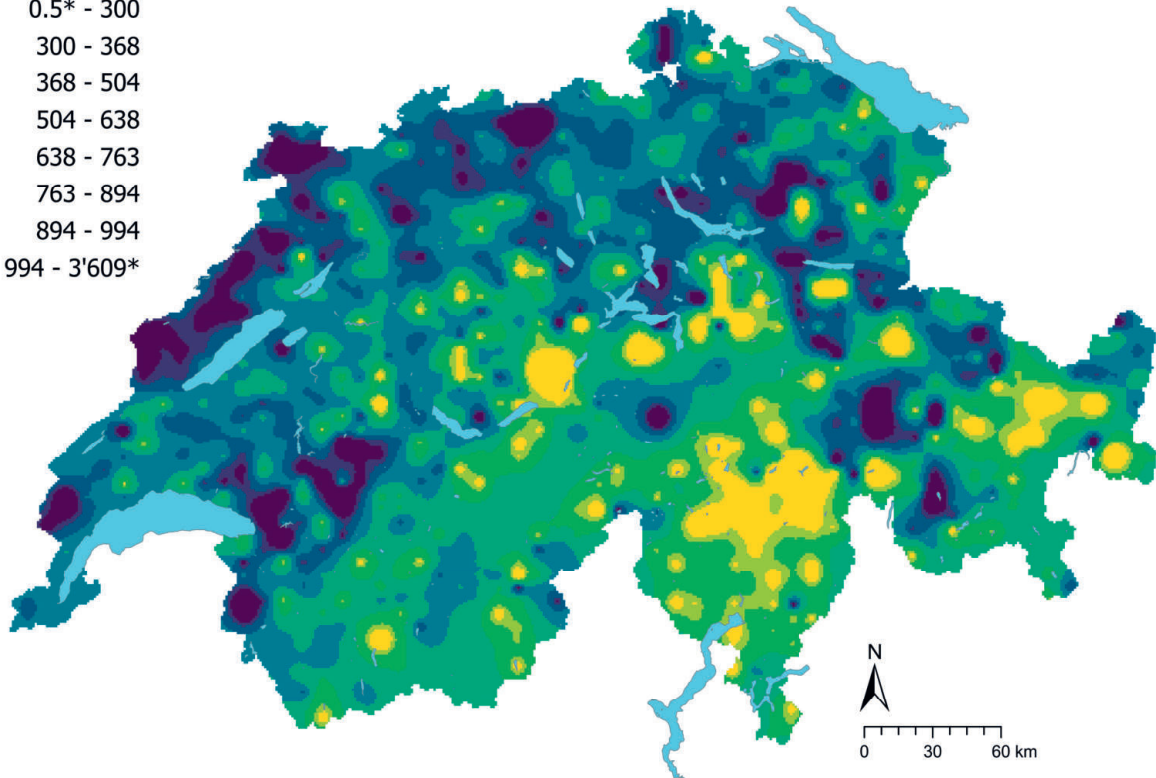
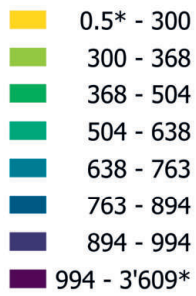
## Mn (mg/kg)

- $\leq 1$  (LD)
- 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)

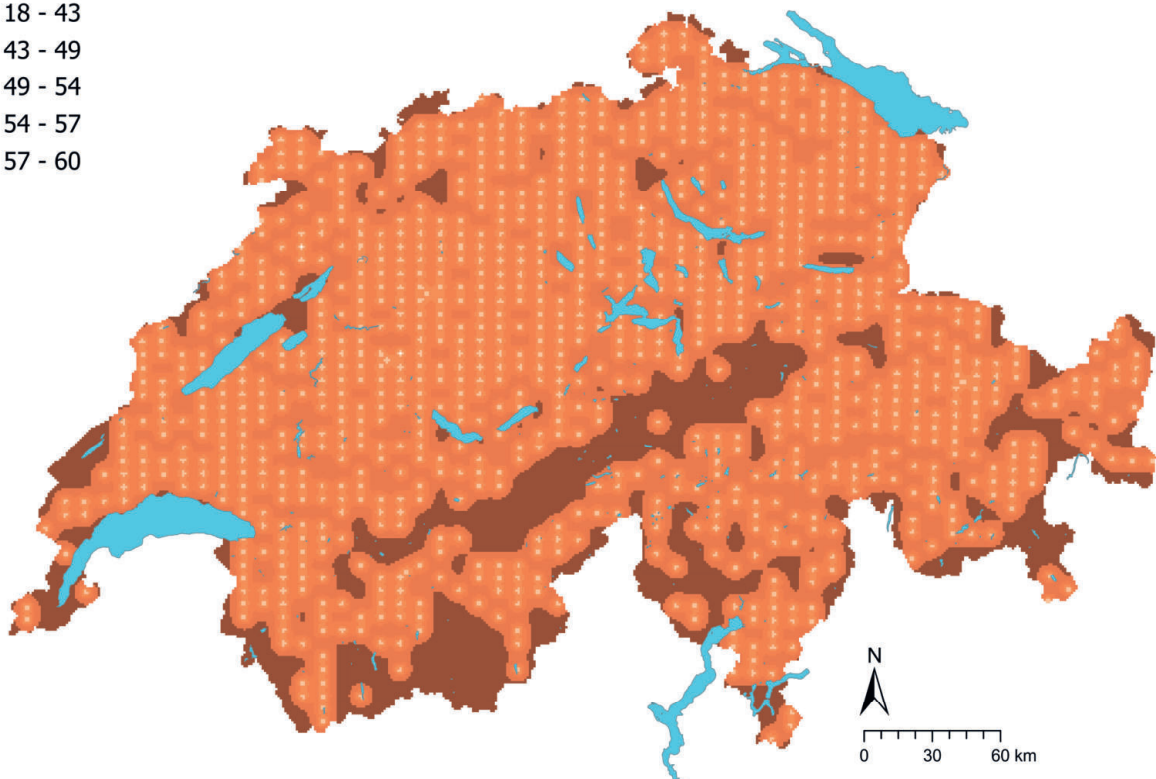
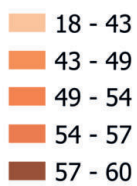


**Figure 49** | Distribution spatiale des concentrations en manganèse (mg/kg terre fine) mesurées sur les sites MBD, NABO et GEMAS. Lorsqu'il y a plusieurs échantillons simples par site, la médiane est représentée. Pour les valeurs mesurées inférieures à la limite de détection (LD), on utilise 0.5 fois la valeur de la LD. Les classes correspondent aux quantiles 5%-, 10%-, 25%-, 50%-, 75%-, 90%- et 95%. TIF : Tukey Inner Fence, valeur aberrante selon Reimann et al. (2018). LD : limite de détection.

## Mn (mg/kg)



## Mn CV (%)



**Figure 50** | Concentrations en manganèse interpolées (mg/kg de terre fine) des sites MBD, NABO et GEMAS (en haut) et coefficient de variation (%) des concentrations interpolées (en bas). Les concentrations ont été réparties en huit classes selon les quantiles 5%-, 10%-, 25%-, 50%-, 75%-, 90%- et 95%. Les coefficients de variation ont été répartis en cinq classes selon l'algorithme Seuils naturels de Jenks. L'interpolation a été effectuée par krigeage ordinaire (grille de 1 km × 1 km). Pour les classes des valeurs interpolées, la valeur minimale calculée à partir de la limite de détection et la valeur maximale des données ponctuelles (\*) sont indiquées.

## 4.12 Molybdène (Mo)

Le molybdène est un métal du groupe 6 du tableau périodique des éléments qui est essentiel pour la plupart des organismes vivants. Le principal minéral de molybdène est un sulfure, la molybdénite ( $\text{MoS}_2$ ) ; l'élément peut cependant aussi remplacer une série d'autres éléments (p.ex. le fer, le titane et l'aluminium) et il est présent dans des minéraux tels que la biotite, les feldspaths et les amphiboles, ainsi que dans les oxydes de manganèse et les sulfures (Evans & Barabash, 2010 ; Reimann *et al.*, 2014 ; Tuchschnid, 1995). Les concentrations en molybdène dans les roches sont souvent associées aux concentrations en manganèse, en soufre et en carbone organique (Tuchschnid, 1995). Selon cet auteur, les concentrations en molybdène dans les roches typiques de Suisse varient très peu et vont d'environ 0.1 mg/kg dans les calcaires jusqu'à 3 mg/kg dans les roches magmatiques granitiques. Les roches argileuses bitumineuses et le charbon peuvent présenter des concentrations en molybdène très élevées (jusqu'à 200 mg/kg) ; des teneurs élevées (5.4 mg/kg) ont aussi été mesurées dans un calcaire oolithique ferrugineux du Jura (Tuchschnid, 1995).

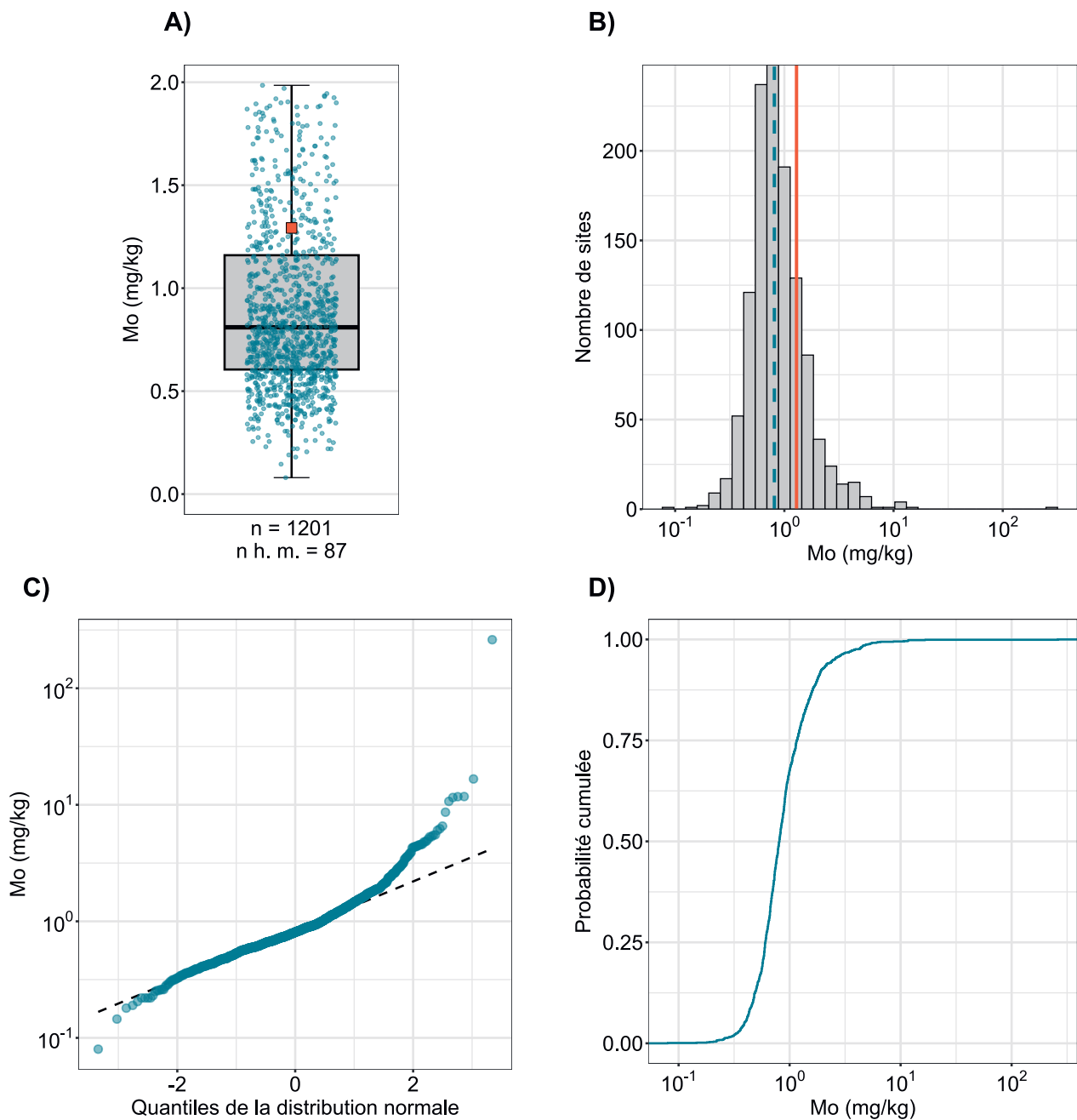
Environ 75 % du molybdène total est utilisé dans l'industrie de l'acier. Le métal est aussi utilisé dans les catalyseurs, les pigments, les lubrifiants et les engrais et comme additif anticorrosif (Evans & Barabash, 2010). En plus des apports dus aux engrais, le molybdène peut aboutir dans le sol par les dépôts atmosphériques et les engrais de ferme.

Contrairement à de nombreux autres éléments, les anions de molybdène sont adsorbés sur la surface des (hydro)oxydes de fer et des minéraux argileux quand les conditions du sol sont acides ; à partir d'un pH de 5, il se dissout rapidement et devient mobile (Evans & Barabash, 2010). Dans la solution du sol, l'oxyanion de molybdène peut former des complexes et précipiter avec différents cations (p.ex.  $\text{Ca}^{2+}$ ) ou, sous forme d'ions, avec des constituants de la matière organique du sol (Evans & Barabash, 2010).

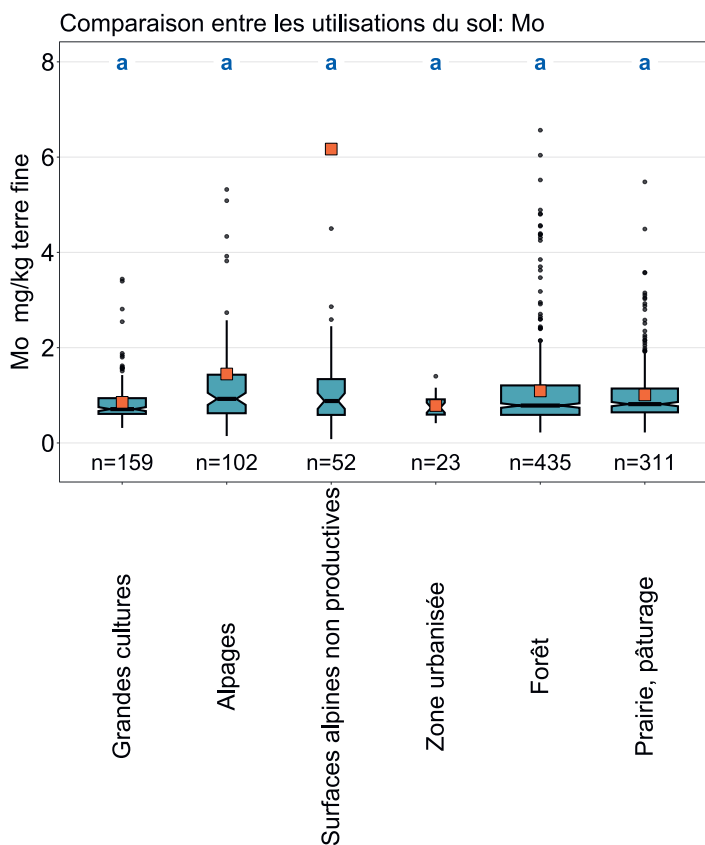
Les concentrations en molybdène mesurées sur 42 sites sont considérées comme des valeurs aberrantes selon la méthode TIF. La distribution asymétrique avec un coefficient positif apparaît aussi dans l'écart marqué entre la moyenne et la médiane (fig. 51) ; la médiane de 0.81 mg/kg se situe dans la gamme des concentrations en molybdène dans le sol, qui varie habituellement entre 0.2 et 5 mg/kg (Amelung *et al.*, 2018a). La couche supérieure des sols du Plateau occidental présente des teneurs particulièrement faibles en molybdène (fig. 53). Dans le Jura occidental, les concentrations sont en revanche beaucoup plus importantes. Selon l'atlas géologique de la Suisse, il y a aussi dans ces régions de la micrite, des calcaires oolithiques, des marnes, des dolomies, des brèches calcaires et des calcaires bioclastiques (swisstopo, 2022). Certains sites pouvant être classés parmi ces groupes présentent des concentrations élevées en molybdène, mais les différences ne sont pas significatives (fig. 52).

Bien que le molybdène soit un micronutriment essentiel, il peut déjà être toxique à des concentrations entre 5 et 10 mg/kg dans le fourrage des ruminants (Amelung *et al.*, 2018a). Il n'y a pas de différences significatives entre les utilisations du sol ; les surfaces non utilisées, principalement situées dans l'espace alpin, présentent la moyenne la plus élevée (fig. 4). La valeur de tolérance pour les surfaces agricoles utiles de 20 mg/kg (Lühr *et al.*, 1996) est dépassée sur un site de l'Atlas géochimique des sols.

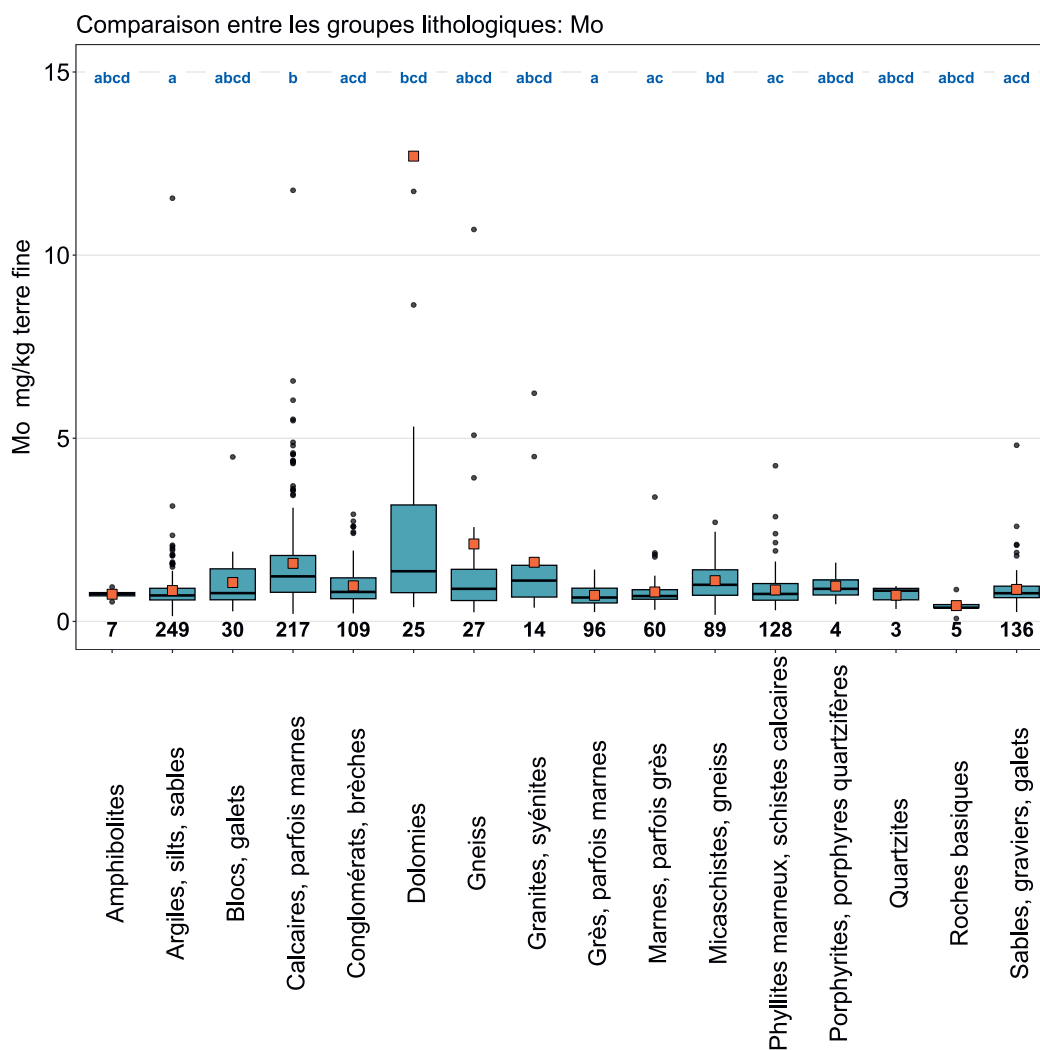
Élément	Symbole	Numéro atomique	Médiane	5 %	95 %
Molybdène	Mo	42	0.81 mg/kg	0.39 mg/kg	2.51 mg/kg



**Figure 51** | Distribution des concentrations en molybdène (mg/kg terre fine). La médiane des échantillons simples a été attribuée comme valeur pour chaque site. Le jeu de données représenté comprend les sites MBD, NABO et GEMAS.  $n$  = nombre total de sites,  $n \text{ h. m.}$  = sites hors moustaches.



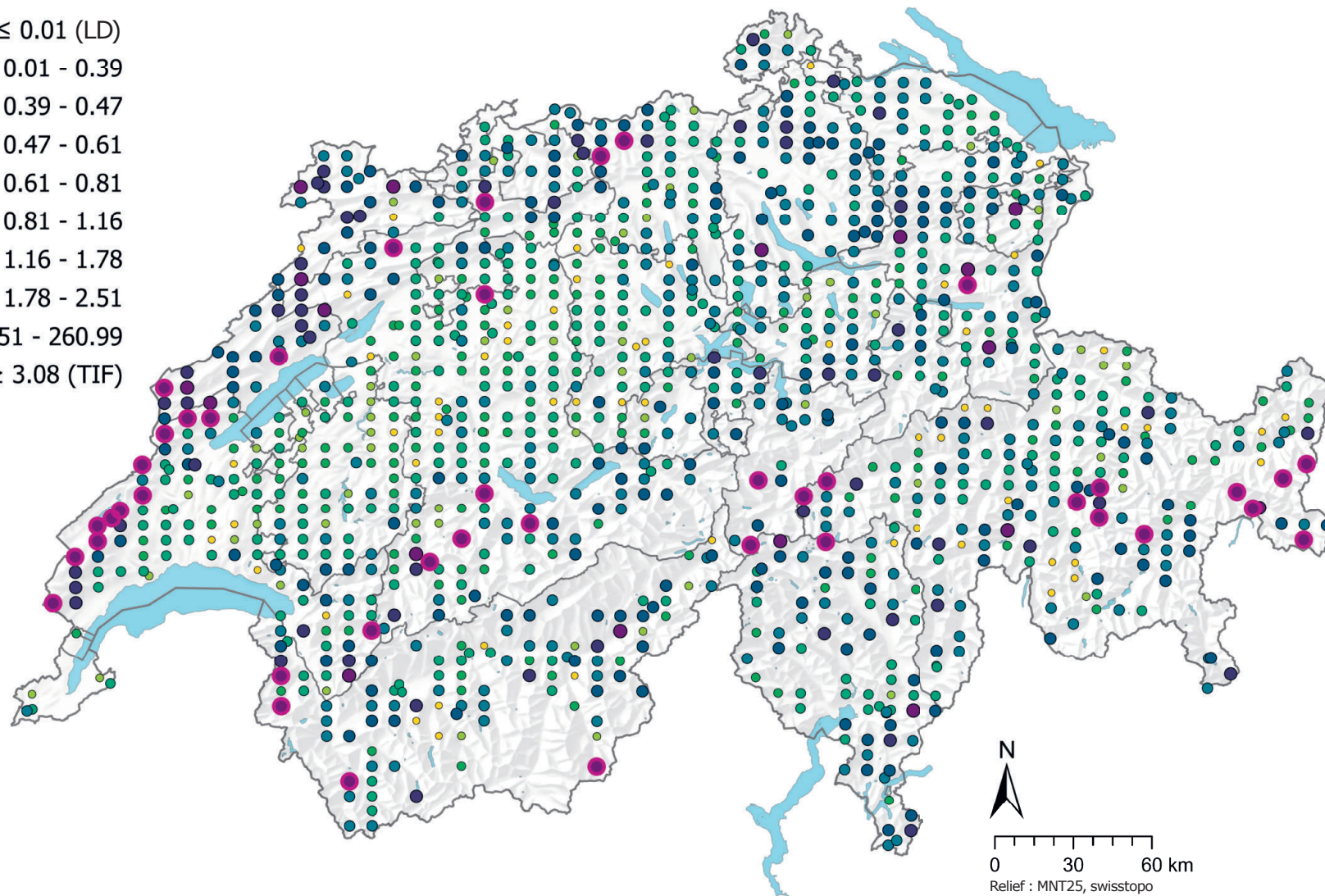
**Figure 52** | Comparaison des concentrations en molybdène (mg/kg de terre fine) entre les principales utilisations du sol des sites MBD relevées dans le cadre du programme MBD Z9 (en haut) et entre les groupes lithologiques et pétrographiques de la carte lithologique de la Suisse (1: 500 000, swisstopo, en bas). L'analyse se base sur la médiane des échantillons simples par site (jeux de données MBD, NABO et GEMAS). Le nombre de sites par groupe est indiqué sous la boîte. Lettres en bleu : différences significatives entre les groupes ( $p < 0.001$ ) sur la base d'un test de la somme des rangs de Wilcoxon avec un ajustement des valeurs p selon Benjamini et Hochberg. Toutes les valeurs aberrantes ne sont pas représentées. Carré orange : moyenne des données.





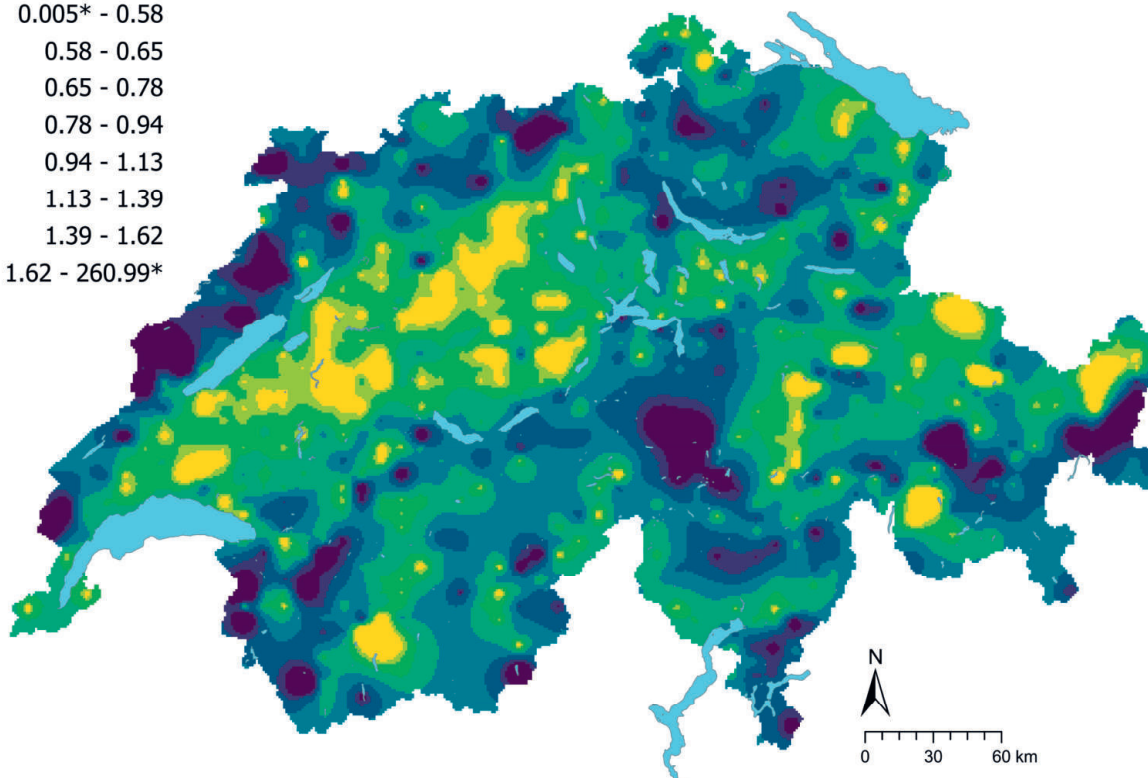
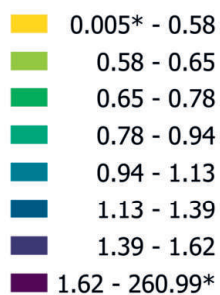
### Mo (mg/kg)

- $\leq 0.01$  (LD)
- 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
- $\geq 3.08$  (TIF)

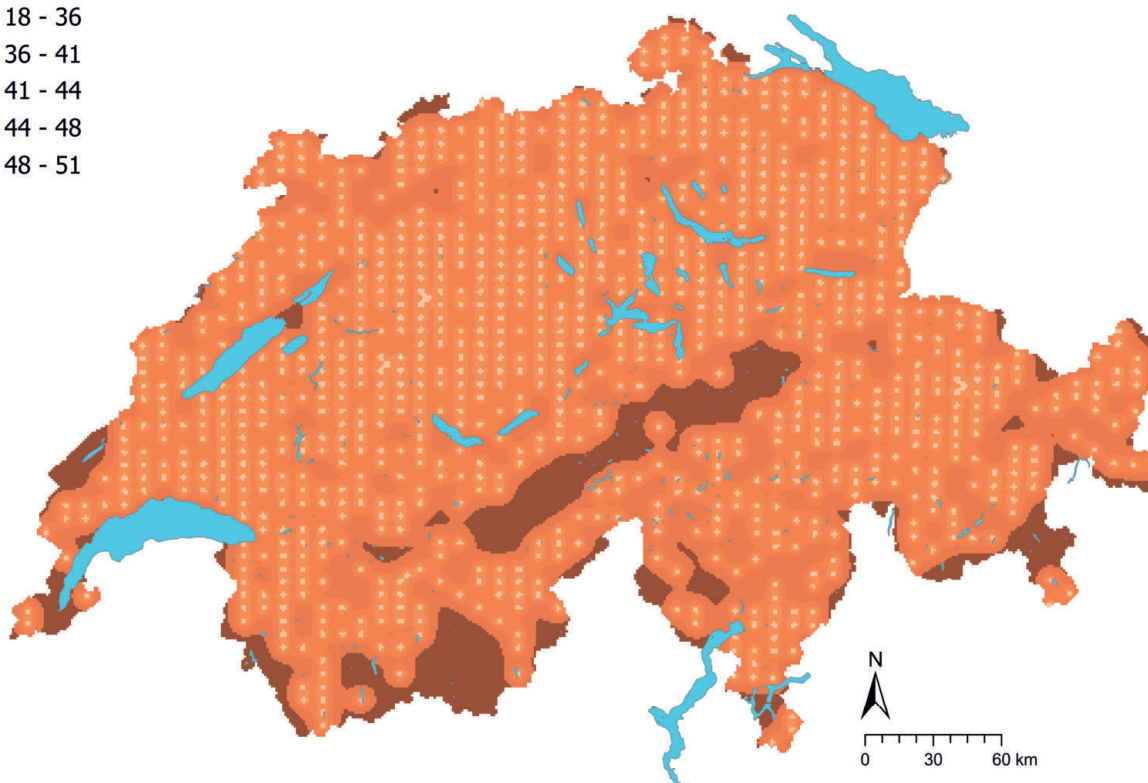
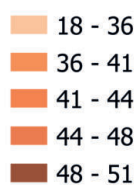


**Figure 53 |** Distribution spatiale des concentrations en molybdène (mg/kg terre fine) mesurées sur les sites MBD, NABO et GEMAS. Lorsqu'il y a plusieurs échantillons simples par site, la médiane est représentée. Pour les valeurs mesurées inférieures à la limite de détection (LD), on utilise 0.5 fois la valeur de la LD. Les classes correspondent aux quantiles 5%-, 10%-, 25%-, 50%-, 75%-, 90%- et 95%. TIF : Tukey Inner Fence, valeur aberrante selon Reimann et al. (2018). LD : limite de détection.

## Mo (mg/kg)



## Mo CV (%)



**Figure 54** | Concentrations en molybdène interpolées (mg/kg de terre fine) des sites MBD, NABO et GEMAS (en haut) et coefficient de variation (%) des concentrations interpolées (en bas). Les concentrations ont été réparties en huit classes selon les quantiles 5%-, 10%-, 25%-, 50%-, 75%-, 90%- et 95%. Les coefficients de variation ont été répartis en cinq classes selon l'algorithme Seuils naturels de Jenks. L'interpolation a été effectuée par krigeage ordinaire (grille de 1 km × 1 km). Pour les classes des valeurs interpolées, la valeur minimale calculée à partir de la limite de détection et la valeur maximale des données ponctuelles (\*) sont indiquées.

## 4.13 Sodium (Na)

Le sodium est un métal alcalin du groupe 1 du tableau périodique des éléments ; il représente 2.1 % de la masse de l'écorce terrestre et il vient au sixième rang par ordre d'importance des éléments (Amelung *et al.*, 2018a ; Amelung *et al.*, 2018b). Parmi les minéraux typiques contenant du sodium, on peut citer l'albite ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ) et la cryolite ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) (Reimann *et al.*, 2014). Le sodium lié sous forme de sel, par exemple la halite ( $\text{NaCl}$ ), la soude ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) et la nitronatrite ( $\text{NaNO}_3$ ), est facilement soluble et s'altère rapidement dans des conditions climatiques humides (Amelung *et al.*, 2018a). En Suisse, l'existence de gisements de halite (sel gemme) est documentée surtout dans le nord de la Suisse et en Valais (mines de sel de Bex situé dans le canton de Vaud à la frontière du Valais) (FGS, 2023b). L'oxyde de sodium ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) est présent dans les plagioclases, les feldspaths alcalins, la muscovite et, dans une part moindre, dans les amphiboles. Les syénites alcalines présentent des concentrations élevées en sodium (jusqu'à 25 000 mg/kg). Par contre, les roches ultramafiques et les calcaires contiennent plutôt peu de sodium (respectivement 1500 mg/kg et 6000 mg/kg) (Reimann *et al.*, 2014). Cela pourrait être une des raisons pour lesquelles des concentrations en sodium relativement basses ont été mesurées sur des sites appartenant au groupe lithologique et pétrographique des calcaires (parfois marnes) (fig. 56).

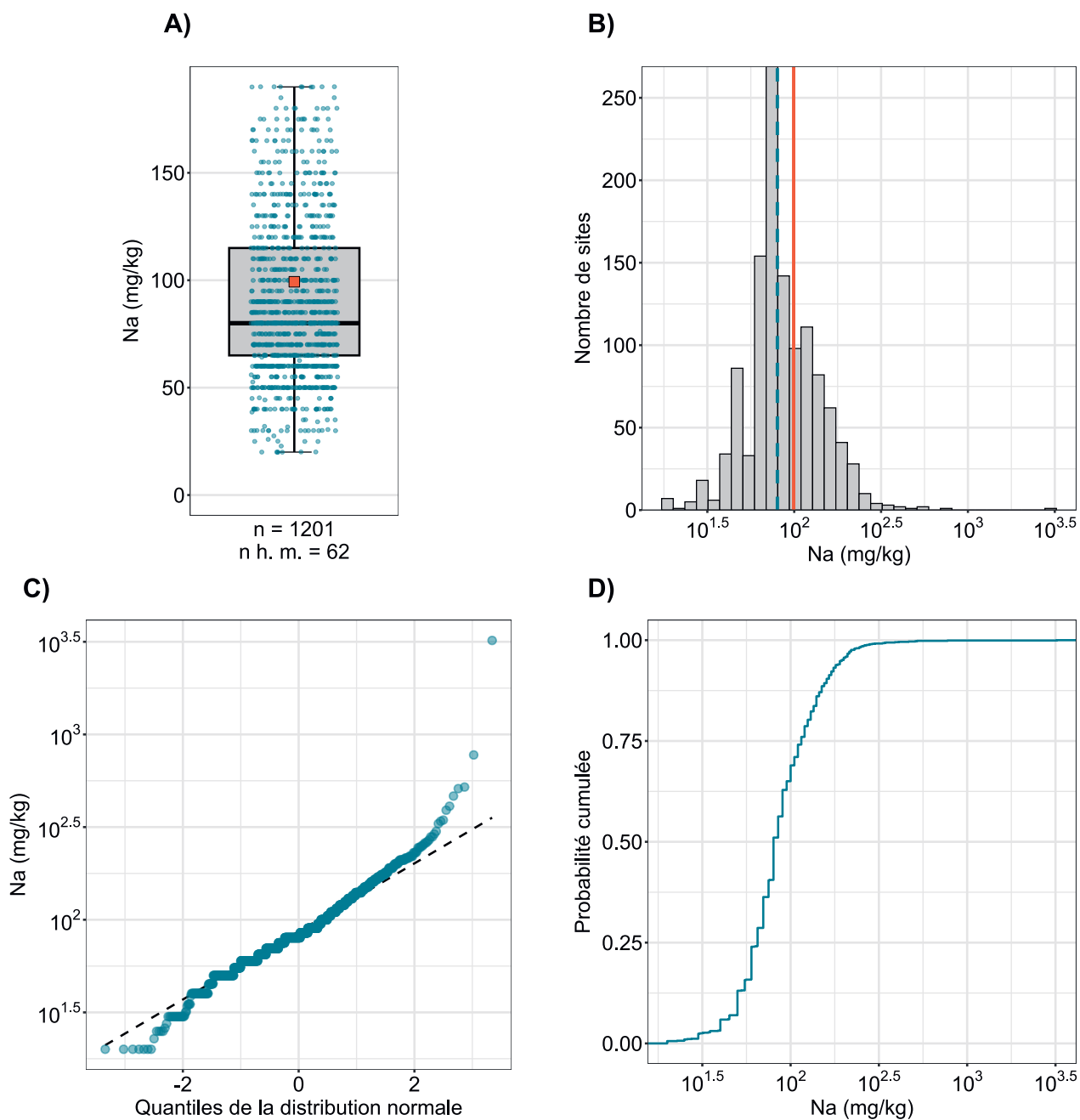
Le sodium est utilisé de diverses manières, entre autres dans l'industrie textile et du papier, la métallurgie et l'industrie chimique. Le plomb a été remplacé par des composés du sodium comme antidétonant dans l'essence (Reimann *et al.*, 2014).

Le sodium étant majoritairement présent sous forme liée dans les feldspaths, il se retrouve principalement dans la fraction silteuse du sol (Amelung *et al.*, 2018b). Le chlorure de sodium ( $\text{NaCl}$ ) aboutit dans le sol par l'irrigation, la fertilisation et l'utilisation du sel d'épandage ; dans des conditions climatiques humides, il est cependant rapidement lessivé, sauf lorsque le cation  $\text{Na}^+$  est lié aux minéraux argileux par échange cationique (Amelung *et al.*, 2018a). Dans les sols arides et semi-arides, le chlorure de sodium, principalement apporté par l'irrigation, peut s'accumuler et perturber la croissance des plantes (Amelung *et al.*, 2018b). Les biodéchets, les eaux d'infiltration des décharges et d'autres eaux usées peuvent aussi être à l'origine d'apports de sodium dans le sol (Reimann *et al.*, 2014).

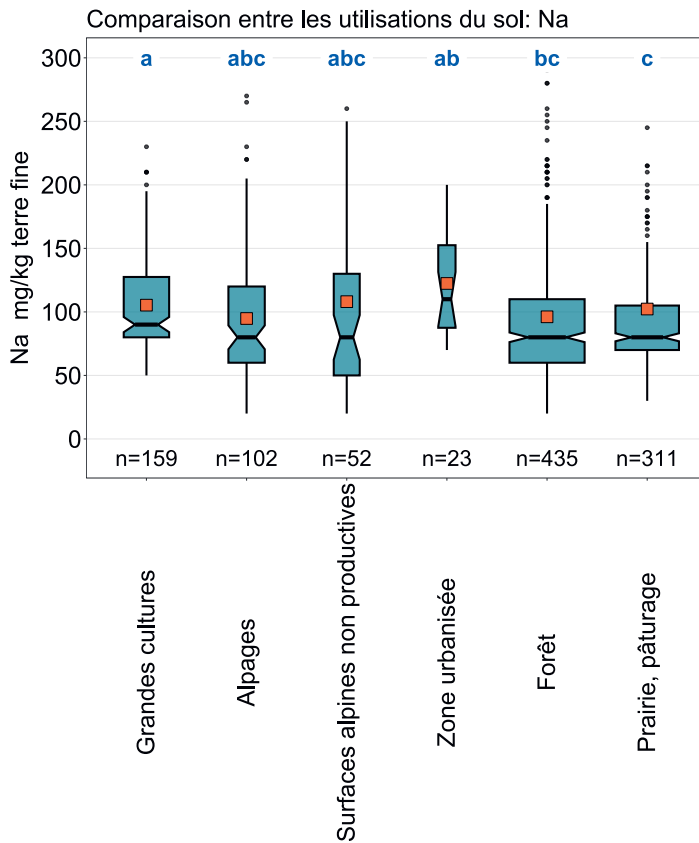
Les lignes bien visibles dans la boîte à moustaches des concentrations en sodium montrent qu'une résolution de 10 mg/kg a été atteinte pour les données de mesure des échantillons de sol des sites MBD, ce qui correspond à la limite de détection (fig. 55). La distribution des concentrations en sodium est pour cette raison fortement échelonnée. La médiane de 80 mg/kg est certes nettement supérieure à celle des sols supérieurs européens (sites de grandes cultures : 48 mg/kg, herbages : 49.5 mg/kg), mais elle est encore aux alentours du quartile de 75 % (Reimann *et al.*, 2014). Des teneurs élevées en sodium ont été mesurées dans les Alpes orientales centrales, en Valais et au sud des Alpes (fig. 57), tandis que dans les Préalpes, les concentrations en sodium mesurées dans les sols supérieurs étaient faibles. On n'a pas non plus observé de concentrations en sodium plus élevées dans la couche supérieure du sol dans le nord-ouest de la Suisse, où de nombreux gisements de halite sont attestés.

Le sodium est un macronutriment pour les animaux, l'être humain et de nombreuses plantes et il remplit des fonctions semblables à celles du potassium. En concentration élevée, l'élément peut, sous forme de sel, produire un stress osmotique chez les plantes et, chez l'être humain, affecter les reins et provoquer de l'hypertension artérielle (Amelung *et al.*, 2018a ; Reimann *et al.*, 2014). La betterave sucrière et l'épinard sont considérés comme des plantes halophiles et contiennent plus de dix fois plus de sodium dans la masse sèche que les plantes halophobes comme le maïs, le blé ou les pommes de terre (Amelung *et al.*, 2018b). La couche supérieure du sol des sites de grandes cultures présente des teneurs en sodium significativement plus élevées que celles mesurées dans les prairies et les pâturages et en forêt (fig. 56). Cette différence entre les sites de grandes cultures et les sites d'herbages n'apparaît pas en comparaison européenne (Reimann *et al.*, 2014).

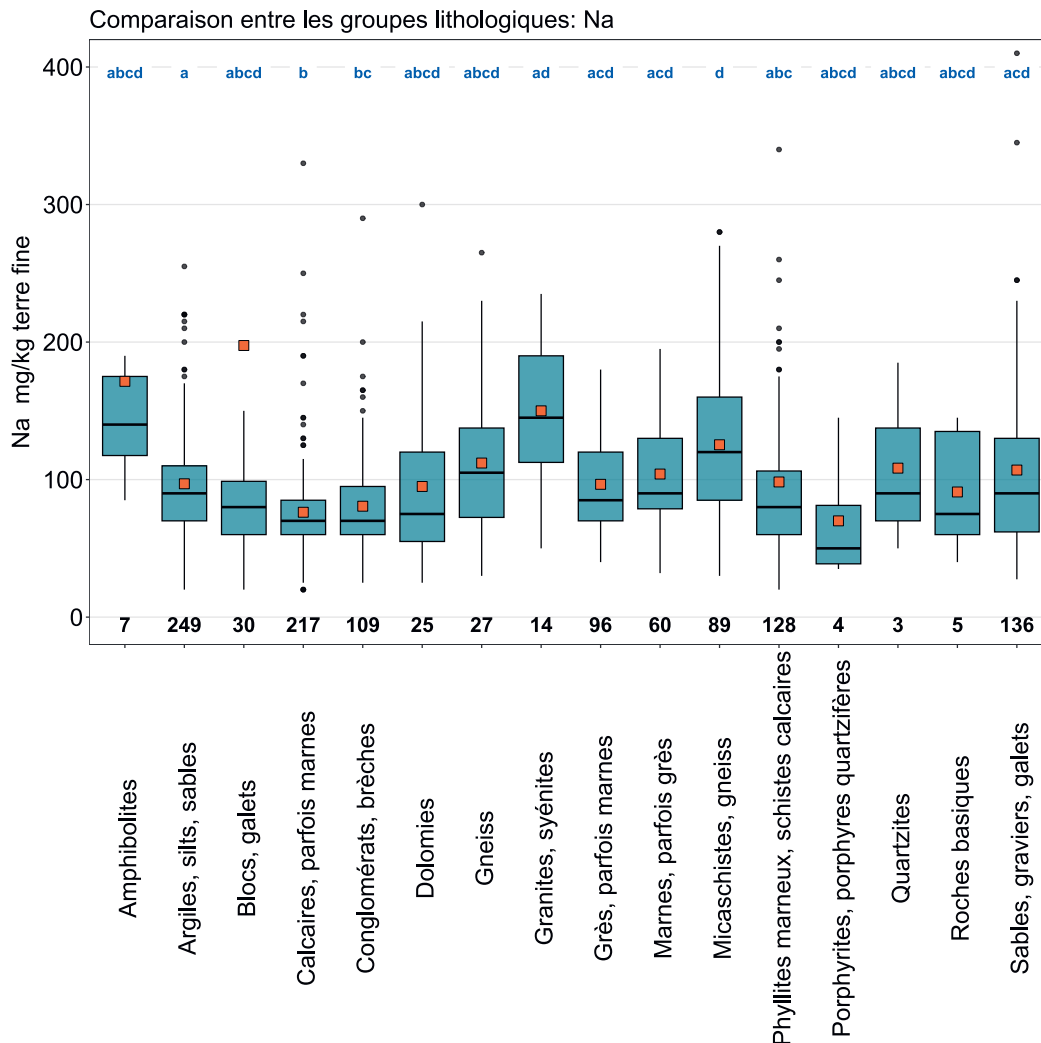
Élément	Symbole	Numéro atomique	Médiane	5 %	95 %
Sodium	Na	11	80 mg/kg	40 mg/kg	195 mg/kg



**Figure 55** | Distribution des concentrations en sodium (mg/kg terre fine). La médiane des échantillons simples a été attribuée comme valeur pour chaque site. Les valeurs mesurées inférieures à la limite de détection n'ont pas été prises en compte. Le jeu de données représenté comprend les sites MBD, NABO et GEMAS. n = nombre total de sites, n h. m. = sites hors moustaches.

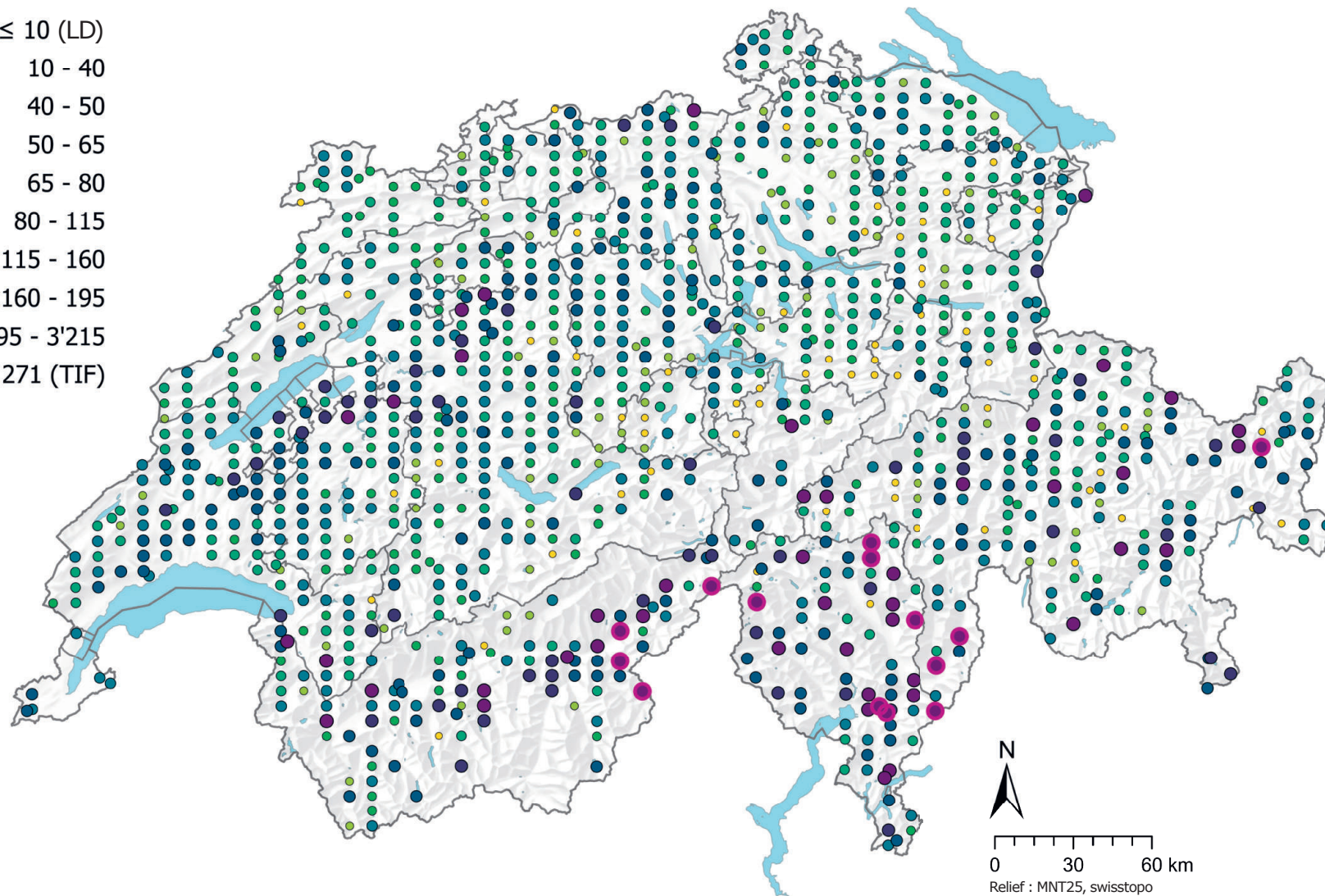


**Figure 56** | Comparaison des concentrations en sodium (mg/kg de terre fine) entre les principales utilisations du sol des sites MBD relevées dans le cadre du programme MBD Z9 (en haut) et entre les groupes lithologiques et pétrographiques de la carte lithologique de la Suisse (1:500 000, swisstopo, en bas). L'analyse se base sur la médiane des échantillons simples par site (jeux de données MBD, NABO et GEMAS). Le nombre de sites par groupe est indiqué sous la boîte. Lettres en bleu : différences significatives entre les groupes ( $p < 0.001$ ) sur la base d'un test de la somme des rangs de Wilcoxon avec un ajustement des valeurs  $p$  selon Benjamini et Hochberg. Toutes les valeurs aberrantes ne sont pas représentées. Carré orange : moyenne des données.

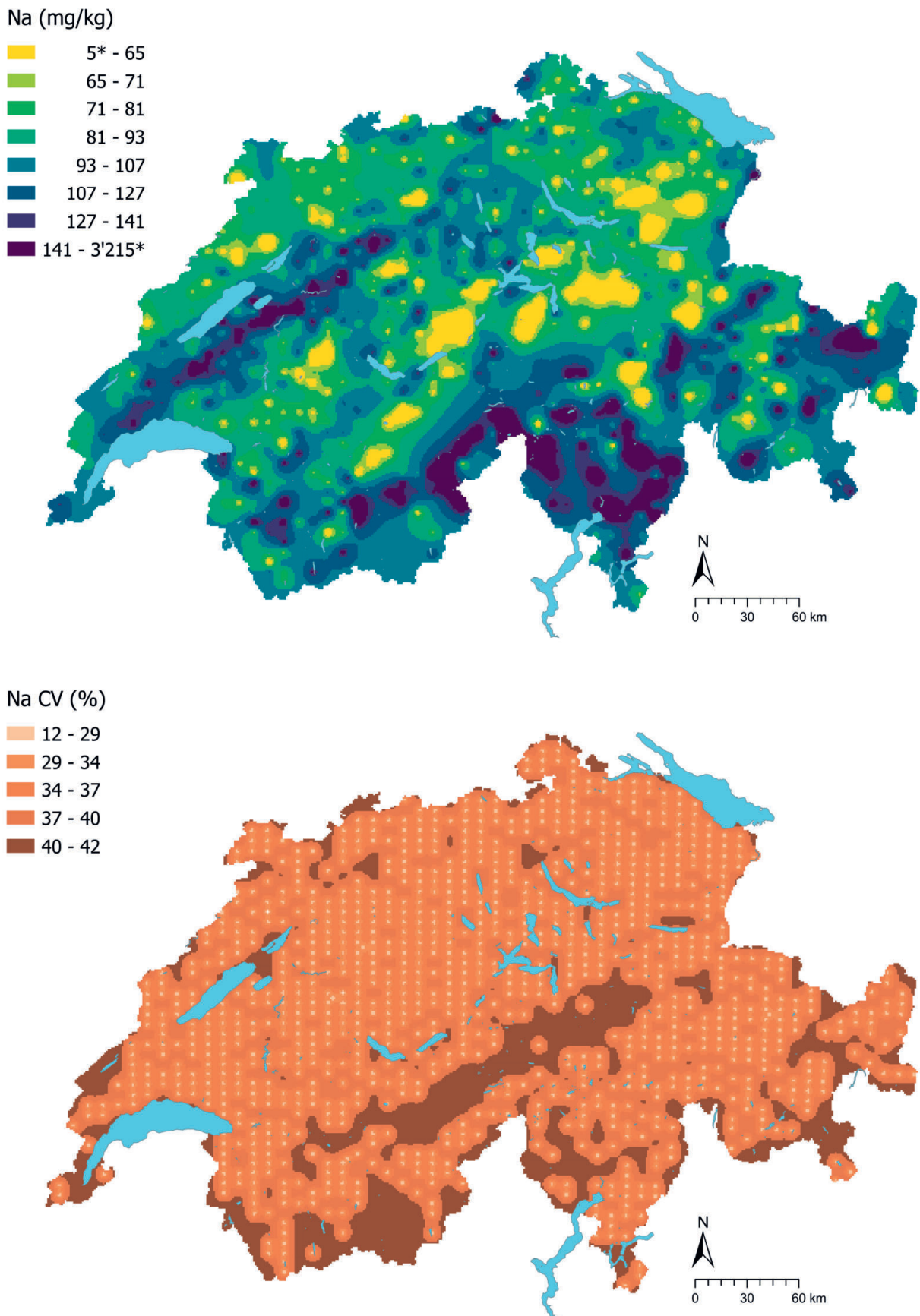


## Na (mg/kg)

- $\leq 10$  (LD)
- 10 - 40
- 40 - 50
- 50 - 65
- 65 - 80
- 80 - 115
- 115 - 160
- 160 - 195
- 195 - 3'215
- $\geq 271$  (TIF)



**Figure 57** | Distribution spatiale des concentrations en sodium (mg/kg terre fine) mesurées sur les sites MBD, NABO et GEMAS. Lorsqu'il y a plusieurs échantillons simples par site, la médiane est représentée. Pour les valeurs mesurées inférieures à la limite de détection (LD), on utilise 0.5 fois la valeur de la LD. Les classes correspondent aux quantiles 5%-, 10%-, 25%-, 50%-, 75%-, 90%- et 95%. TIF : Tukey Inner Fence, valeur aberrante selon Reimann et al. (2018). LD : limite de détection.



**Figure 58** | Concentrations en sodium interpolées (mg/kg de terre fine) des sites MBD, NABO et GEMAS (en haut) et coefficient de variation (%) des concentrations interpolées (en bas). Les concentrations ont été réparties en huit classes selon les quantiles 5%-, 10%-, 25%-, 50%-, 75%-, 90% et 95%. Les coefficients de variation ont été répartis en cinq classes selon l'algorithme Seuils naturels de Jenks. L'interpolation a été effectuée par krigeage ordinaire (grille de 1 km × 1 km). Pour les classes des valeurs interpolées, la valeur minimale calculée à partir de la limite de détection et la valeur maximale des données ponctuelles (\*) sont indiquées.

## 4.14 Nickel (Ni)

Le nickel est un métal du groupe 10 du tableau périodique des éléments. Les minéraux dont le nickel est l'un des éléments principaux sont par exemple la nickéline (NiAs), l'ullmannite (NiSbS) et la kullerudite (NiSe<sub>2</sub>), soit le séléniure de nickel (Reimann *et al.*, 2014). Le nickel peut être lié chimiquement sous différentes formes ; il se retrouve en particulier souvent sous forme d'élément trace dans les silicates ferromagnésiens, par exemple l'olivine, les pyroxènes, la biotite et les amphiboles (Tuchschmid, 1995). La forte accumulation de nickel dans les roches ultrabasiqes et basiques pourrait aussi expliquer les concentrations élevées en nickel mesurées sur les sites appartenant au groupe lithologique et pétrographique des roches basiques (fig. 60). En Suisse, les teneurs en nickel typiques des roches-mères varient entre 9.9 et 47.7 mg/kg (Tuchschmid, 1995). L'élément est géochimiquement très proche du cobalt (Tuchschmid, 1995), ce qui s'exprime dans les corrélations des concentrations mesurées (cf. 6.1), le groupement des deux éléments dans l'analyse factorielle (cf. 6.2) et par une distribution spatiale similaire (fig. 61). Les concentrations mesurées dans le Jura et le Randen ainsi que dans quelques régions grisonnes ont tendance à être plus élevées que dans les Alpes orientales centrales et au sud des Alpes.

Le nickel est principalement utilisé dans l'industrie de l'acier (65 %) et dans les alliages (21 %) (Ma & Hooda, 2010). Les apports de nickel dans le sol proviennent des émissions issues du traitement des métaux, de la combustion du charbon et du mazout ainsi que de l'épandage des boues d'épuration et des engrais minéraux (Gonnelli & Renella, 2013).

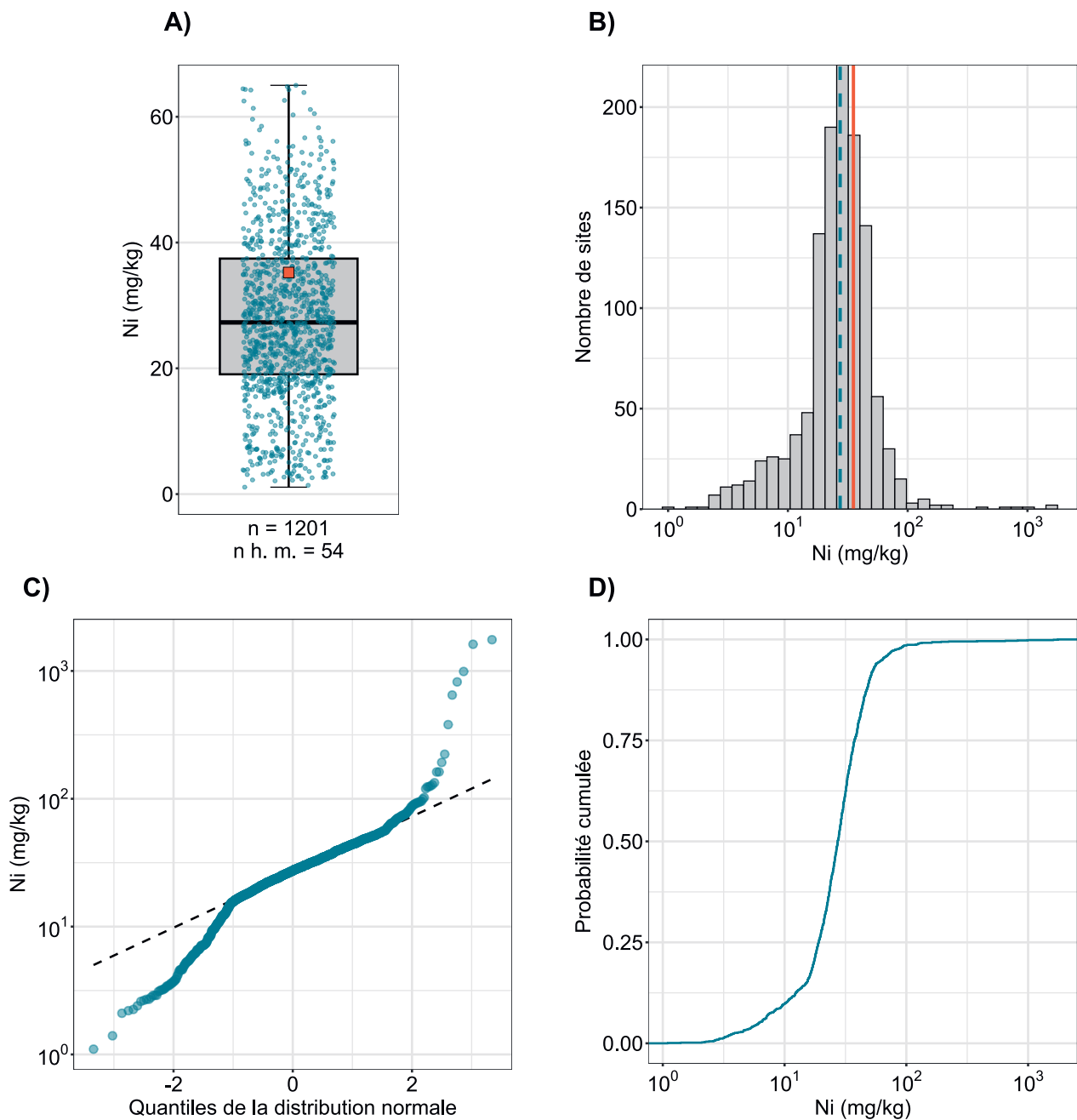
La mobilité du nickel dans le sol dépend du pH, de la capacité d'échange cationique et des conditions d'oxydo-réduction (Ma & Hooda, 2010). Les conditions acides et oxydantes sont celles qui favorisent le plus la mobilité de l'élément (Reimann *et al.*, 2014). Le cation Ni<sup>2+</sup> peut être adsorbé sur les (hydro)oxydes de fer et de manganèse, la matière organique du sol et les minéraux argileux ; l'affinité pour la sorption est cependant plus faible que celle des cations Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> et Zn<sup>2+</sup> (Ma & Hooda, 2010 ; Uren, 1992).

La médiane des concentrations en nickel (27.3 mg/kg ; tab. 2) est située dans la gamme des concentrations typiques dans les sols (40 mg/kg) (Uren, 1992). Comme pour le chrome (cf. 4.6), les concentrations en nickel dans la couche supérieure du sol sont significativement plus élevées sur les sites de grandes cultures et les prairies et pâturages que sur les alpages, les surfaces inutilisées et les sites forestiers (fig. 60). Cette différence entre les sites de grandes cultures et les herbages par rapport aux sites forestiers a aussi été mesurée par Gubler *et al.* (2015) sur les sites NABO. Le nickel et le chrome sont présents sous forme d'impureté dans les engrais minéraux phosphatés ; leur concentration moyenne y est de respectivement 14.8 mg/kg et 89.5 mg/kg (Nziguheba & Smolders, 2008). Comme pour les résultats des mesures du chrome et du cobalt, aucun changement significatif des concentrations en nickel n'a cependant été observé dans le réseau de mesure NABO entre 1985 et 2009 (Gubler *et al.*, 2015). Les auteurs l'imputent au fait que les teneurs de ces trois éléments sont en grande partie déterminées par les conditions géologiques.

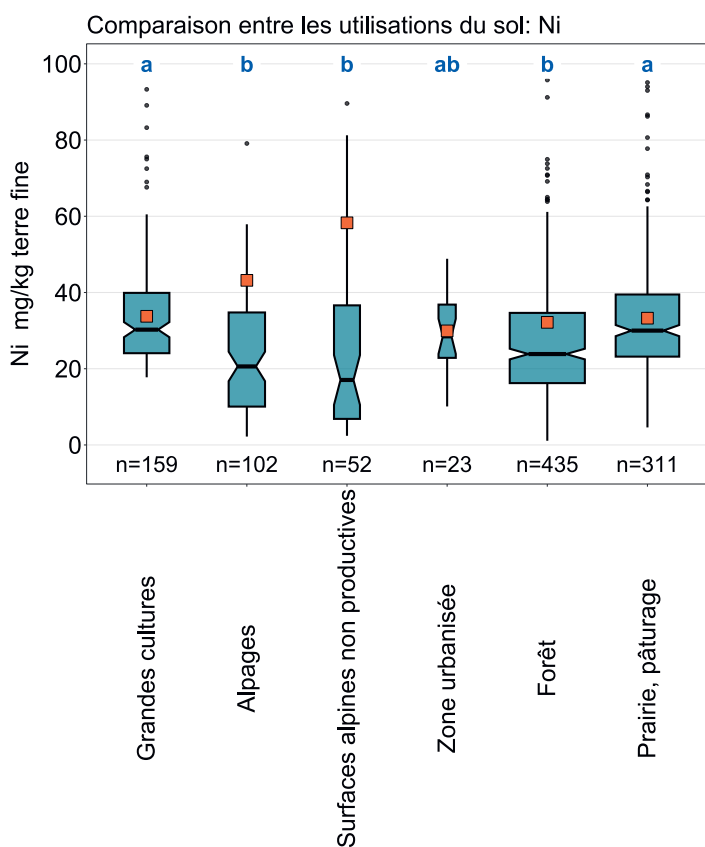
Le nickel est un élément essentiel pour certains organismes vivants, mais il peut avoir un effet hautement toxique selon le type de liaison chimique et le degré d'oxydation (Reimann *et al.*, 2014). La valeur de tolérance pour les teneurs en nickel sur les surfaces agricoles utiles est de 100 mg/kg (Eikmann *et al.*, 1993). Cette valeur est dépassée sur 17 sites. La toxicité du nickel dépend fortement de sa solubilité dans le sol (Ma & Hooda, 2010 ; Rooney *et al.*, 2007). Le plus souvent, seul 0.001 % du nickel dans le sol est sous forme dissoute ; les concentrations en nickel dans la solution du sol peuvent cependant être fortement accrues dans les sols dits serpentiniques (Johnston & Proctor, 1981 ; Ma & Hooda, 2010 ; Uren, 1992).

Élément	Symbole	Numéro atomique	Médiane	5 %	95 %
Nickel	Ni	28	27.3 mg/kg	6.2 mg/kg	63.9 mg/kg

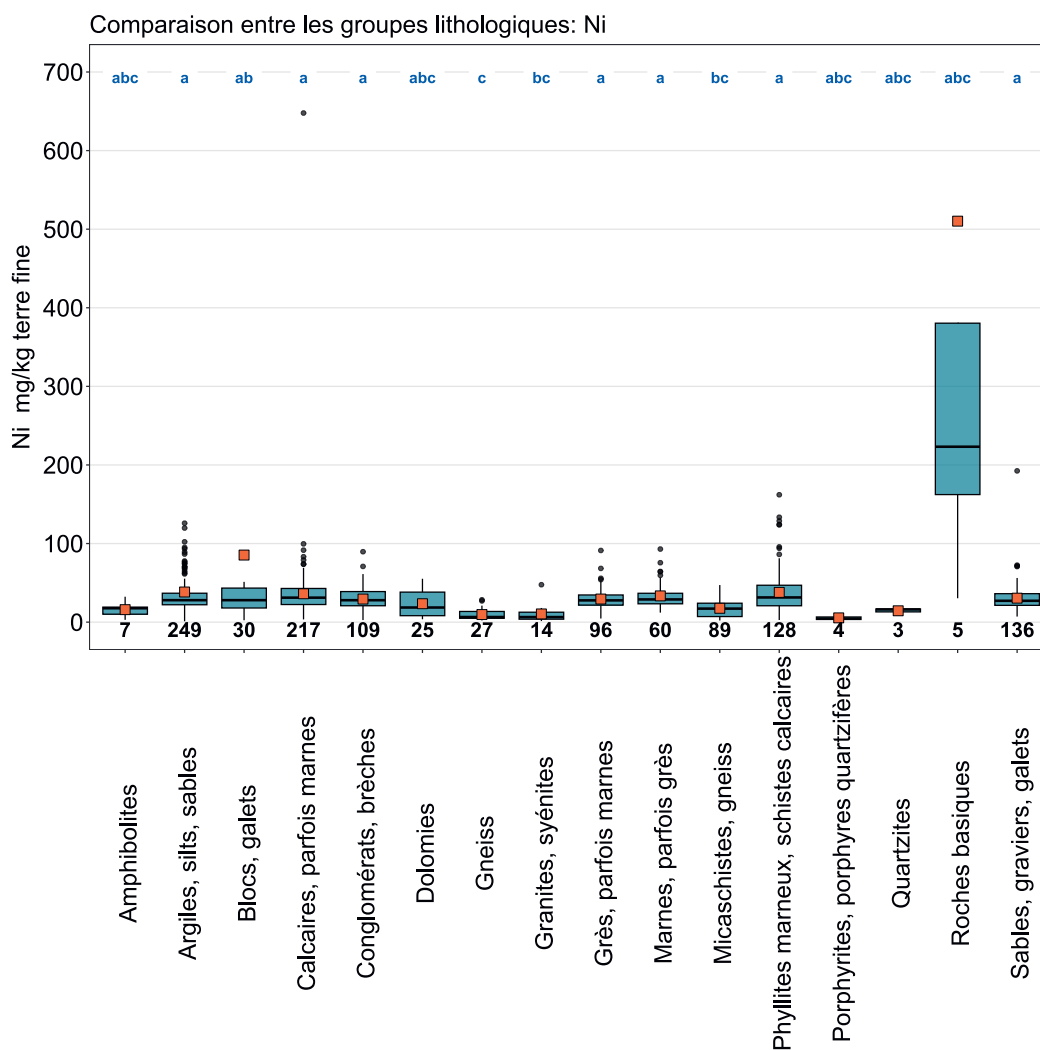




**Figure 59** | Distribution des concentrations en nickel (mg/kg terre fine). La médiane des échantillons simples a été attribuée comme valeur pour chaque site. Le jeu de données représenté comprend les sites MBD, NABO et GEMAS.  $n$  = nombre total de sites,  $n \text{ h. m.}$  = sites hors moustaches.

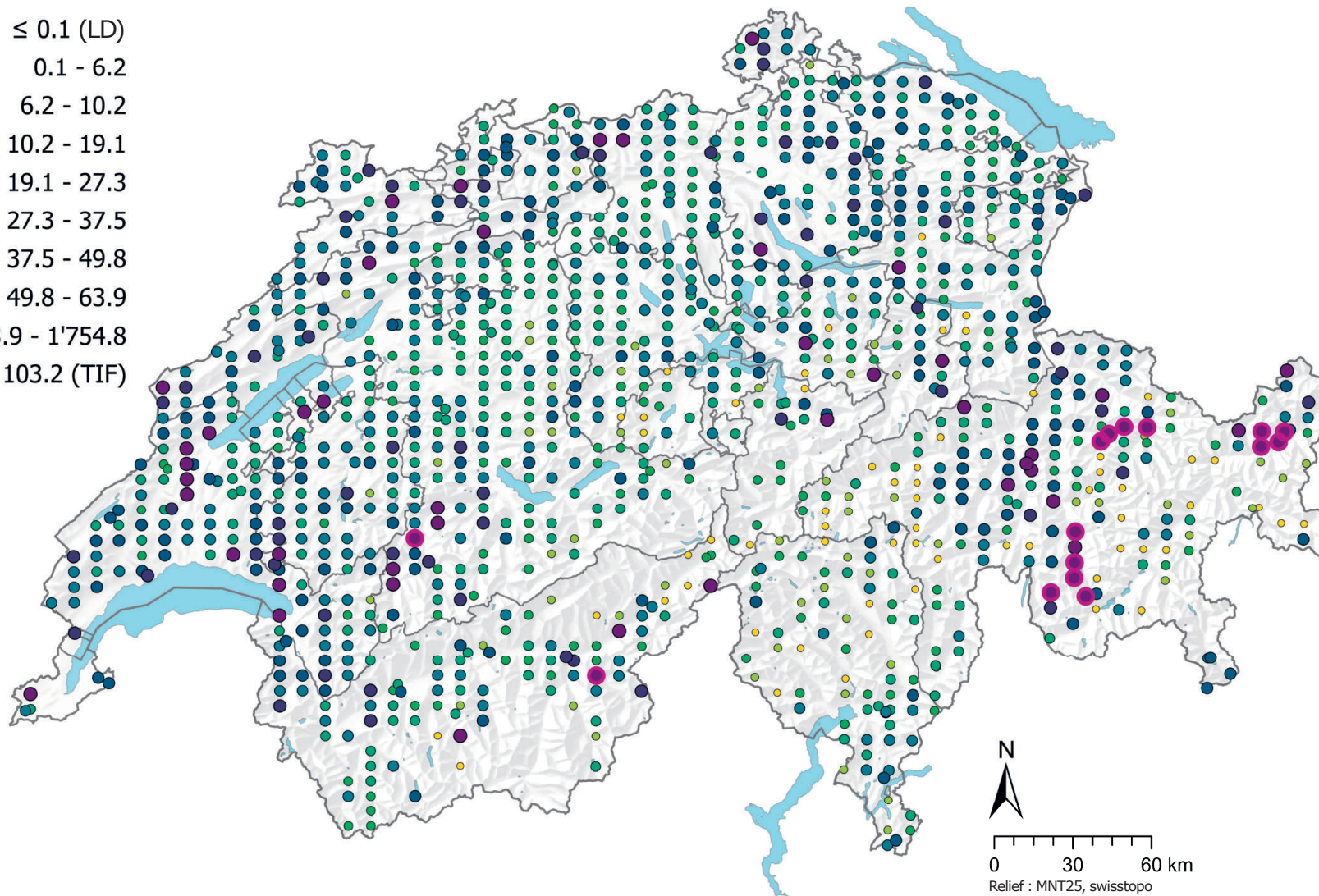


**Figure 60** | Comparaison des concentrations en nickel (mg/kg de terre fine) entre les principales utilisations du sol des sites MBD relevées dans le cadre du programme MBD Z9 (en haut) et entre les groupes lithologiques et pétrographiques de la carte lithologique de la Suisse (1:500 000, swisstopo, en bas). L'analyse se base sur la médiane des échantillons simples par site (jeux de données MBD, NABO et GEMAS). Le nombre de sites par groupe est indiqué sous la boîte. Lettres en bleu : différences significatives entre les groupes ( $p < 0.001$ ) sur la base d'un test de la somme des rangs de Wilcoxon avec un ajustement des valeurs  $p$  selon Benjamini et Hochberg. Toutes les valeurs aberrantes ne sont pas représentées. Carré orange : moyenne des données.



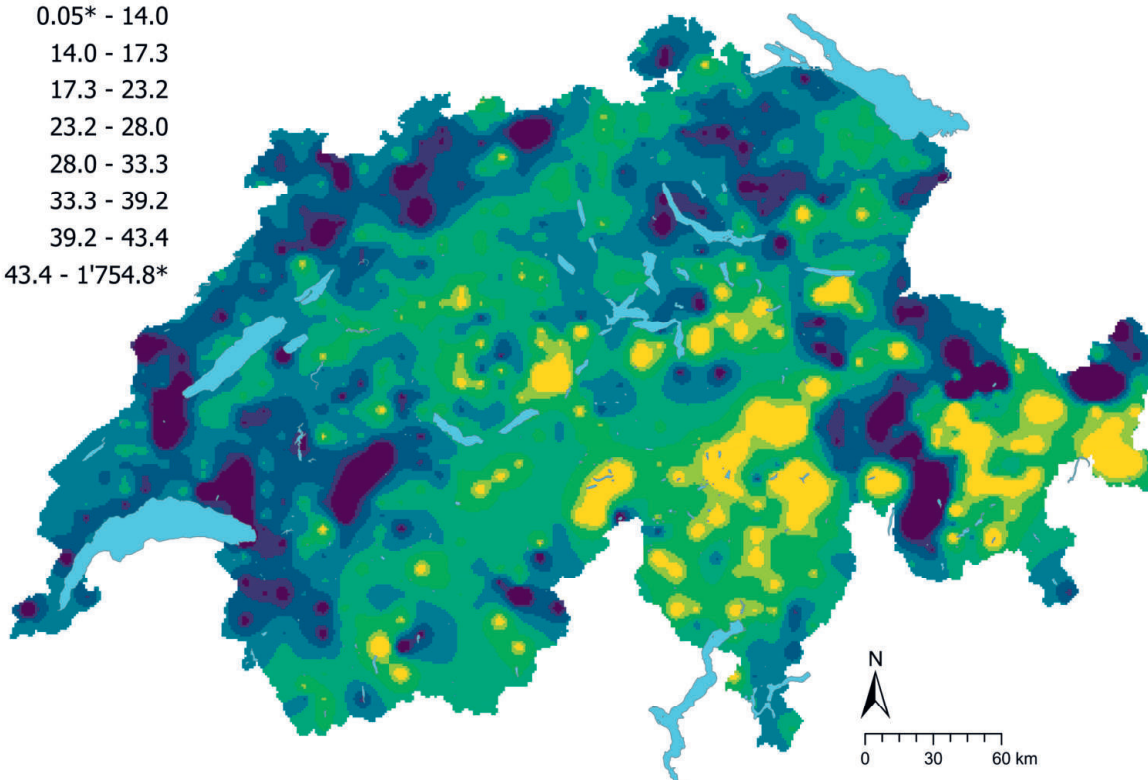
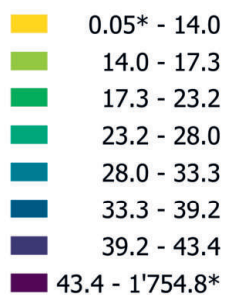
### Ni (mg/kg)

- $\leq 0.1$  (LD)
- 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
- $\geq 103.2$  (TIF)

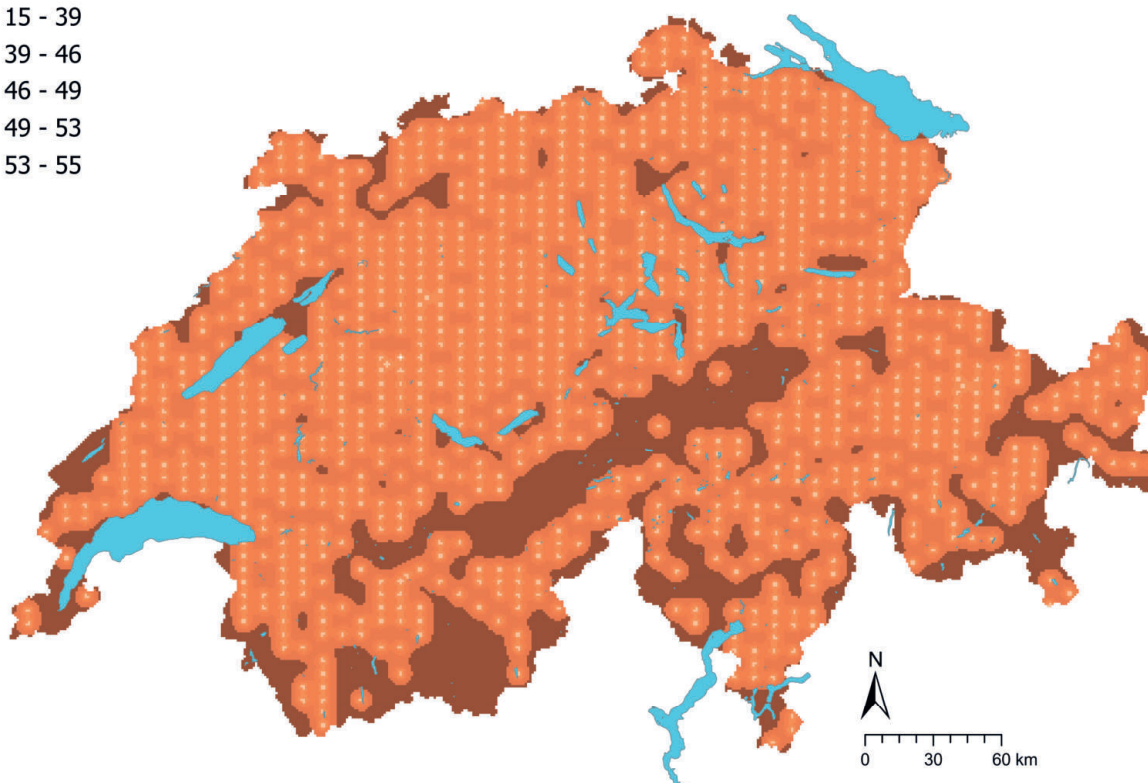
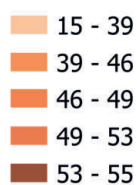


**Figure 61** | Distribution spatiale des concentrations en nickel (mg/kg terre fine) mesurées sur les sites MBD, NABO et GEMAS. Lorsqu'il y a plusieurs échantillons simples par site, la médiane est représentée. Pour les valeurs mesurées inférieures à la limite de détection (LD), on utilise 0.5 fois la valeur de la LD. Les classes correspondent aux quantiles 5%-, 10%-, 25%-, 50%-, 75%-, 90%- et 95%. TIF : Tukey Inner Fence, valeur aberrante selon Reimann et al. (2018). LD : limite de détection.

## Ni (mg/kg)



## Ni CV (%)



**Figure 62** | Concentrations en nickel interpolées (mg/kg de terre fine) des sites MBD, NABO et GEMAS (en haut) et coefficient de variation (%) des concentrations interpolées (en bas). Les concentrations ont été réparties en huit classes selon les quantiles 5%-, 10%-, 25%-, 50%-, 75%-, 90% et 95%. Les coefficients de variation ont été répartis en cinq classes selon l'algorithme Seuils naturels de Jenks. L'interpolation a été effectuée par krigeage ordinaire (grille de 1 km × 1 km). Pour les classes des valeurs interpolées, la valeur minimale calculée à partir de la limite de détection et la valeur maximale des données ponctuelles (\*) sont indiquées.

## 4.15 Mercure (Hg)

Le mercure est un métal volatil du groupe 12 du tableau périodique des éléments. Le principal minéral de mercure est le cinabre (HgS), difficilement soluble, aussi connu sous le nom de vermillon (Clifford *et al.*, 2010). En plus de ce sulfure, le mercure, élément chalcophile, se retrouve en tant qu'élément mineur dans les minerais de cuivre, de zinc, de cadmium et de plomb, mais seulement en faibles quantités dans les oxydes et les silicates. Selon Tuchschnid (1995), les roches qui, en Suisse, présentent des teneurs en mercure élevées (>0.5 mg/kg) sont limitées à un petit nombre de zones montrant des roches argileuses bitumineuses et des gisements de charbon. Les gammes typiques de concentration en mercure dans les roches de Suisse varient entre 0.01 mg/kg (p. ex. roches magmatiques basiques) et 0.5 mg/kg (roches argileuses).

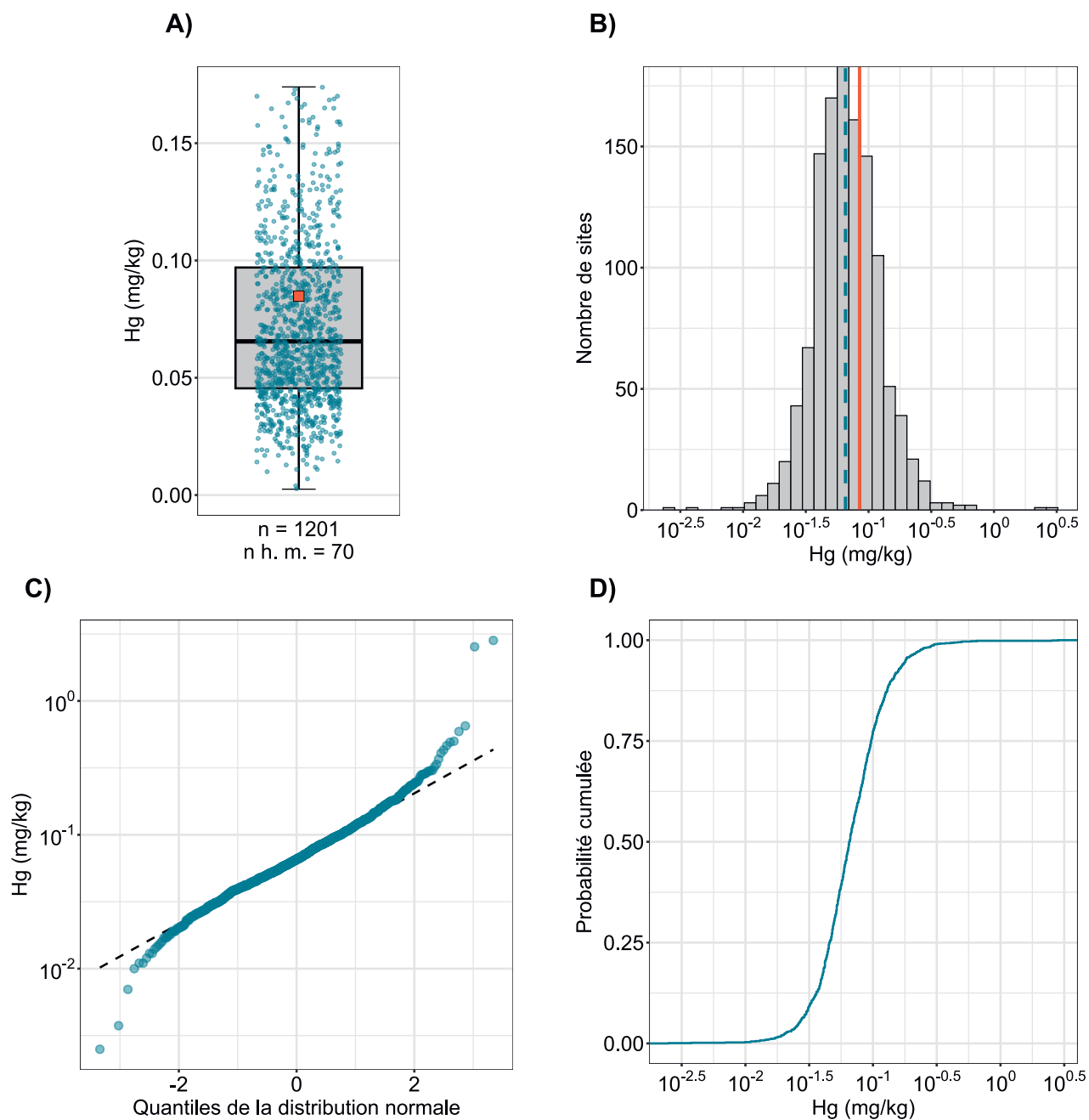
Le mercure est utilisé depuis 3000 ans par l'être humain, entre autres dans l'exploitation minière de l'or, dans les lampes à incandescence, les piles et l'industrie chimique (Reimann *et al.*, 2014). En Europe, les émissions de mercure dans l'atmosphère proviennent principalement des processus de combustion (y c. les combustibles fossiles), de la production de ciment, de la métallurgie et de la fabrication de la soude caustique liquide (Clifford *et al.*, 2010 ; Pacyna *et al.*, 2006). Les dépôts atmosphériques de ces émissions peuvent jouer un rôle important dans l'accumulation de mercure dans les sols et dans ses réémissions (Fitzgerald *et al.*, 2007). Ces dépôts ont cependant nettement diminué en Suisse au cours des dernières années (OFEV, 2018). D'autres apports (historiques) de mercure dans le sol peuvent provenir de l'utilisation de boues d'épuration, de scories et de pesticides (Reimann *et al.*, 2014 ; Suess *et al.*, 2020).

La mobilité du mercure dans le sol dépend fortement du pH, des conditions d'oxydoréduction et de la matière organique du sol (Clifford *et al.*, 2010). Dans des conditions acides, la sorption de Hg<sup>2+</sup> sur la matière organique du sol est le principal mécanisme d'immobilisation du mercure ; lorsque le pH augmente, la sorption sur les minéraux argileux et les oxydes de fer s'accroît (Clifford *et al.*, 2010 ; Gilli *et al.*, 2018). En outre, le mercure peut former des complexes avec le chlorure, précipiter en sulfure de mercure HgS en conditions réductrices ou être présent sous forme organique (Clifford *et al.*, 2010 ; Gilli *et al.*, 2018).

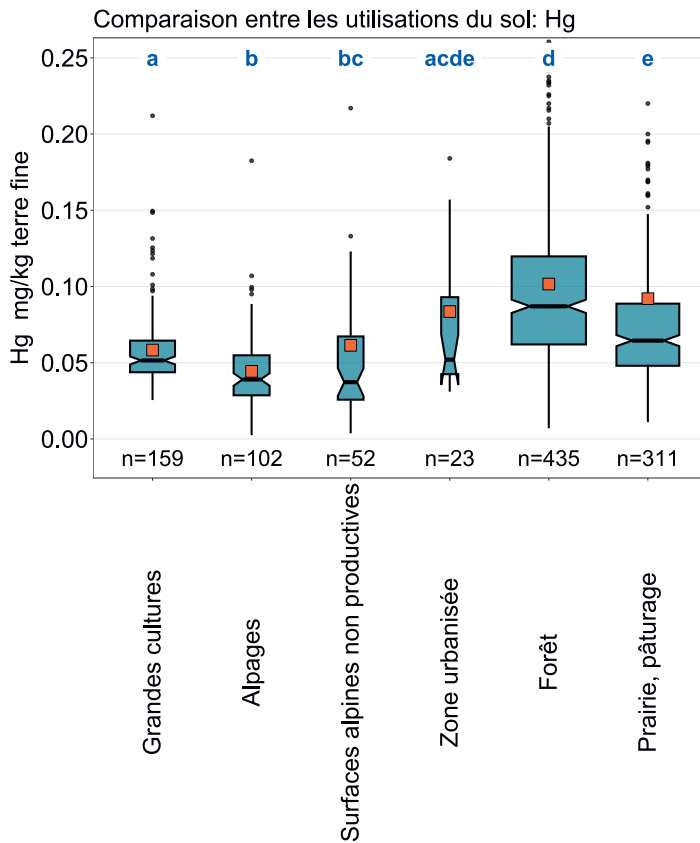
L'approximation par une loi log-normale de la distribution des concentrations en mercure dans la couche supérieure du sol montre deux valeurs aberrantes dans la fourchette des concentrations élevées, avec des teneurs en mercure supérieures à 2 mg/kg (fig. 63). Des teneurs en mercure relativement élevées ont été mesurées surtout dans le Jura oriental et au sud des Alpes, avec des hotspots dans les Préalpes orientales et sur le Plateau (fig. 65). Les concentrations en mercure dans la couche supérieure du sol significativement les plus élevées ont été mesurées sur les sites forestiers (fig. 64). Cela pourrait s'expliquer par une possible accumulation de mercure due à des processus de sorption sur la matière organique du sol, puisque les sites forestiers ont des teneurs en carbone organique plus élevées et un pH plus bas que les autres utilisations du sol (cf. 5.2 et 5.1). En outre, l'accumulation de mercure dans les sols forestiers pourrait être imputable à ce que l'on appelle une «pompe biologique» («*vegetation pump*») (Jiskra *et al.*, 2018) : le mercure présent dans l'atmosphère est absorbé par les arbres puis intégré dans la biomasse avant d'aboutir dans le sol après la chute des feuilles.

Le mercure est un élément non essentiel qui est déjà toxique à petite dose ; le type de liaison chimique joue à cet égard un rôle déterminant, puisque le corps absorbe moins de 0.01 % du mercure élémentaire ingéré, mais près de 95 % de la forme organique méthylmercure (Clifford *et al.*, 2010). Les concentrations totales mesurées dans la couche supérieure des sols de Suisse sont nettement inférieures à la valeur de tolérance de 10 mg/kg pour les surfaces agricoles utiles (Eikmann *et al.*, 1993).

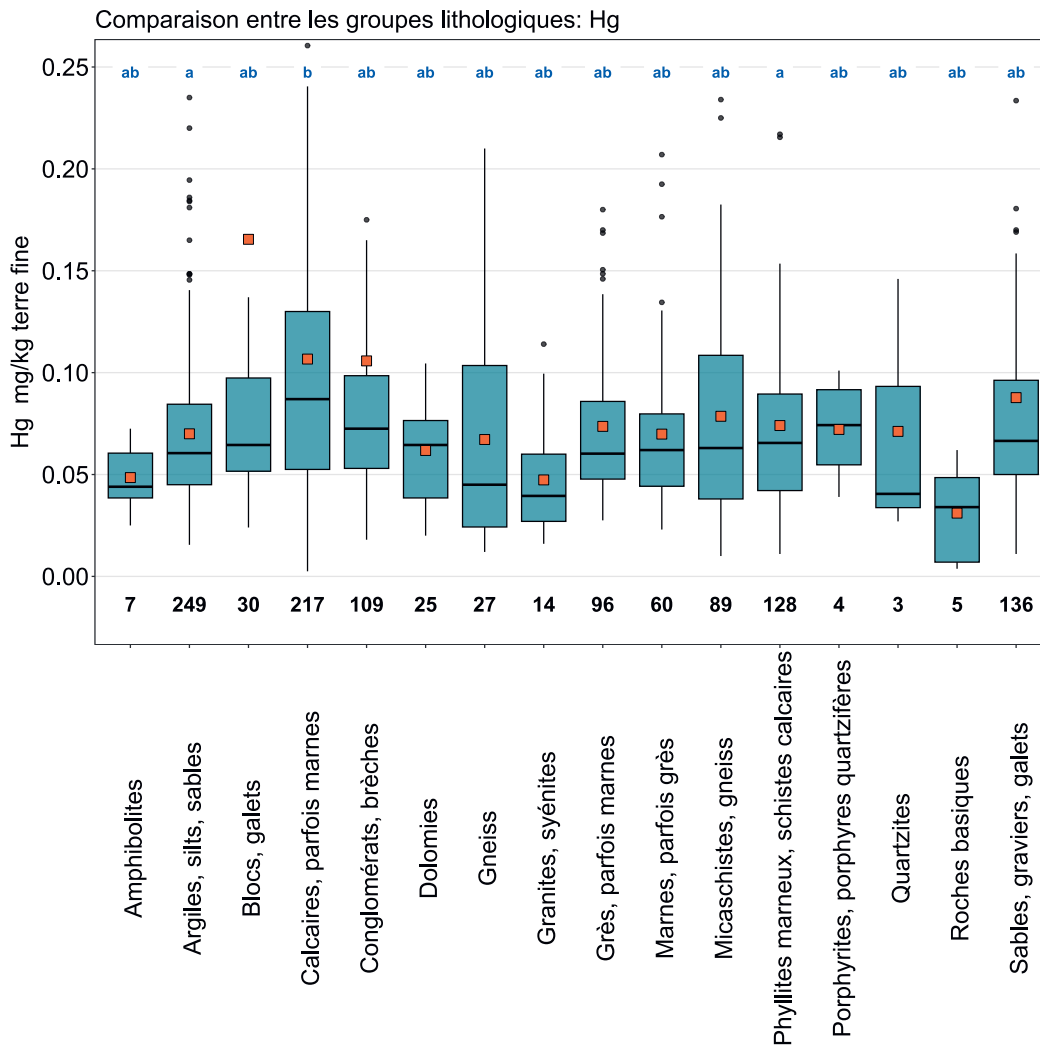
Élément	Symbole	Numéro atomique	Médiane	5 %	95 %
Mercure	Hg	80	0.066 mg/kg	0.027 mg/kg	0.180 mg/kg



**Figure 63** | Distribution des concentrations en mercure (mg/kg terre fine). La médiane des échantillons simples a été attribuée comme valeur pour chaque site. Les valeurs mesurées inférieures à la limite de détection n'ont pas été prises en compte. Le jeu de données représenté comprend les sites MBD, NABO et GEMAS.  $n$  = nombre total de sites,  $n \text{ h. m.}$  = sites hors moustaches.

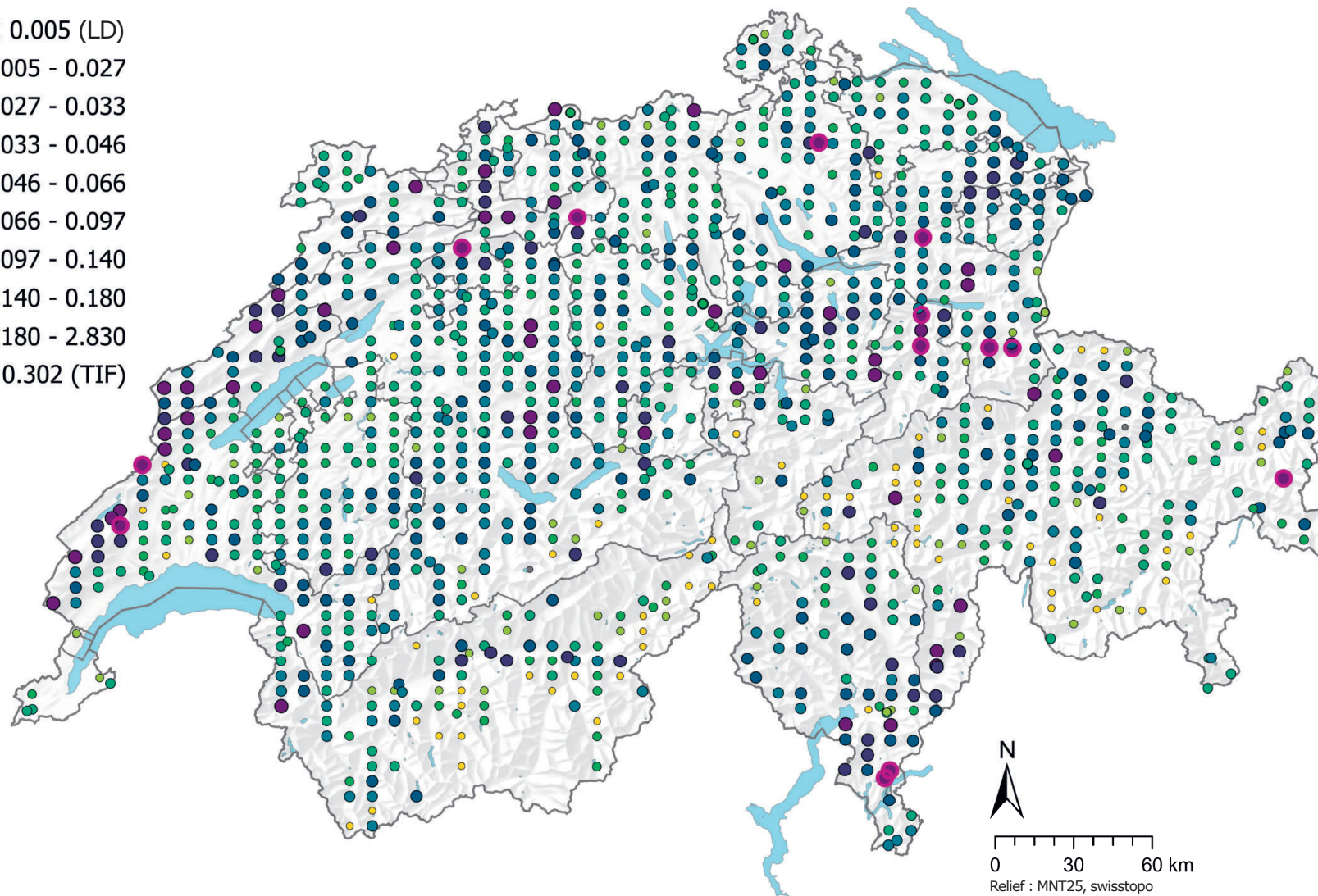


**Figure 64** | Comparaison des concentrations en mercure (mg/kg de terre fine) entre les principales utilisations du sol des sites MBD relevées dans le cadre du programme MBD Z9 (en haut) et entre les groupes lithologiques et pétrographiques de la carte lithologique de la Suisse (1:500 000, swisstopo, en bas). L'analyse se base sur la médiane des échantillons simples par site (jeux de données MBD, NABO et GEMAS). Le nombre de sites par groupe est indiqué sous la boîte. Lettres en bleu : différences significatives entre les groupes ( $p < 0.001$ ) sur la base d'un test de la somme des rangs de Wilcoxon avec un ajustement des valeurs  $p$  selon Benjamini et Hochberg. Toutes les valeurs aberrantes ne sont pas représentées. Carré orange : moyenne des données.



## Hg (mg/kg)

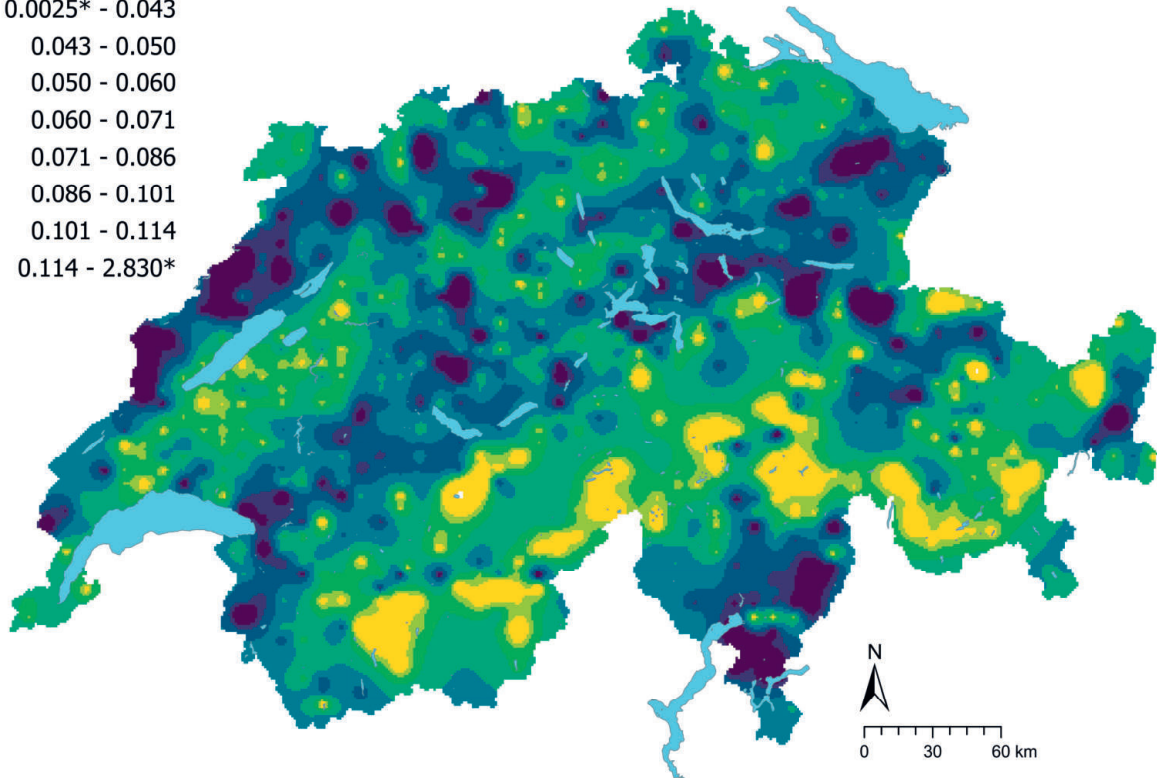
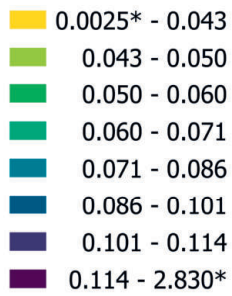
- $\leq 0.005$  (LD)
- 0.005 - 0.027
- 0.027 - 0.033
- 0.033 - 0.046
- 0.046 - 0.066
- 0.066 - 0.097
- 0.097 - 0.140
- 0.140 - 0.180
- 0.180 - 2.830
- $\geq 0.302$  (TIF)



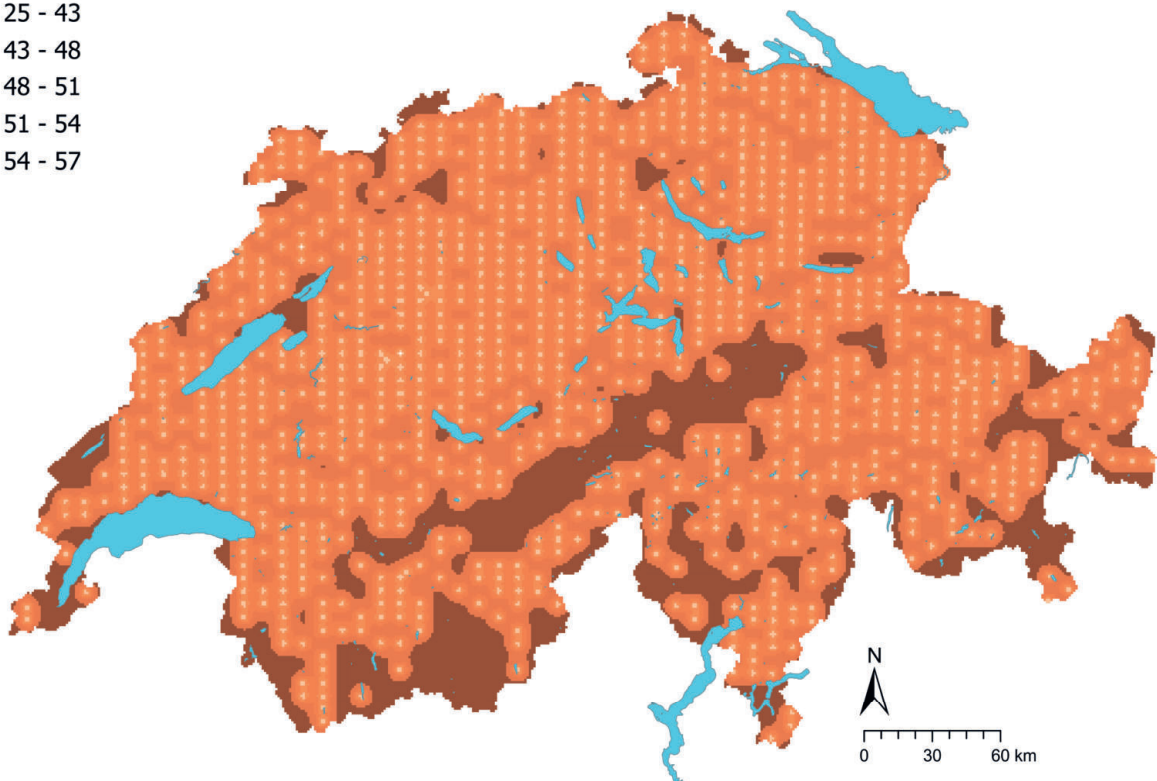
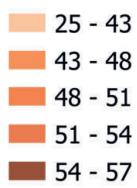
**Figure 65** | Distribution spatiale des concentrations en mercure (mg/kg terre fine) mesurées sur les sites MBD, NABO et GEMAS. Lorsqu'il y a plusieurs échantillons simples par site, la médiane est représentée. Pour les valeurs mesurées inférieures à la limite de détection (LD), on utilise 0.5 fois la valeur de la LD. Les classes correspondent aux quantiles 5%-, 10%-, 25%-, 50%-, 75%-, 90%- et 95%-. TIF : Tukey Inner Fence, valeur aberrante selon Reimann et al. (2018). LD : limite de détection.



## Hg (mg/kg)



## Hg CV (%)



**Figure 66** | Concentrations en mercure interpolées (mg/kg de terre fine) des sites MBD, NABO et GEMAS (en haut) et coefficient de variation (%) des concentrations interpolées (en bas). Les concentrations ont été réparties en huit classes selon les quantiles 5%-, 10%-, 25%-, 50%-, 75%-, 90% et 95%. Les coefficients de variation ont été répartis en cinq classes selon l'algorithme Seuils naturels de Jenks. L'interpolation a été effectuée par krigeage ordinaire (grille de 1 km × 1 km). Pour les classes des valeurs interpolées, la valeur minimale calculée à partir de la limite de détection et la valeur maximale des données ponctuelles (\*) sont indiquées.

## 4.16 Soufre (S)

Le soufre est un métalloïde essentiel du groupe 16 du tableau périodique des éléments. Le soufre est présent dans les minéraux sous forme de sulfate, par exemple dans le gypse ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) et l'anhydrite ( $\text{CaSO}_4$ ), ou sous forme de sulfure, par exemple dans la pyrite ( $\text{FeS}_2$ ) et la galène ( $\text{PbS}$ ) (Reimann *et al.*, 2014). En outre, le soufre peut se trouver dans des silicates comme les feldspaths, les micas, les amphiboles et les pyroxènes ; le schiste noir et le charbon présentent les plus fortes concentrations en soufre en raison de l'association de l'élément avec la matière organique (Reimann *et al.*, 2014).

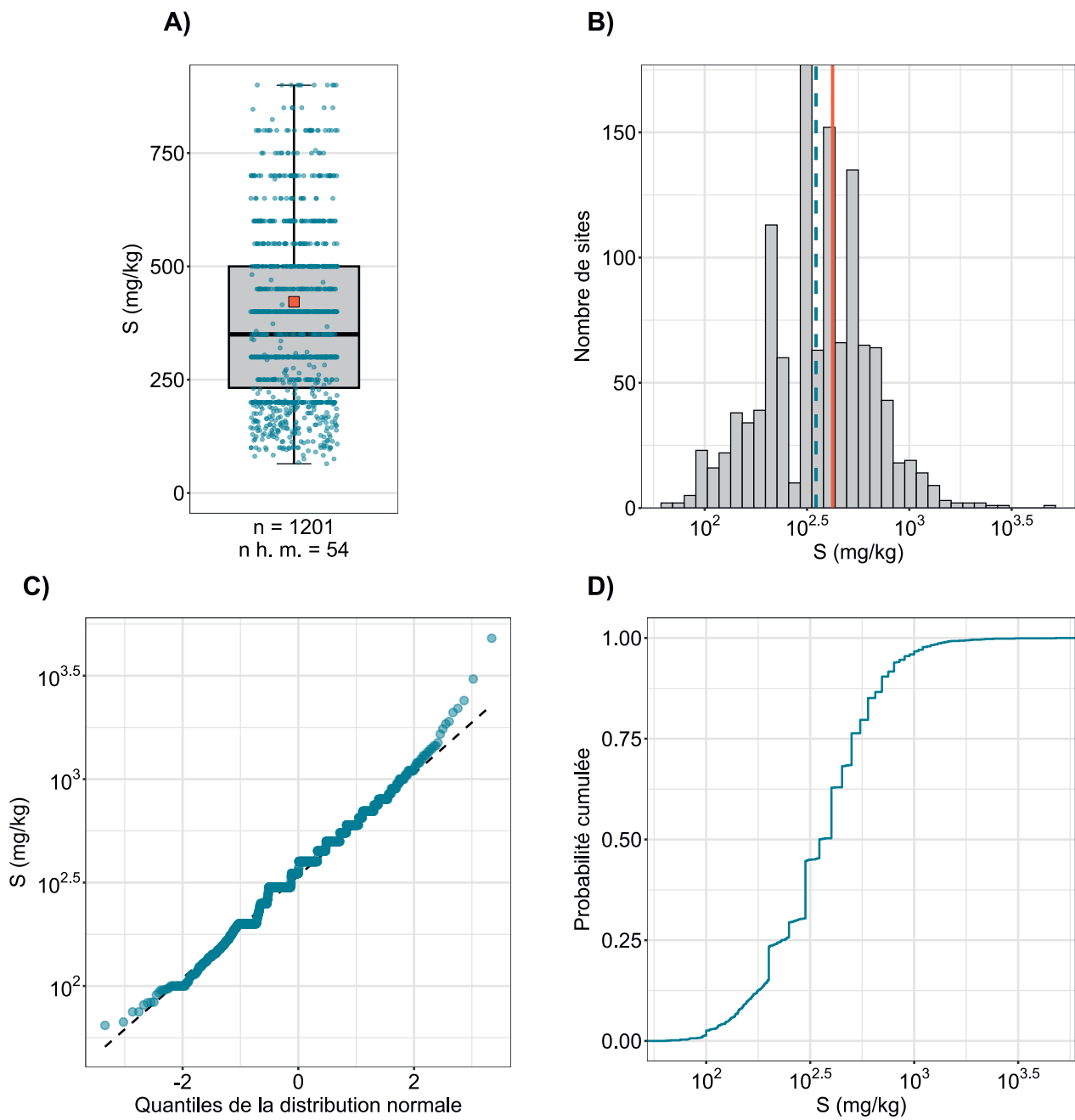
Le soufre est rejeté entre autres lors de la combustion du charbon et du mazout, des processus d'extraction et de traitement du métal, de la fabrication de la cellulose, de la production chimique de l'acide sulfurique, du tannage et de l'utilisation de pesticides contenant du soufre (Brown, 1982 ; Reimann *et al.*, 2014). Avant la mise en place des installations de désulfuration, les émissions de soufre provoquaient des problèmes respiratoires, des pluies acides et une accumulation excessive de soufre dans les sols (Amelung *et al.*, 2018b).

La teneur en soufre dans le sol varie habituellement entre 100 et 1200 mg/kg (Amelung *et al.*, 2018a). Le soufre se retrouve principalement lié sous forme organique dans la couche supérieure du sol (80 à 98 % ; Amelung *et al.*, 2018 ; Eriksen, 2009). C'est aussi ce que montre la corrélation des concentrations en soufre mesurées avec le carbone organique ( $R^2=0.73$ ) et l'azote total ( $R^2=0.86$ ) ainsi que le groupement de ces paramètres dans l'analyse factorielle (cf. 6.1 et 6.2). Le reste du soufre dans le sol se présente sous forme inorganique, principalement des sulfates, ou, en conditions réductrices, des sulfures, qui peuvent précipiter avec le fer pour donner de la pyrite insoluble ou avec des éléments traces comme le cuivre (Brown, 1982 ; Tack, 2010). Les sulfates peuvent être adsorbés sur des constituants du sol, par exemple les (hydro)oxydes de fer et d'aluminium, précipiter avec le carbonate de calcium ou être libérés dans la solution du sol. Environ 1 à 10 % du soufre total dans le sol est présent sous forme de sulfates facilement solubles et donc assimilables par les plantes ; les sols avec une carence en soufre possèdent d'ordinaire moins de 10 mg/kg de sulfates solubles (Brown, 1982).

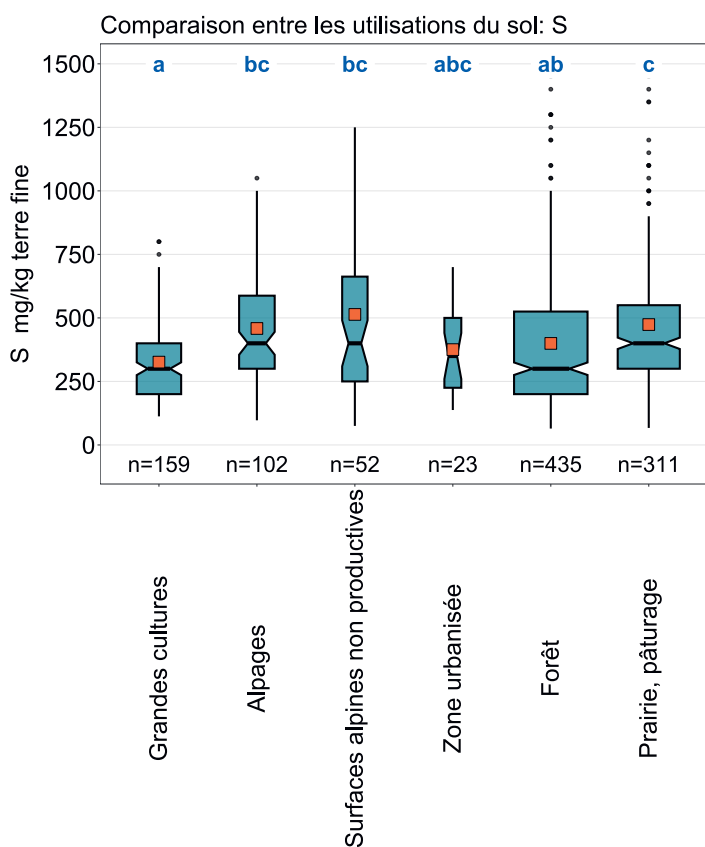
La médiane des concentrations en soufre dans la couche supérieure des sols de Suisse se situe dans une gamme typique pour les sols (350 mg/kg ; tab. 2). En comparaison européenne, les concentrations en soufre mesurées sont légèrement plus élevées, avec une médiane au-dessus du quartile de 75 % des sites de grandes cultures (322 mg/kg) (Reimann *et al.*, 2014). Les sites qui présentent les plus faibles teneurs en soufre se trouvent principalement dans des zones du Plateau qui jouent un rôle important pour la production agricole (fig. 69). Les concentrations en soufre mesurées sur les terres assolées sont aussi significativement plus basses que dans les prairies et les pâturages et dans les alpages (fig. 68). Cette différence entre les sites d'herbages et les sites de grandes cultures a aussi été constatée dans l'Atlas géochimique de l'Europe (médiane de respectivement 295 mg/kg et 207 mg/kg) (Reimann *et al.*, 2014). Comme le soufre est fortement associé avec la matière organique du sol, la principale raison de cette différence entre les sites de grandes cultures et les prairies et pâturages tient probablement à la plus faible teneur en carbone organique des sites de grandes cultures (cf. 5.2) (Bhupinderpal *et al.*, 2004).

Le soufre est un macronutriment important. Les plantes qui présentent une carence en soufre résistent moins bien aux maladies cryptogamiques (Amelung *et al.*, 2018b). Certains composés sulfurés peuvent toutefois avoir un effet toxique sur les plantes et les animaux, soit directement soit par la formation d'acide sulfurique (Brown, 1982). Au vu des résultats et de la nette diminution des émissions de dioxyde de soufre au cours des dernières décennies en Suisse (OFEV, 2022), il est probable que la carence en soufre dans la couche supérieure des sols de Suisse représente un problème plus important que sa potentielle toxicité, comme c'est le cas dans le monde entier (Eriksen, 2009).

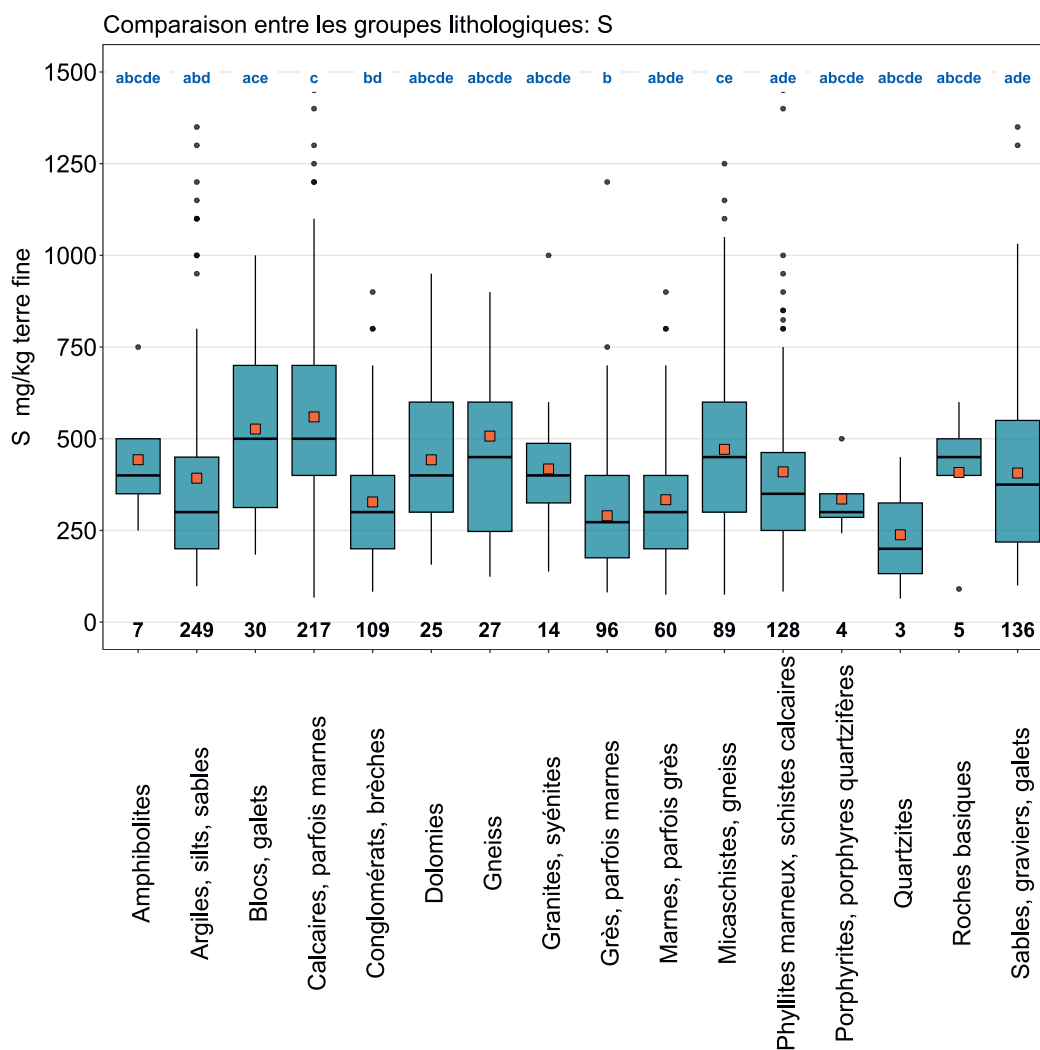
Élément	Symbole	Numéro atomique	Médiane	5 %	95 %
Soufre	S	16	350 mg/kg	129 mg/kg	900 mg/kg



**Figure 67 |** Distribution des concentrations en soufre (mg/kg terre fine). La médiane des échantillons simples a été attribuée comme valeur pour chaque site. Le jeu de données représenté comprend les sites MBD, NABO et GEMAS. n = nombre total de sites, n h. m. = sites hors moustaches.

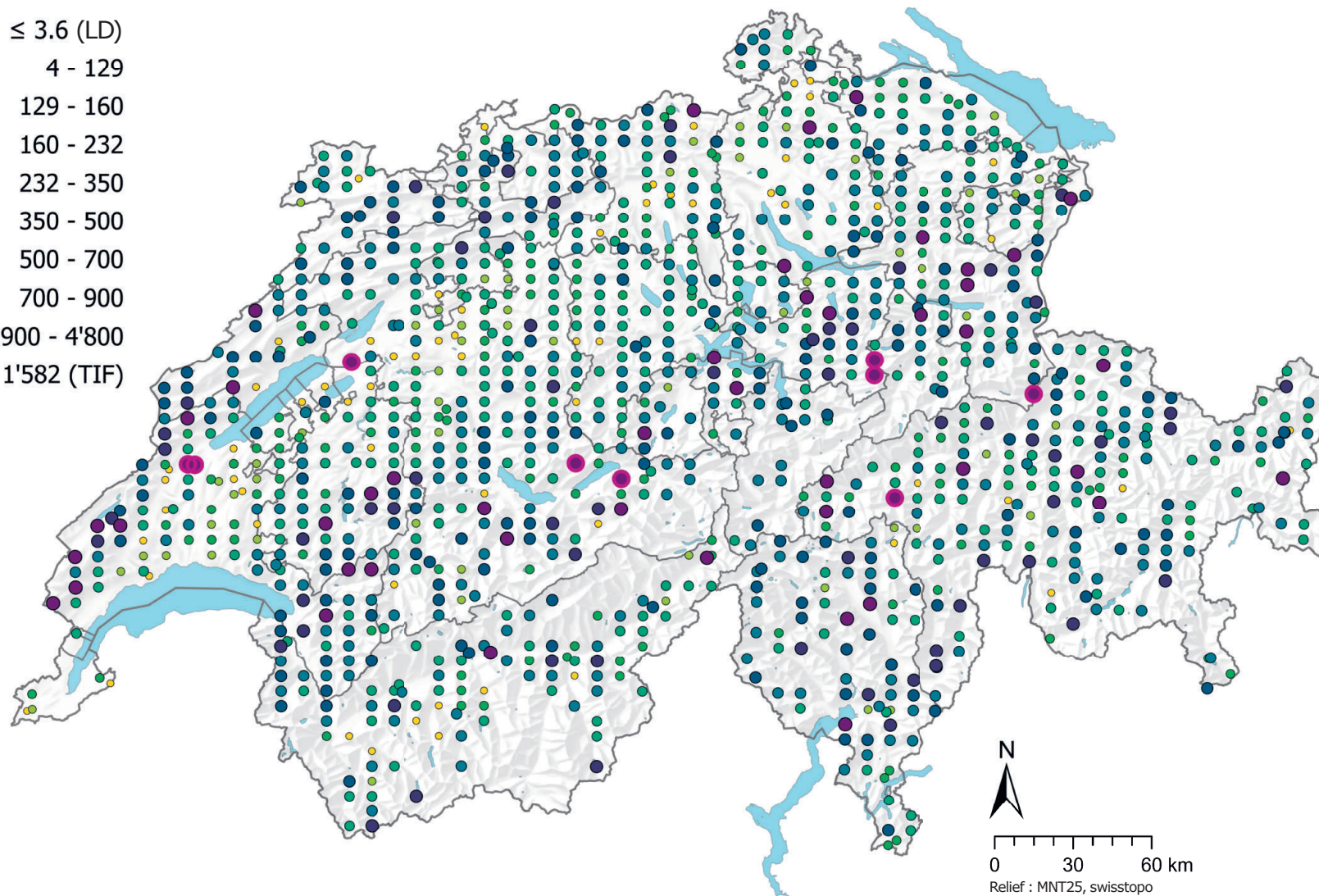


**Figure 68** | Comparaison des concentrations en soufre (mg/kg de terre fine) entre les principales utilisations du sol des sites MBD relevées dans le cadre du programme MBD Z9 (en haut) et entre les groupes lithologiques et pétrographiques de la carte lithologique de la Suisse (1:500 000, swisstopo, en bas). L'analyse se base sur la médiane des échantillons simples par site (jeux de données MBD, NABO et GEMAS). Le nombre de sites par groupe est indiqué sous la boîte. Lettres en bleu : différences significatives entre les groupes ( $p < 0.001$ ) sur la base d'un test de la somme des rangs de Wilcoxon avec un ajustement des valeurs p selon Benjamini et Hochberg. Toutes les valeurs aberrantes ne sont pas représentées. Carré orange : moyenne des données.



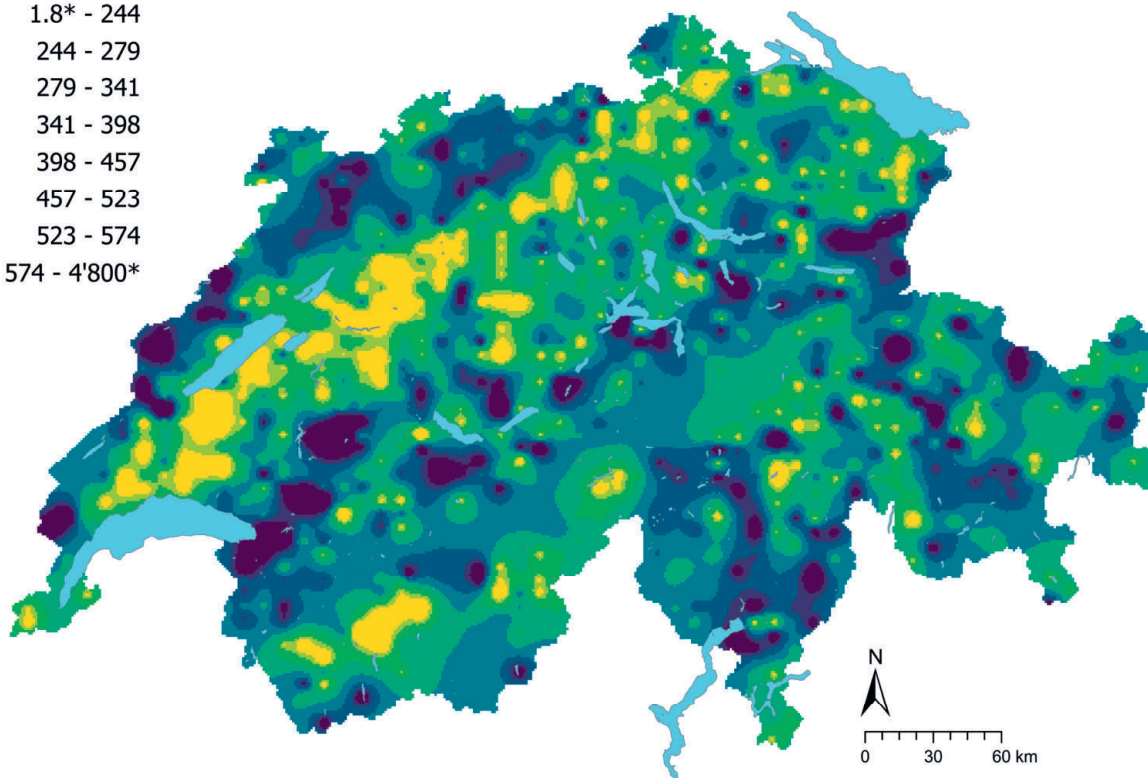
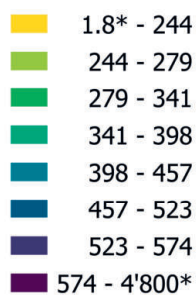
### S (mg/kg)

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

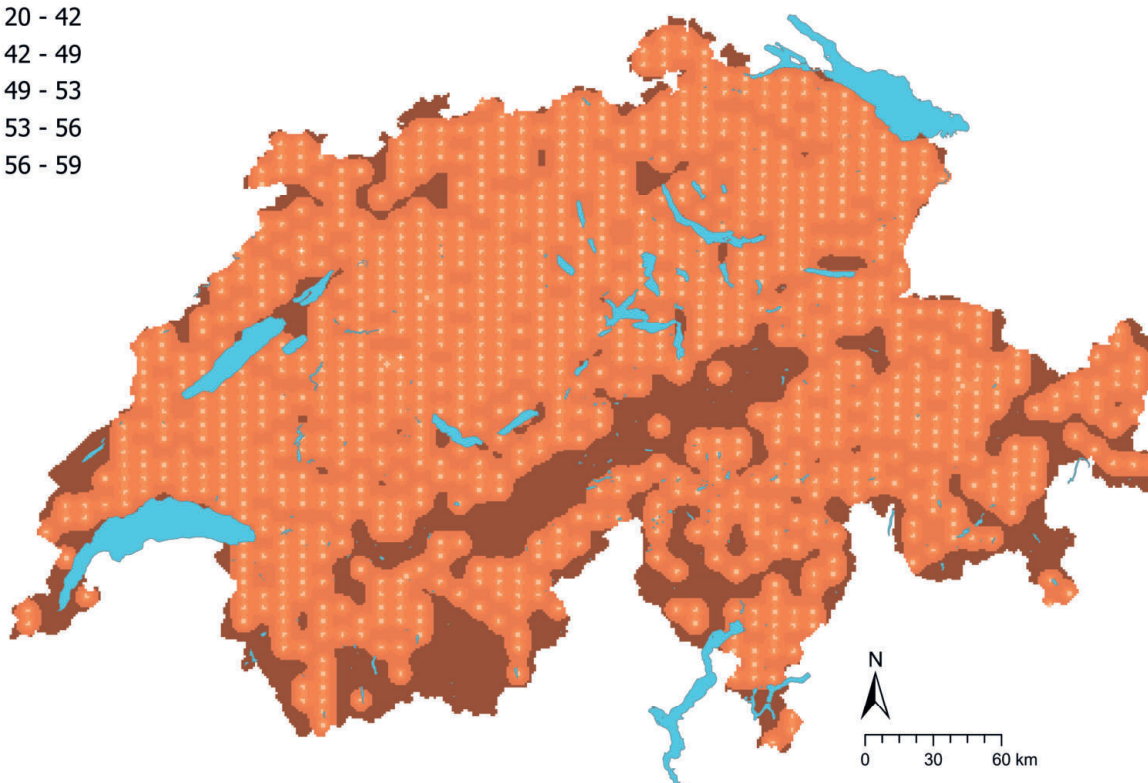
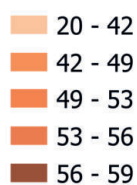


**Figure 69** | Distribution spatiale des concentrations en soufre (mg/kg terre fine) mesurées sur les sites MBD, NABO et GEMAS. Lorsqu'il y a plusieurs échantillons simples par site, la médiane est représentée. Pour les valeurs mesurées inférieures à la limite de détection (LD), on utilise 0.5 fois la valeur de la LD. Les classes correspondent aux quantiles 5%-, 10%-, 25%-, 50%-, 75%-, 90%- et 95%. TIF : Tukey Inner Fence, valeur aberrante selon Reimann et al. (2018). LD : limite de détection.

## S (mg/kg)



## S CV (%)



**Figure 70** | Concentrations en soufre interpolées (mg/kg de terre fine) des sites MBD, NABO et GEMAS (en haut) et coefficient de variation (%) des concentrations interpolées (en bas). Les concentrations ont été réparties en huit classes selon les quantiles 5%-, 10%-, 25%-, 50%-, 75%-, 90% et 95%. Les coefficients de variation ont été répartis en cinq classes selon l'algorithme Seuils naturels de Jenks. L'interpolation a été effectuée par krigeage ordinaire (grille de 1 km × 1 km). Pour les classes des valeurs interpolées, la valeur minimale calculée à partir de la limite de détection et la valeur maximale des données ponctuelles (\*) sont indiquées.

## 4.17 Thallium (Tl)

Le thallium est un métal non essentiel du groupe 13 du tableau périodique des éléments (Fluck & Heumann, 2017). La lorandite (TlAsS<sub>2</sub>), minéral de thallium, est souvent associée à la sphalérite (ZnS) et à la galène (PbS) (Evans & Barabash, 2010). Le thallium se trouve en outre dans les silicates riches en potassium ainsi que dans divers sulfures et sulfates (Tuchschnid, 1995). En Suisse, des gisements de lorandite sont attestés dans la vallée du Binntal, en Valais, où elle est présente dans les dolomies triasiques minéralisées (Graeser, 1967). Les valeurs élevées en thallium dans les sols du canton de Bâle-Campagne sont probablement dues par endroits à la présence de dolomie à trigonodus (Pfirter, 2020). Les sites qui font partie du groupe des dolomies contiennent effectivement plus de thallium que les sites des autres groupes, même si la différence n'est pas significative (fig. 72). Les calcaires présentent en revanche des concentrations significativement plus élevées. Les teneurs typiques en thallium dans les roches-mères sont comprises entre 0.17 et 0.82 mg/kg ; à noter que l'on peut trouver des concentrations en thallium particulièrement élevées dans les roches magmatiques et métamorphiques granitiques, les métapélites, les roches argileuses des flyschs et les schistes lustrés dans les Alpes ainsi que dans les roches argileuses de la molasse et les limons glaciaires du Plateau (Tuchschnid, 1995).

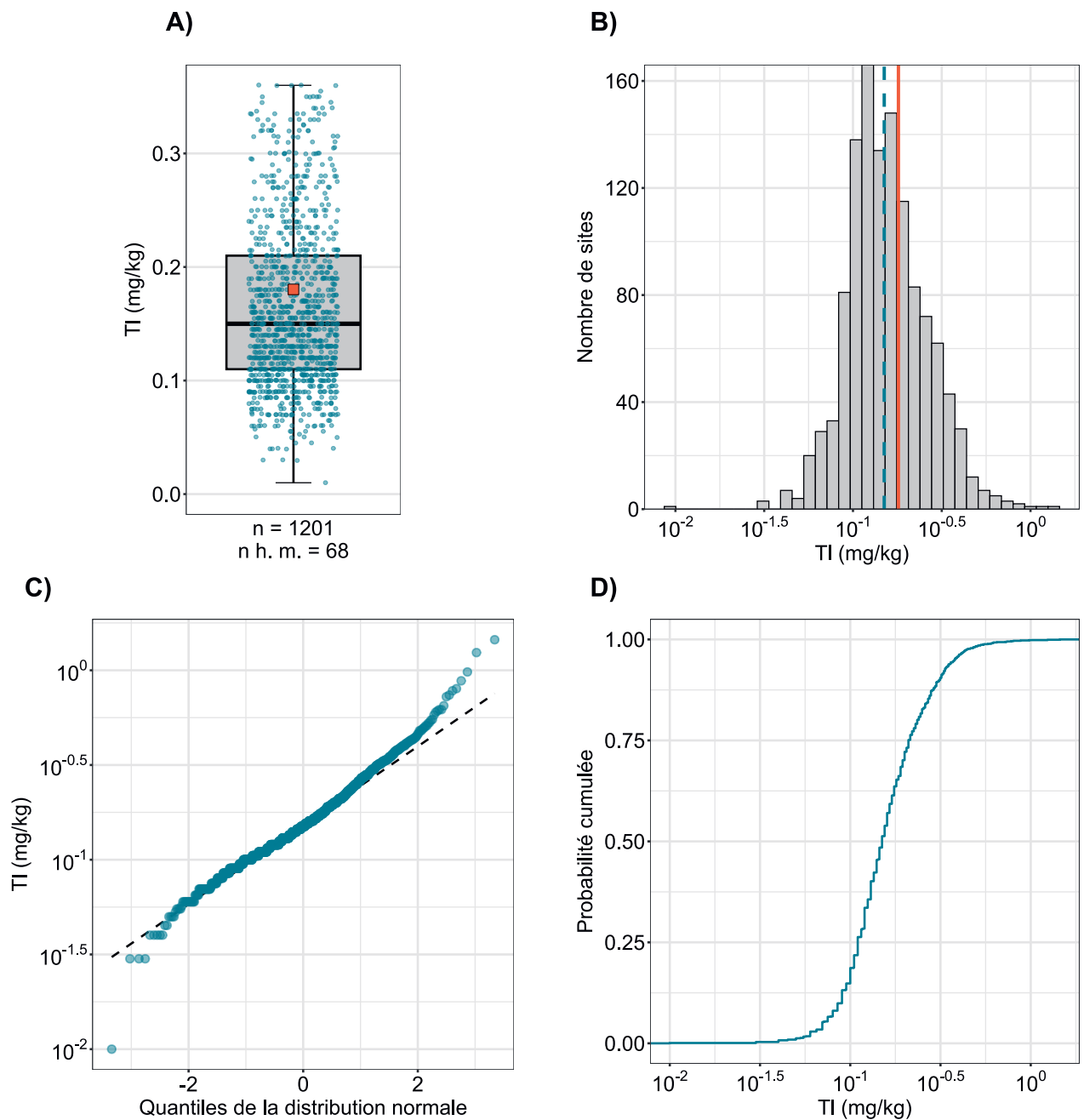
Le thallium était utilisé dans le passé comme raticide et comme poison contre les fourmis ; aujourd'hui, cet élément est utilisé principalement dans l'industrie électronique (Reimann *et al.*, 2014).

Le thallium se trouve dans le sol dans les degrés d'oxydation Tl(III) et Tl(I) ; les deux formes peuvent cependant précipiter et former des précipités insolubles avec, par exemple, du soufre ou du chlore (Evans & Barabash, 2010). Par ailleurs, cet élément peut être adsorbé sur la surface des minéraux argileux, des oxydes et de la matière organique du sol ou se substituer à des cations (Evans & Barabash, 2010 ; Voegelin *et al.*, 2015). Le thallium est géochimiquement très proche du plomb, ce qui pourrait aussi s'exprimer dans la faible corrélation des concentrations en thallium mesurées dans la couche supérieure des sols avec le plomb ( $R^2=0.56$ ) (cf. 6.1).

Des concentrations relativement faibles en thallium ont été mesurées dans la couche supérieure du sol sur le Plateau central et occidental ainsi que dans certaines parties du Valais et des Grisons. Certaines zones du Jura et du sud des Alpes présentent des teneurs élevées en thallium (fig. 73). Les sites qui présentent des valeurs aberrantes selon la méthode TIF sont situés principalement dans le nord et l'ouest du Jura et à divers endroits des Alpes orientales centrales et des Grisons. Les fortes concentrations en thallium dans les sols dans le canton de Bâle-Campagne, en particulier dans la zone de l'Erzmatt, près de Buus et de Bretzwil, sont imputables à l'altération de gisements localement délimités de limonite et d'autres minerais (AUE & Schmutz, 2016 ; Pfirter, 2020 ; Voegelin *et al.*, 2015). Les analyses de spéciation effectuées par Voegelin *et al.* (2015) ont montré que, dans ces sols, le thallium est présent sous sa forme Tl(III), associé aux oxydes de manganèse, et sous sa forme Tl(I), lié à l'illite. Ces formes peuvent provenir non seulement de l'altération de minerais sulfurés, mais aussi d'émissions, par exemple celles rejetées par l'industrie du ciment (Voegelin *et al.*, 2015). À cet égard, il est intéressant de noter que, dans toute la Suisse, les concentrations en thallium mesurées sont très faiblement corrélées aux paramètres utilisés pour estimer les dépôts de métaux lourds d'origine atmosphérique (cf. 6.1), ce qui pourrait indiquer l'existence d'un apport diffus supplémentaire de thallium par l'air.

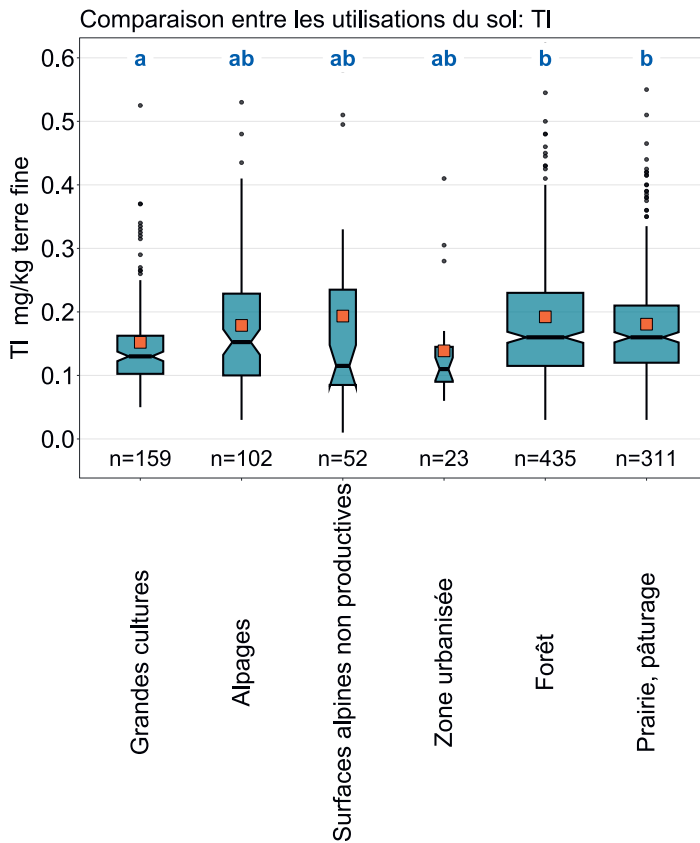
Le thallium est considéré comme un élément hautement toxique pour l'être humain, les animaux et les plantes, notamment en raison de sa capacité à se substituer au potassium dans les systèmes biologiques (Evans & Barabash, 2010). La valeur de tolérance pour les surfaces agricoles utiles de 2 mg/kg n'est dépassée sur aucun site (Eikmann *et al.*, 1993). Les sites de grandes cultures présentent des concentrations en thallium significativement plus faibles que les sites forestiers et ceux des prairies et des pâturages (fig. 72).

Élément	Symbole	Numéro atomique	Médiane	5 %	95 %
Thallium	Tl	81	0.15 mg/kg	0.07 mg/kg	0.38 mg/kg

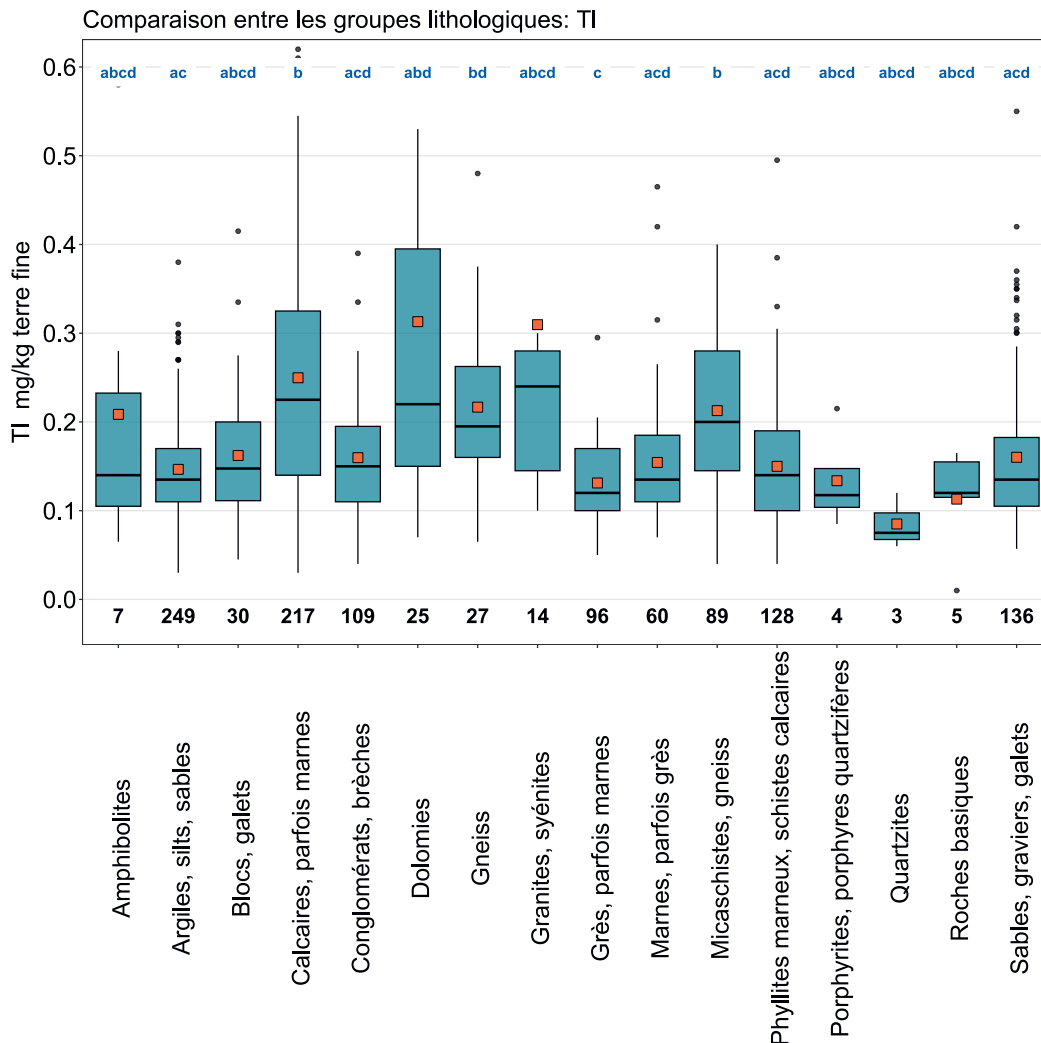


**Figure 71** | Distribution des concentrations en thallium (mg/kg terre fine). La médiane des échantillons simples a été attribuée comme valeur pour chaque site. Les valeurs mesurées inférieures à la limite de détection n'ont pas été prises en compte. Le jeu de données représenté comprend les sites MBD, NABO et GEMAS.  $n$  = nombre total de sites,  $n \text{ h. m.}$  = sites hors moustaches.



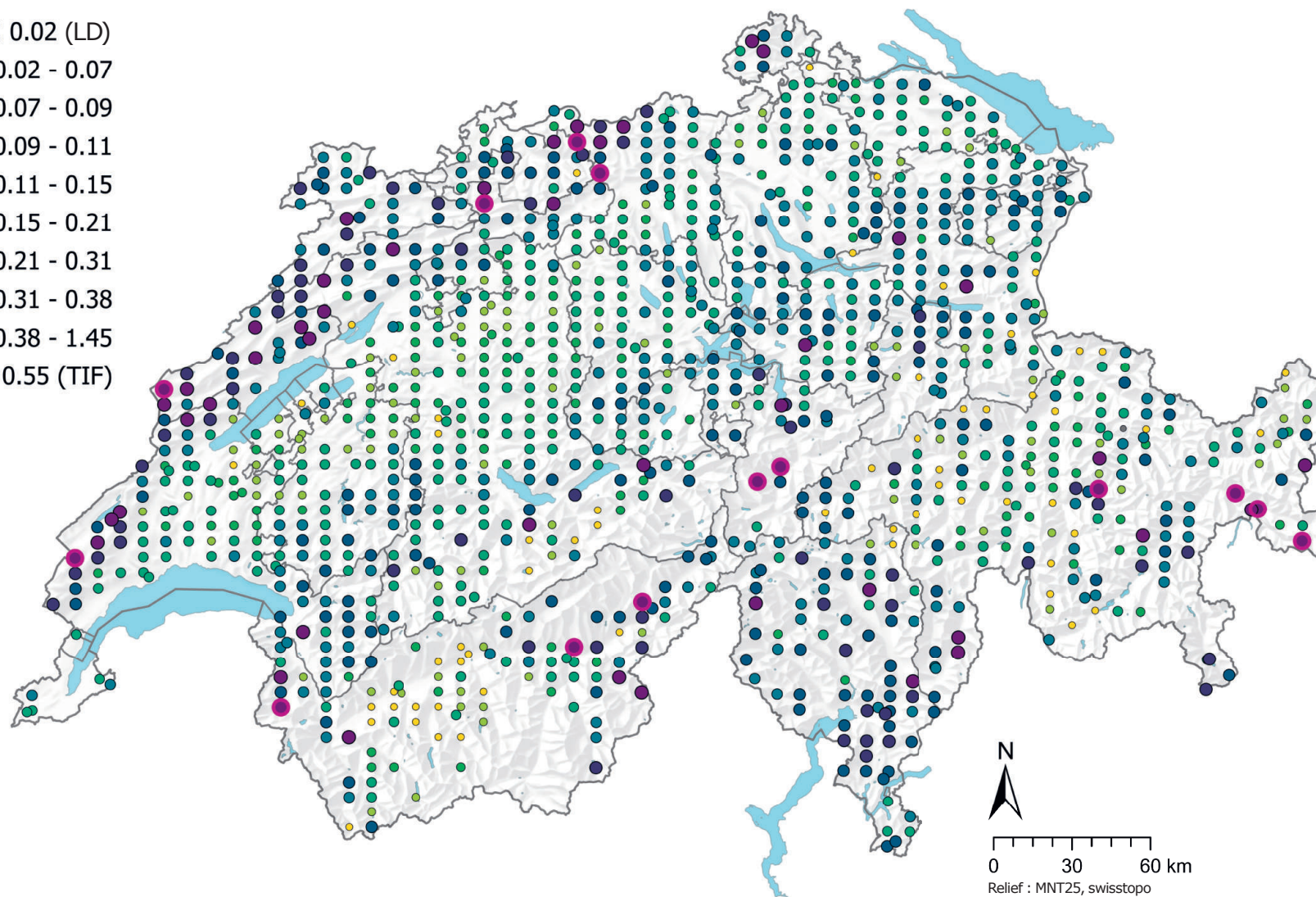


**Figure 72** | Comparaison des concentrations en thallium (mg/kg de terre fine) entre les principales utilisations du sol des sites MBD relevées dans le cadre du programme MBD Z9 (en haut) et entre les groupes lithologiques et pétrographiques de la carte lithologique de la Suisse (1:500000, swisstopo, en bas). L'analyse se base sur la médiane des échantillons simples par site (jeux de données MBD, NABO et GEMAS). Le nombre de sites par groupe est indiqué sous la boîte. Lettres en bleu : différences significatives entre les groupes ( $p < 0.001$ ) sur la base d'un test de la somme des rangs de Wilcoxon avec un ajustement des valeurs  $p$  selon Benjamini et Hochberg. Toutes les valeurs aberrantes ne sont pas représentées. Carré orange : moyenne des données.



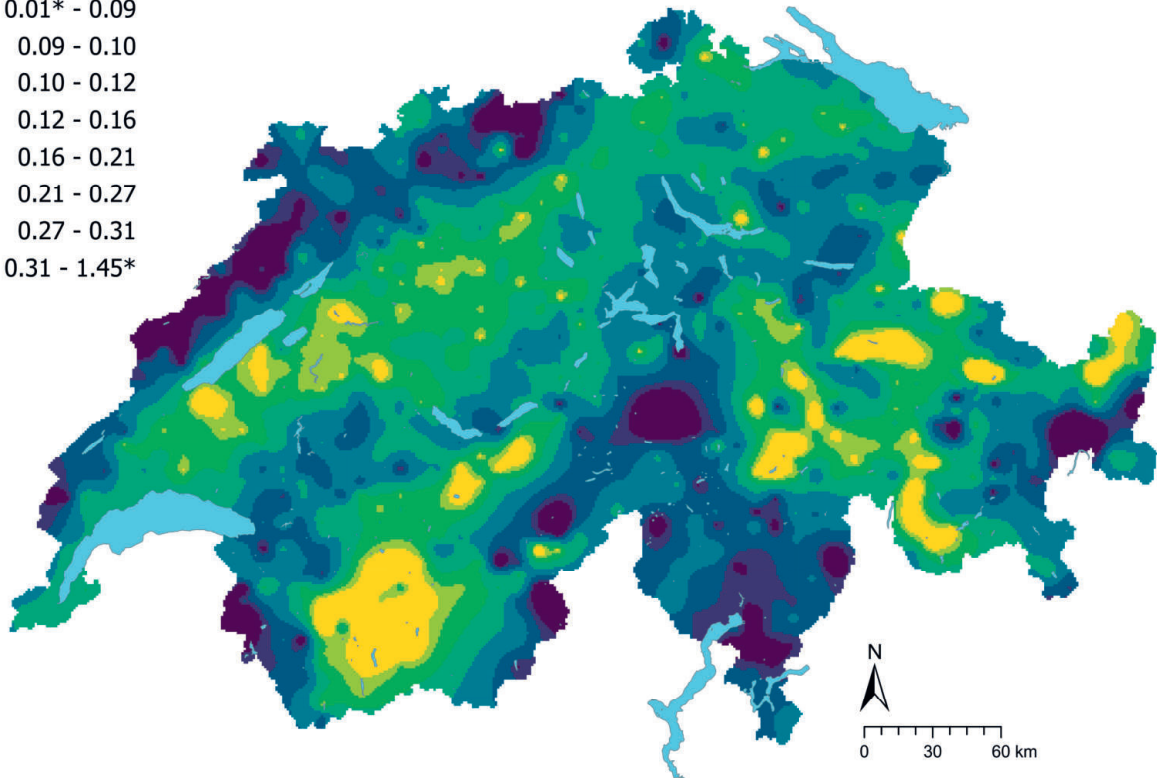
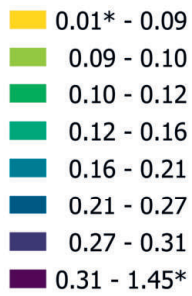
## Tl (mg/kg)

- $\leq 0.02$  (LD)
- 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
- $\geq 0.55$  (TIF)

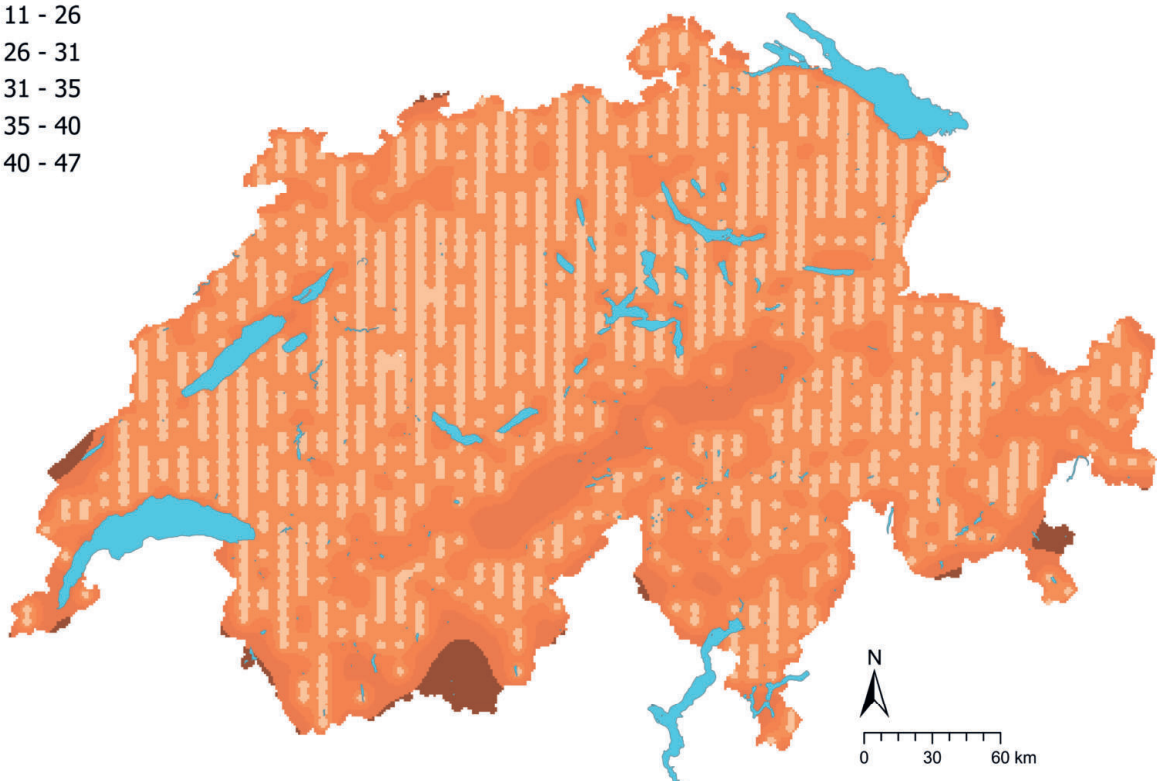
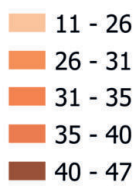


**Figure 73** | Distribution spatiale des concentrations en thallium (mg/kg terre fine) mesurées sur les sites MBD, NABO et GEMAS. Lorsqu'il y a plusieurs échantillons simples par site, la médiane est représentée. Pour les valeurs mesurées inférieures à la limite de détection (LD), on utilise 0.5 fois la valeur de la LD. Les classes correspondent aux quantiles 5%-, 10%-, 25%-, 50%-, 75%-, 90%- et 95%. TIF : Tukey Inner Fence, valeur aberrante selon Reimann et al. (2018). LD : limite de détection.

## TI (mg/kg)



## TI CV (%)



**Figure 74** | Concentrations en thallium interpolées (mg/kg de terre fine) des sites MBD, NABO et GEMAS (en haut) et coefficient de variation (%) des concentrations interpolées (en bas). Les concentrations ont été réparties en huit classes selon les quantiles 5%-, 10%-, 25%-, 50%-, 75%-, 90% et 95%. Les coefficients de variation ont été répartis en cinq classes selon l'algorithme Seuils naturels de Jenks. L'interpolation a été effectuée par krigeage ordinaire (grille de 1 km × 1 km). Pour les classes des valeurs interpolées, la valeur minimale calculée à partir de la limite de détection et la valeur maximale des données ponctuelles (\*) sont indiquées.

## 4.18 Uranium (U)

L'uranium est un métal radioactif de la famille des actinides. Au terme de sa chaîne de désintégration, il se forme des isotopes stables de plomb (MacKenzie, 2000). Parmi les minerais de l'uranium, il est possible de citer l'uraninite ( $\text{UO}_2$ ) et la brannérite ( $\text{UTi}_2\text{O}_6$ ), qui sont tous les deux des oxydes (Pulford, 2010). Les teneurs en uranium les plus élevées se trouvent dans les roches acides comme le granite ; les roches sédimentaires riches en matière organique (p. ex. schiste) et en phosphate (p. ex. l'apatite) peuvent cependant aussi présenter des fortes concentrations en uranium en raison de la précipitation d' $\text{U(IV)}$  insoluble (Pulford, 2010). En ce qui concerne sa concentration en fonction des principaux groupes lithologiques et pétrographiques, l'élément présente une répartition qui le distingue des autres éléments, puisque les plus fortes concentrations ont été mesurées sur des sites appartenant aux groupes principaux des gneiss et des granites/syénites (fig. 76). Cette répartition se retrouve dans la comparaison des classes lithologiques des roches cohérentes (swisstopo, 2022), puisque les sites qui appartiennent aux classes des gneiss à deux micas, des gneiss œillés, des orthogneiss et des micaschistes présentent les plus fortes concentrations en uranium. Ces résultats pourraient indiquer une origine en partie géogène. Il existe en Suisse des gisements d'uranium connus, entre autres dans le massif des Aiguilles Rouges dans les Alpes occidentales (Meissner, 2012) ainsi que le long de la vallée du Rhône depuis le Bas-Valais, le long de la vallée du Rhin antérieur, Illanz jusqu'à la partie supérieure du Weisstannental et au Murgtal (Gilliéron, 1988 ; NEROS, 2019). En outre, des hotspots ont été documentés près de Davos, Poschiavo et Bergün (NEROS, 2019). Des fortes concentrations en uranium ont aussi été mesurées dans la couche supérieure du sol sur des sites en Engadine, dans la région de la Surselva et en Haut-Valais ainsi que dans le Jura occidental et au sud des Alpes (fig. 77). Des teneurs relativement faibles ont été relevées à l'ouest du versant nord des Alpes et localement dans les Alpes orientales centrales.

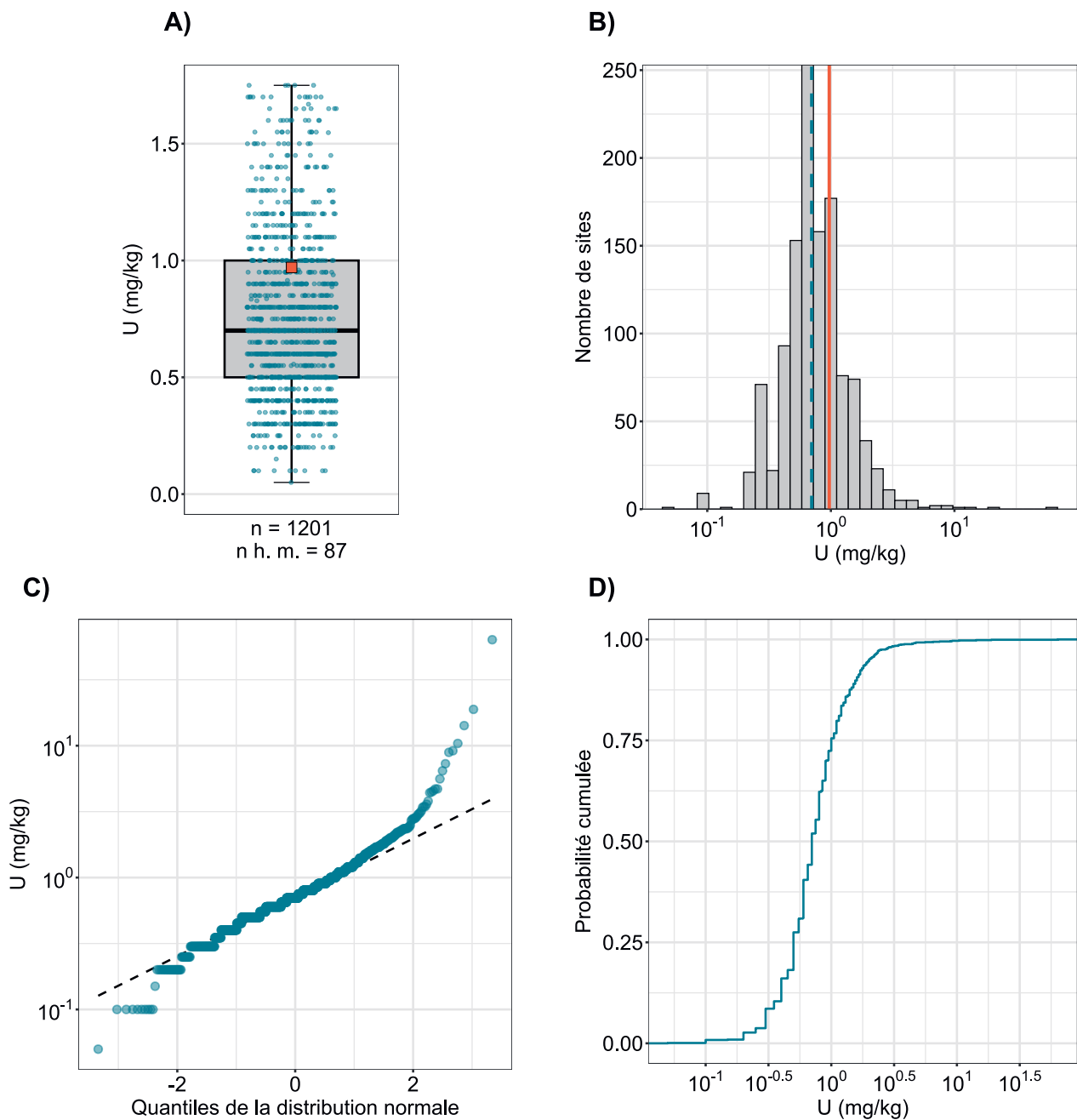
Depuis le 20<sup>e</sup> siècle, l'uranium est l'un des éléments qui a le plus de valeur en raison de son utilisation pour la production d'électricité et la production d'armes (Pulford, 2010).

L'uranium est présent dans le sol dans les degrés d'oxydation  $\text{U(IV)}$  et  $\text{U(VI)}$  (Pulford, 2010). Selon Amelung *et al.* (2018d), l' $\text{U}^{4+}$  libéré lors de l'altération des minéraux primaires est rapidement oxydé en  $\text{U}^{6+}$ , qui forme à son tour des complexes d'uranyle qui peuvent être adsorbés sur les minéraux argileux, la matière organique du sol et les oxydes (Mikutta *et al.*, 2016). L' $\text{U}^{4+}$ , stable dans des conditions anaérobies, peut former des composés difficilement solubles comme l' $\text{UO}_2$  et des composés phosphatés ou sulfurés (Amelung *et al.*, 2018d). L'uranium est relativement immobile dans le sol et il migre peu ; les engrais phosphatés sont l'une des premières sources de l'accumulation d'uranium dans la couche supérieure du sol (Amelung *et al.*, 2018d ; Bigalke *et al.*, 2017). Ces apports diffus, en particulier sur les surfaces exploitées par l'agriculture, pourraient, en plus des propriétés du sol, être l'une des raisons pour lesquelles les teneurs en uranium sont significativement plus élevées dans la couche supérieure des sols des sites de grandes cultures que des sites forestiers (fig. 76). Les différences avec les autres types d'utilisation du sol ne sont cependant pas significatives.

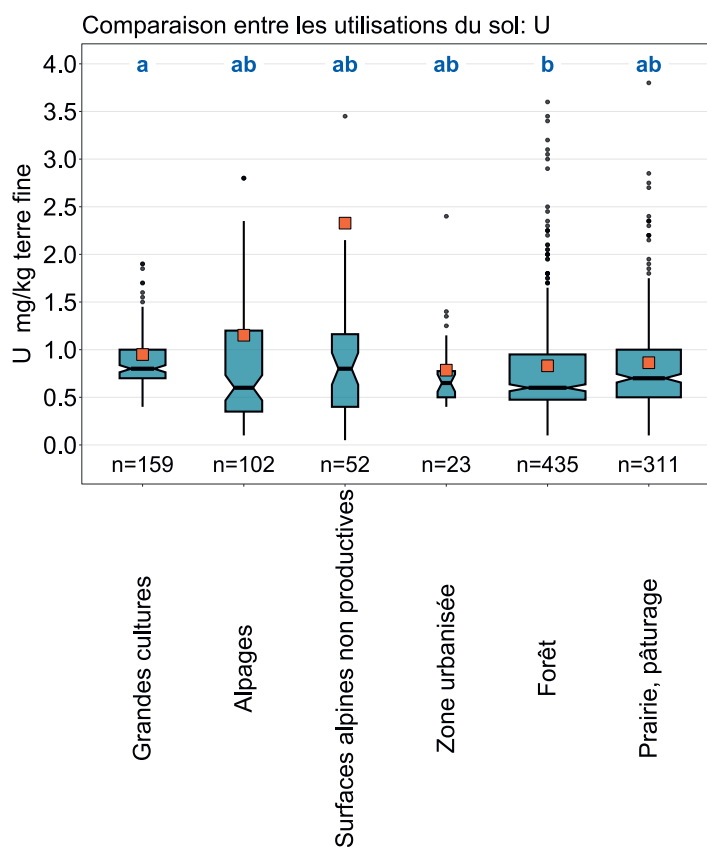
La médiane des concentrations en uranium dans les sols supérieurs de Suisse (0.7 mg/kg ; tab. 2) est située dans la gamme des médianes européennes pour les sites de grandes cultures et d'herbages (respectivement 0.77 mg/kg et 0.74 mg/kg) (Reimann *et al.*, 2014).

Les radiations émises par la désintégration radioactive de l'uranium représentent certes un risque pour les organismes vivants. Dans les sols, la toxicité chimique de l'uranium peut cependant représenter un risque plus élevé que l'exposition aux radiations (Sheppard *et al.*, 2005). La concentration en uranium dans le sol pour laquelle il ne faut s'attendre à aucun effet sur les organismes du sol et les plantes (concentration prédite sans effet, *predicted no effect concentration*, PNEC) est estimée à respectivement 100 mg/kg et 250 mg/kg (Sheppard *et al.*, 2005). La valeur de tolérance d'Eikmann-Kloke pour les surfaces agricoles utiles de 10 mg/kg est dépassée sur quatre sites (Herklotz *et al.*, 1996).

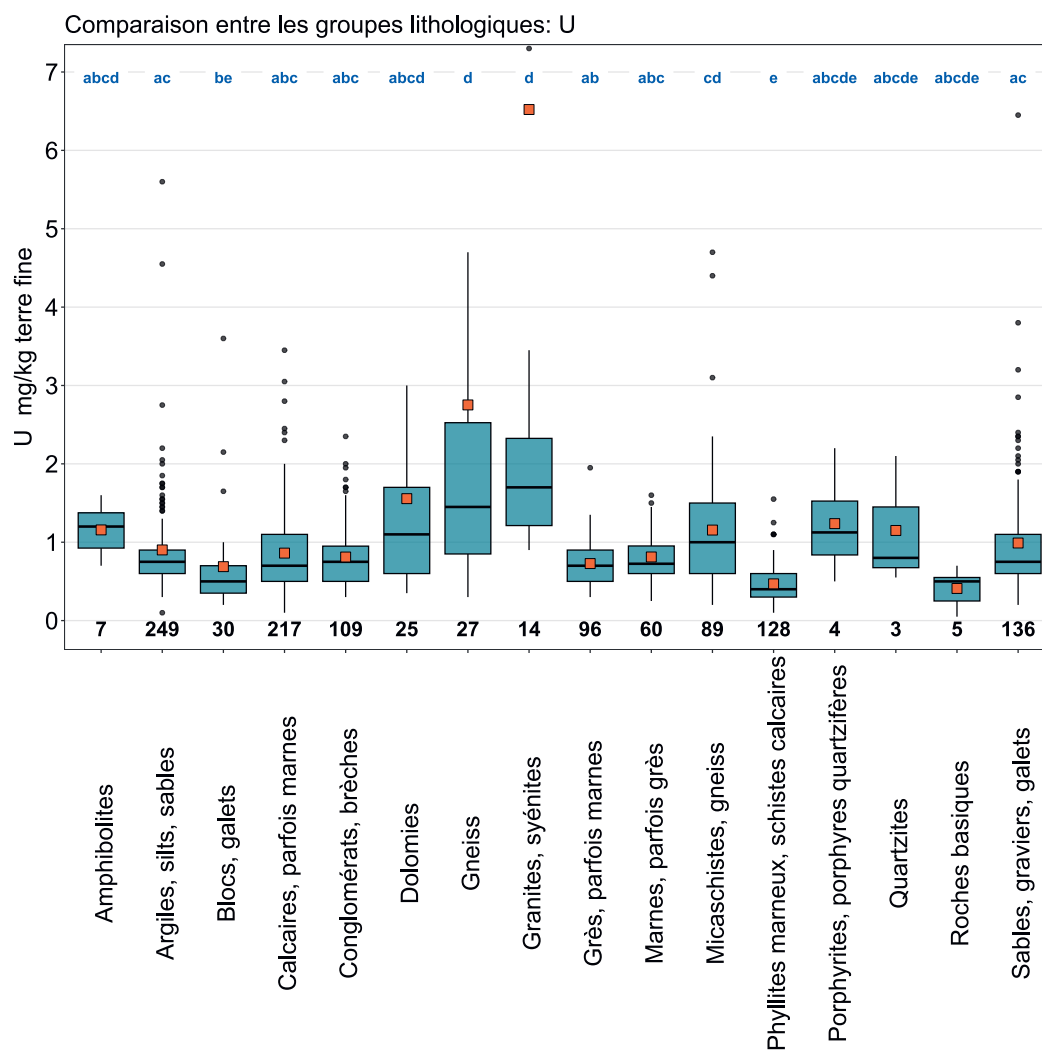
Élément	Symbole	Numéro atomique	Médiane	5 %	95 %
Uranium	U	92	0.7 mg/kg	0.3 mg/kg	2.0 mg/kg



**Figure 75** | Distribution des concentrations en uranium (mg/kg terre fine). La médiane des échantillons simples a été attribuée comme valeur pour chaque site. Les valeurs mesurées inférieures à la limite de détection n'ont pas été prises en compte. Le jeu de données représenté comprend les sites MBD, NABO et GEMAS.  $n$  = nombre total de sites,  $n \text{ h. m.}$  = sites hors moustaches.

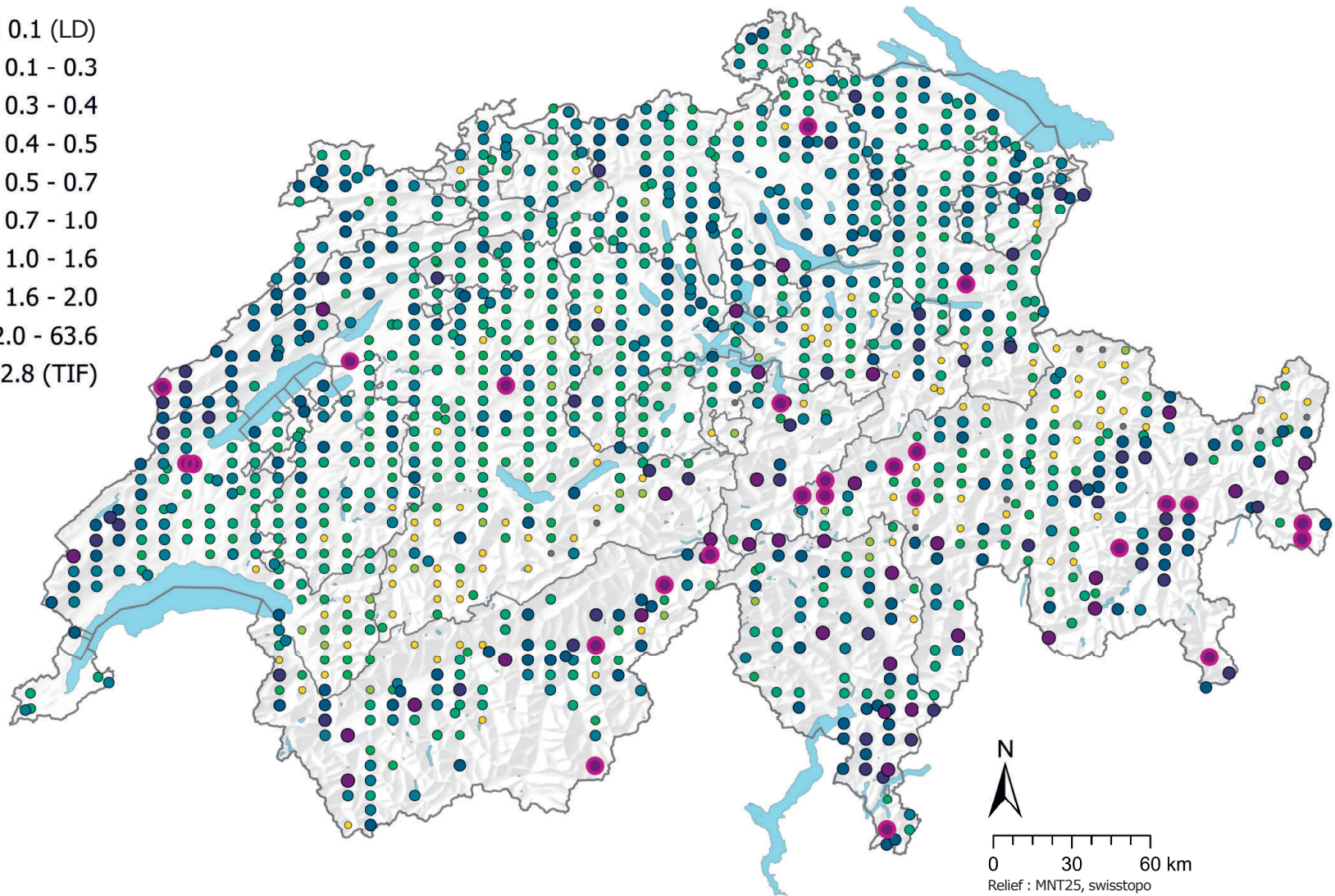


**Figure 76** | Comparaison des concentrations en uranium (mg/kg de terre fine) entre les principales utilisations du sol des sites MBD relevées dans le cadre du programme MBD Z9 (en haut) et entre les groupes lithologiques et pétrographiques de la carte lithologique de la Suisse (1:500 000, swisstopo, en bas). L'analyse se base sur la médiane des échantillons simples par site (jeux de données MBD, NABO et GEMAS). Le nombre de sites par groupe est indiqué sous la boîte. Lettres en bleu : différences significatives entre les groupes ( $p < 0.001$ ) sur la base d'un test de la somme des rangs de Wilcoxon avec un ajustement des valeurs p selon Benjamini et Hochberg. Toutes les valeurs aberrantes ne sont pas représentées. Carré orange : moyenne des données.



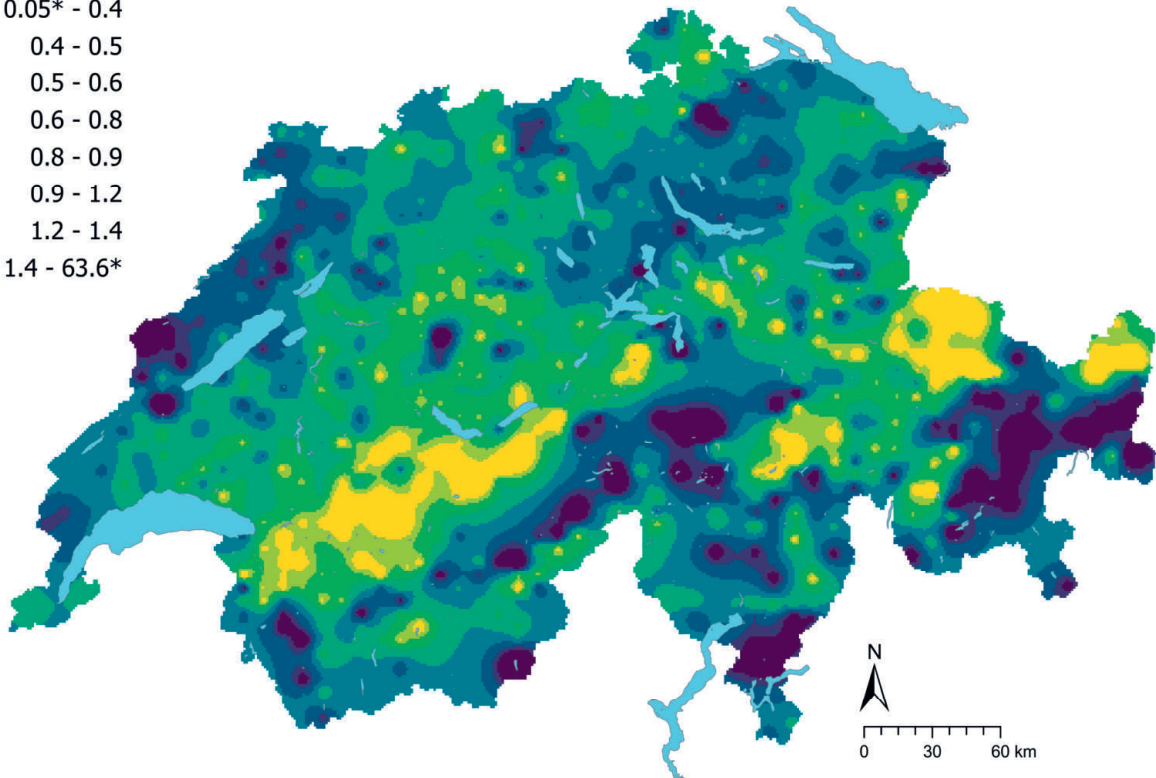
### U (mg/kg)

- $\leq 0.1$  (LD)
- 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
- $\geq 2.8$  (TIF)

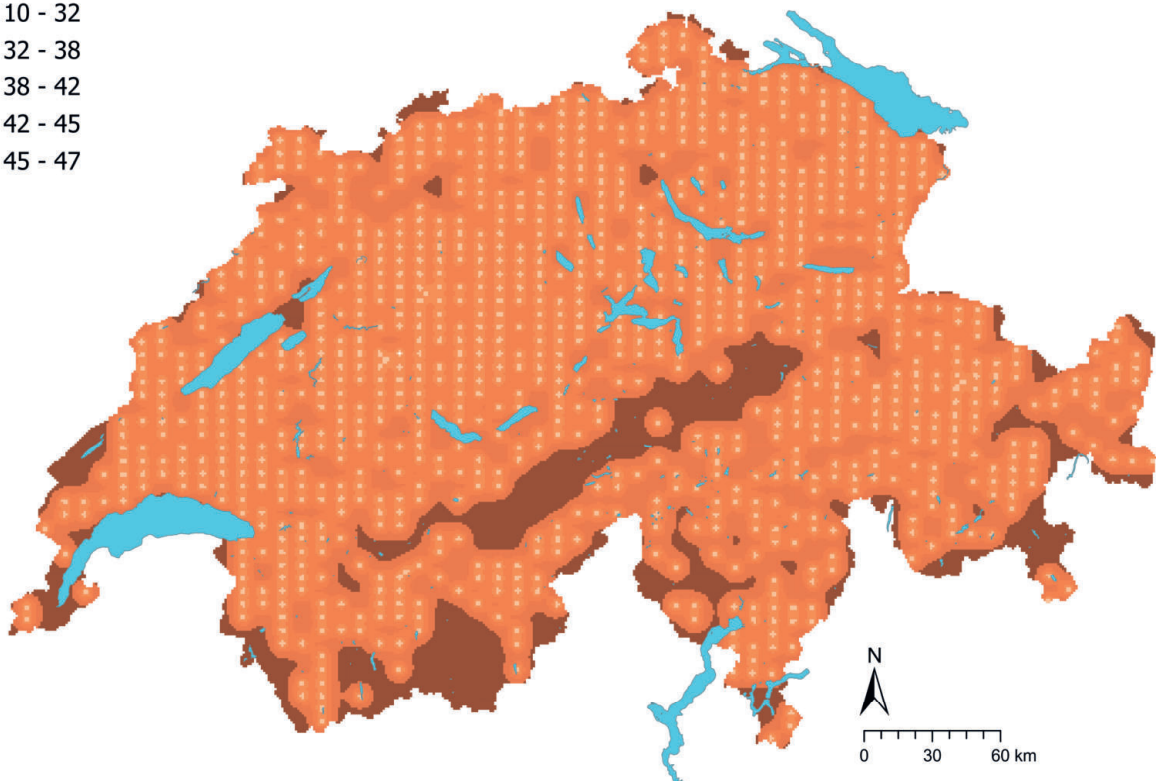
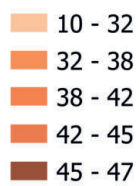


**Figure 77** | Distribution spatiale des concentrations en uranium (mg/kg terre fine) mesurées sur les sites MBD, NABO et GEMAS. Lorsqu'il y a plusieurs échantillons simples par site, la médiane est représentée. Pour les valeurs mesurées inférieures à la limite de détection (LD), on utilise 0.5 fois la valeur de la LD. Les classes correspondent aux quantiles 5%-, 10%-, 25%-, 50%-, 75%-, 90%- et 95%. TIF : Tukey Inner Fence, valeur aberrante selon Reimann et al. (2018). LD : limite de détection.

U (mg/kg)



U CV (%)



**Figure 78** | Concentrations en uranium interpolées (mg/kg de terre fine) des sites MBD, NABO et GEMAS (en haut) et coefficient de variation (%) des concentrations interpolées (en bas). Les concentrations ont été réparties en huit classes selon les quantiles 5%-, 10%-, 25%-, 50%-, 75%-, 90% et 95%. Les coefficients de variation ont été répartis en cinq classes selon l'algorithme Seuils naturels de Jenks. L'interpolation a été effectuée par krigeage ordinaire (grille de 1 km × 1 km). Pour les classes des valeurs interpolées, la valeur minimale calculée à partir de la limite de détection et la valeur maximale des données ponctuelles (\*) sont indiquées.



## 4.19 Vanadium (V)

Le vanadium est un métal du groupe 5 du tableau périodique des éléments. L'élément est essentiel pour quelques organismes vivants et probablement aussi pour l'être humain (Mukherjee *et al.*, 2004). Il est notamment présent dans les minéraux comme la vanadinite ( $Pb_5[VO_4]_3Cl$ ) et la patronite ( $VS_4$ ) et, sous forme de traces, dans les pyroxènes, les amphiboles, les micas et les apatites (Pilbeam & Drihem, 2007 ; Reimann *et al.*, 2014). Des fortes concentrations en vanadium se retrouvent dans les roches mafiques (p. ex. basalte, 250 mg/kg) et le schiste noir (120 mg/kg). Comme le vanadium présente une forte tendance à s'adsorber sur la matière organique, sa teneur augmente avec celle du carbone organique, ce qui provoque un enrichissement en vanadium dans les roches sédimentaires carbonées ainsi que dans le pétrole et le charbon (Breit & Wanty, 1991 ; Evans & Barabash, 2010 ; Reimann *et al.*, 2014).

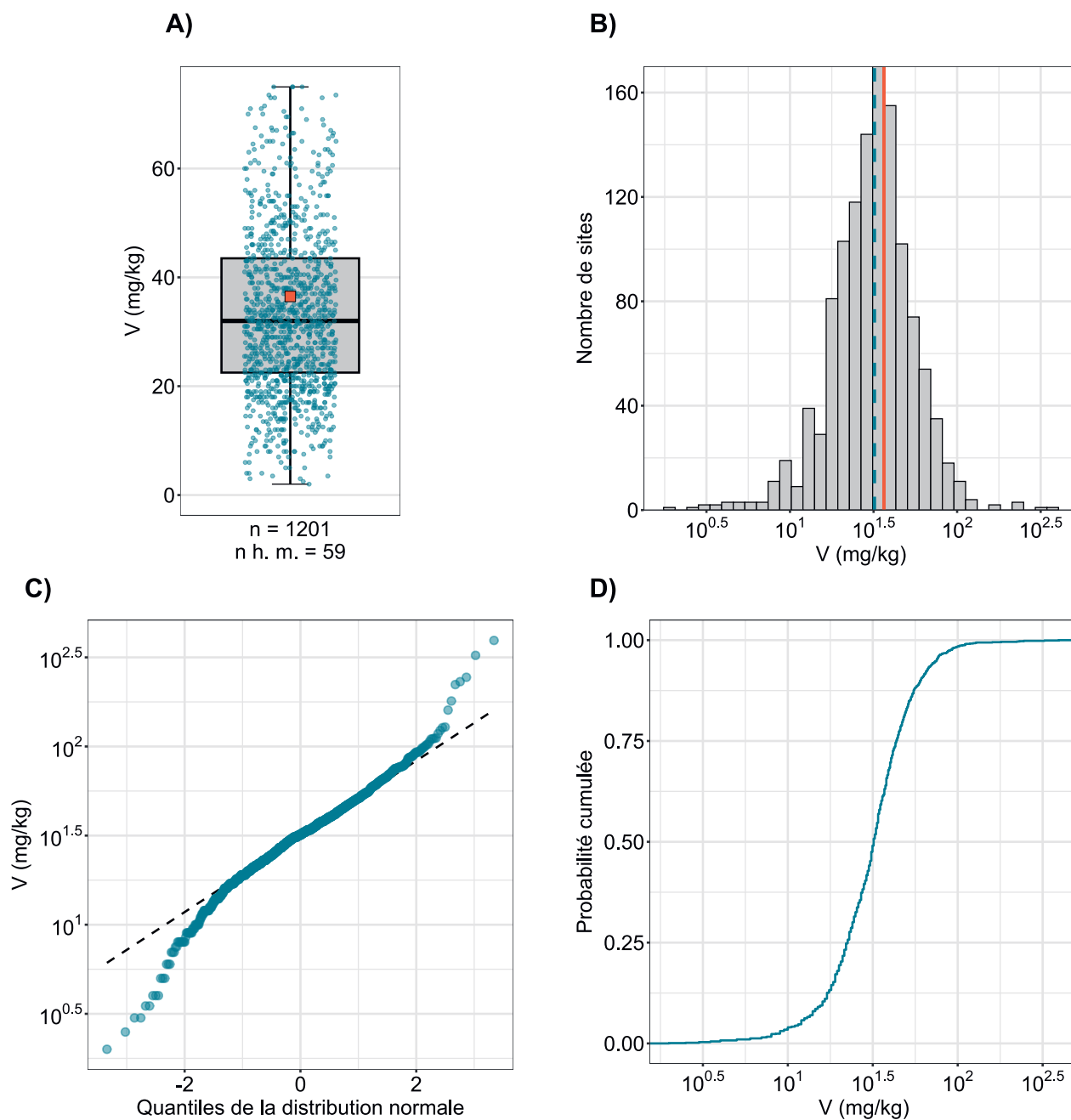
Le vanadium est utilisé principalement dans les alliages d'acier, dans la production du verre et de céramique, comme catalyseur chimique et dans certains médicaments (Evans & Barabash, 2010 ; Mukherjee *et al.*, 2004).

Le vanadium est présent dans le sol dans les trois degrés d'oxydation V(V), V(IV) et V(II) (Evans & Barabash, 2010). Au cours de l'altération de la roche-mère, le vanadium est oxydé en vanadates, qui ont un comportement similaire à celui des phosphates (Evans & Barabash, 2010 ; Pilbeam & Drihem, 2007). L'élément est considéré comme relativement immobile dans le sol, car il est adsorbé sur les oxydes de fer et d'aluminium ainsi que sur les minéraux argileux et la matière organique du sol (Evans & Barabash, 2010 ; Pilbeam & Drihem, 2007).

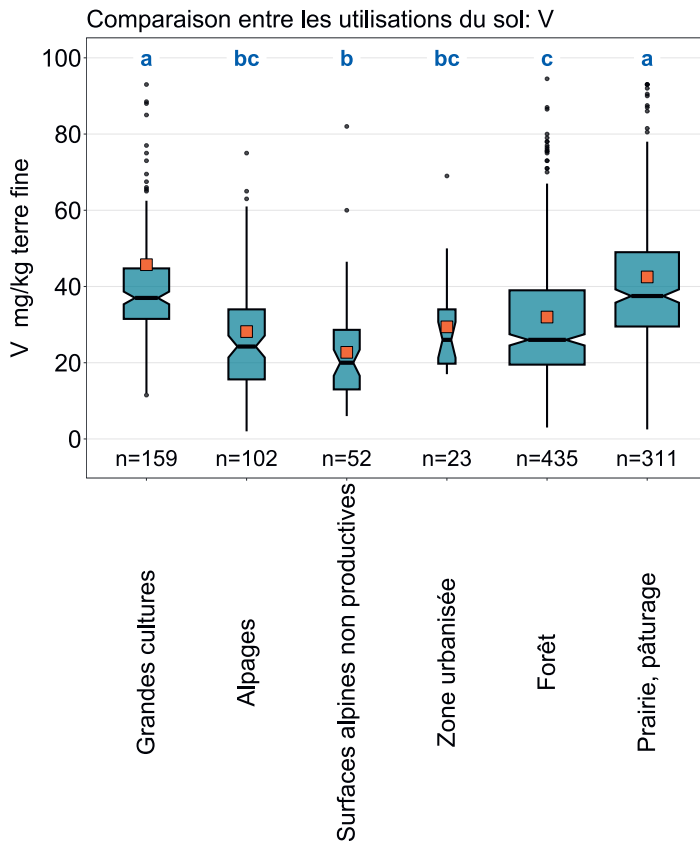
La médiane des concentrations en vanadium mesurées dans la couche supérieure des sols de Suisse (32 mg/kg) est plus élevée que la médiane européenne (25 mg/kg) (Reimann *et al.*, 2014). Il est possible de distinguer clairement deux zones : dans le Jura et le Randen, les concentrations sont supérieures à la moyenne, alors qu'elles sont faibles dans les Alpes orientales centrales (fig. 81). Des études effectuées dans un sol tourbeux de 6 m d'épaisseur dans la région de l'étang de la Gruère, dans le Jura, ont montré que l'enrichissement en vanadium et en chrome est dû aux dépôts atmosphériques et non à l'altération chimique des sédiments sous-jacents (Krachler *et al.*, 2003). Comme pour le chrome, les concentrations en vanadium mesurées dans les échantillons de couche supérieure du sol sont très faiblement corrélées avec les paramètres qui servent à estimer les dépôts atmosphériques ( $R^2=0.34$ , cf. 6.1). En outre, comme dans le cas du cadmium et du zinc, l'enrichissement en minéraux argileux dû à l'altération des carbonates pourrait avoir entraîné une immobilisation et, en conséquence, une accumulation par sorption (corrélation avec la teneur en argile :  $R^2=0.53$ , cf. 6.1). Les concentrations en vanadium mesurées sont en outre corrélées avec les concentrations en chrome mesurées ( $R^2=0.77$ ) et présentent une distribution similaire entre les utilisations du sol, même si les sites de grandes cultures et les prairies et pâturages ont des teneurs en vanadium significativement plus élevées que les autres surfaces (fig. 80). Cette corrélation peut avoir plusieurs raisons : des apports similaires (p. ex. dépôts atmosphériques), l'incorporation dans les oxydes de fer du sol et une présence géogène accrue dans les minéraux ferreux (cf. 6.1). L'utilisation d'engrais minéraux phosphatés dans l'agriculture peut aussi être à l'origine d'apports de vanadium (Evans & Barabash, 2010).

La valeur de tolérance pour les surfaces agricoles utiles de 100 mg/kg est dépassée sur 19 sites, la valeur d'intervention correspondante de 200 mg/kg sur trois sites (Herklotz *et al.*, 1996). La valeur de base définie par Eikmann & Kloke (1993), qui peut être interprétée comme la valeur de fond d'origine géogène et du sol la plus élevée sans apports anthropiques substantiels, est pour le vanadium de 50 mg/kg (Herklotz *et al.*, 1996). Cette valeur d'appréciation est dépassée sur 204 sites (17 % de tous les sites).

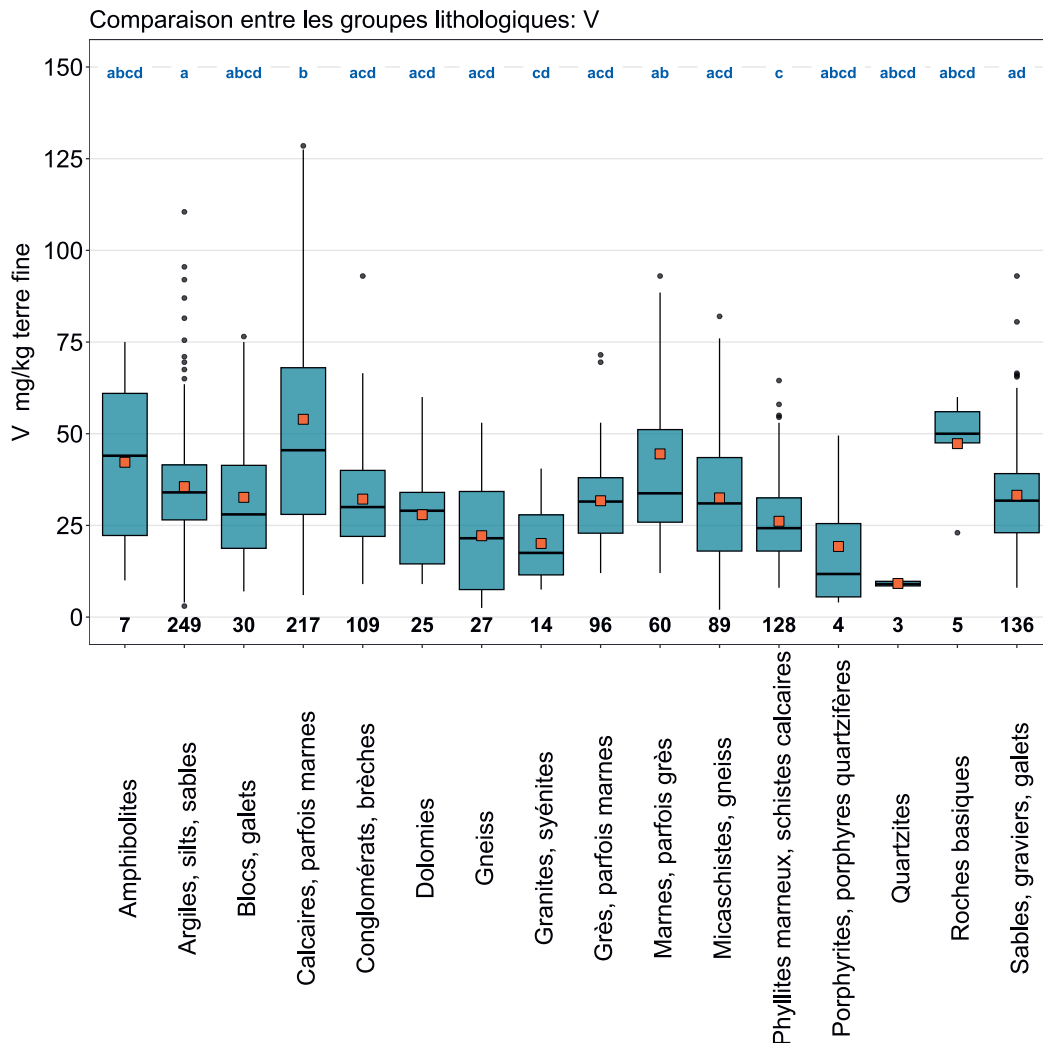
Élément	Symbole	Numéro atomique	Médiane	5 %	95 %
Vanadium	V	92	32 mg/kg	12 mg/kg	75 mg/kg



**Figure 79** | Distribution des concentrations en vanadium (mg/kg terre fine). La médiane des échantillons simples a été attribuée comme valeur pour chaque site. Les valeurs mesurées inférieures à la limite de détection n'ont pas été prises en compte. Le jeu de données représenté comprend les sites MBD, NABO et GEMAS. n = nombre total de sites, n h. m. = sites hors moustaches.

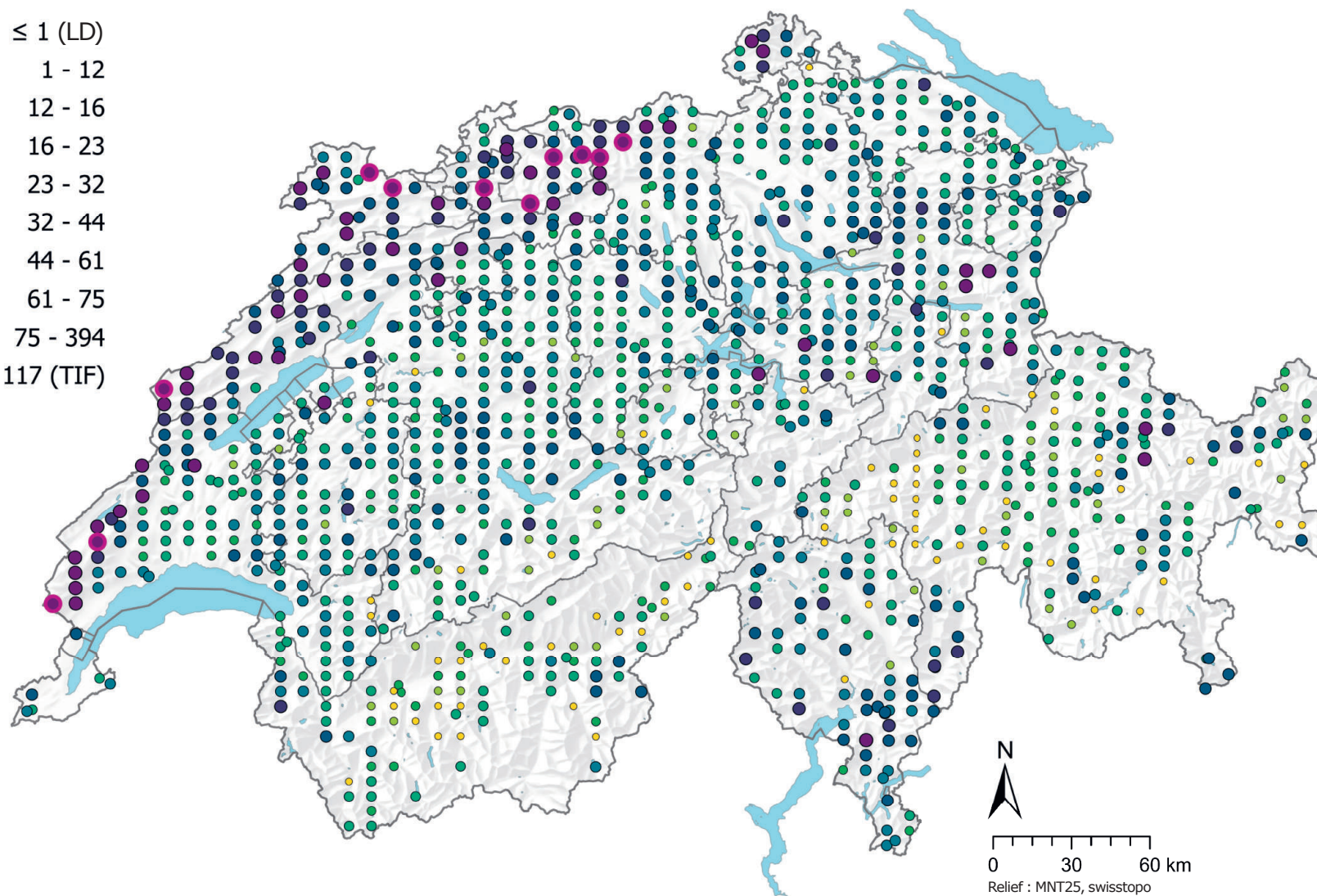


**Figure 80** | Comparaison des concentrations en vanadium (mg/kg de terre fine) entre les principales utilisations du sol des sites MBD relevées dans le cadre du programme MBD Z9 (en haut) et entre les groupes lithologiques et pétrographiques de la carte lithologique de la Suisse (1:500 000, swisstopo, en bas). L'analyse se base sur la médiane des échantillons simples par site (jeux de données MBD, NABO et GEMAS). Le nombre de sites par groupe est indiqué sous la boîte. Lettres en bleu : différences significatives entre les groupes ( $p < 0.001$ ) sur la base d'un test de la somme des rangs de Wilcoxon avec un ajustement des valeurs  $p$  selon Benjamini et Hochberg. Toutes les valeurs aberrantes ne sont pas représentées. Carré orange : moyenne des données.

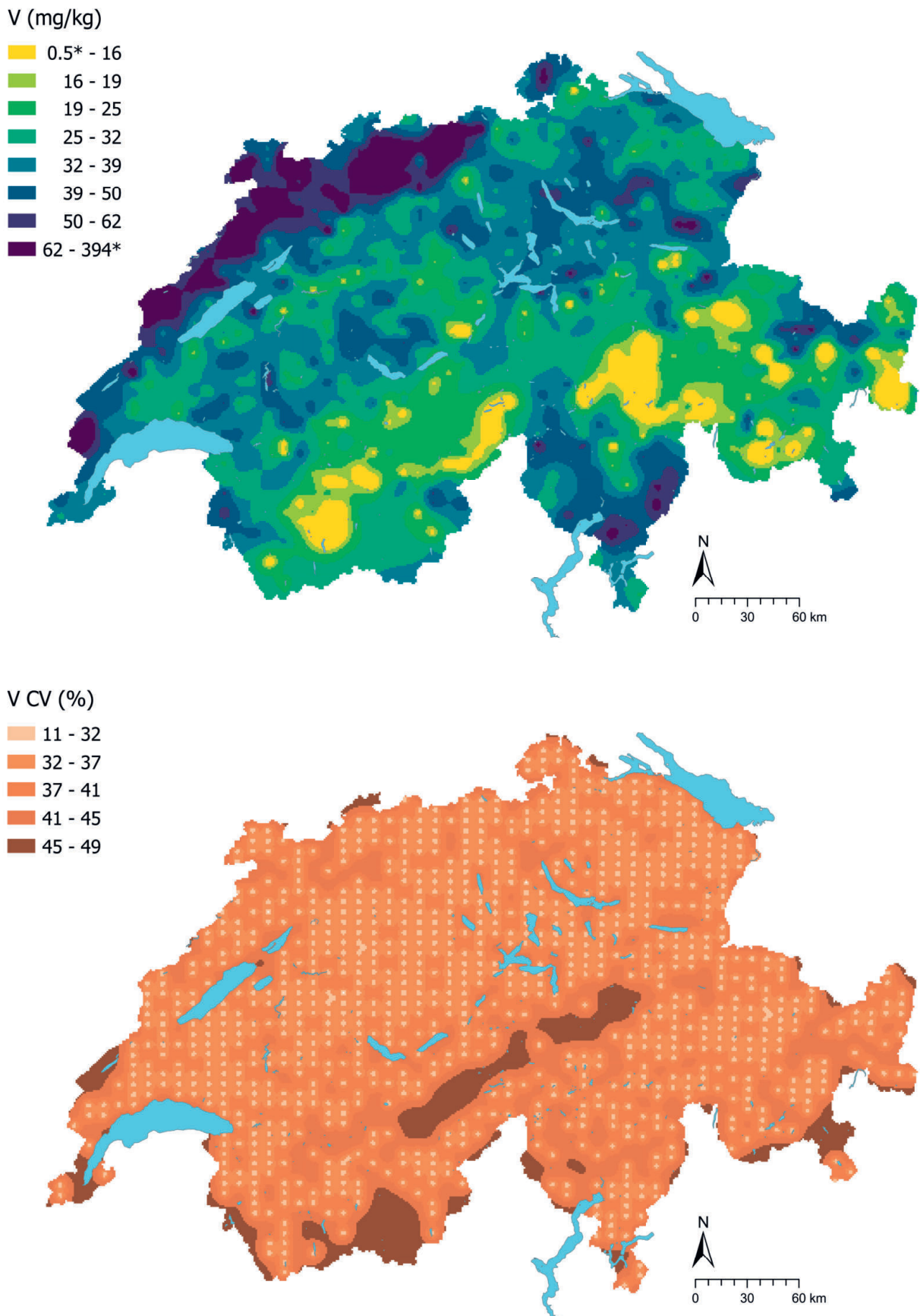


V (mg/kg)

- $\leq 1$  (LD)
- 1 - 12
- 12 - 16
- 16 - 23
- 23 - 32
- 32 - 44
- 44 - 61
- 61 - 75
- 75 - 394
- $\geq 117$  (TIF)



**Figure 81** | Distribution spatiale des concentrations en vanadium (mg/kg terre fine) mesurées sur les sites MBD, NABO et GEMAS. Lorsqu'il y a plusieurs échantillons simples par site, la médiane est représentée. Pour les valeurs mesurées inférieures à la limite de détection (LD), on utilise 0.5 fois la valeur de la LD. Les classes correspondent aux quantiles 5%-, 10%-, 25%-, 50%-, 75%-, 90%- et 95%. TIF : Tukey Inner Fence, valeur aberrante selon Reimann et al. (2018). LD : limite de détection.



**Figure 82** | Concentrations en vanadium interpolées (mg/kg de terre fine) des sites MBD, NABO et GEMAS (en haut) et coefficient de variation (%) des concentrations interpolées (en bas). Les concentrations ont été réparties en huit classes selon les quantiles 5%-, 10%-, 25%-, 50%-, 75%-, 90%- et 95%. Les coefficients de variation ont été répartis en cinq classes selon l'algorithme Seuils naturels de Jenks. L'interpolation a été effectuée par krigeage ordinaire (grille de 1 km × 1 km). Pour les classes des valeurs interpolées, la valeur minimale calculée à partir de la limite de détection et la valeur maximale des données ponctuelles (\*) sont indiquées.

## 4.20 Zinc (Zn)

Le zinc est un métal essentiel du groupe 12 du tableau périodique des éléments. La concentration en zinc dans la croûte terrestre est d'environ 70 mg/kg (SGTK *et al.*, 2013). La sphalérite (zinc sulfuré, ZnS), la smithsonite (ZnCO<sub>3</sub>) et la zincite (ZnO) comptent parmi les principaux minerais du zinc (Reimann *et al.*, 2014). Le zinc est aussi présent dans un grand nombre d'autres minerais (p. ex. les phosphates), dans les silicates ferromagnésiens (p. ex. les grenats et les pyroxènes) et dans les oxydes de fer (p. ex. la magnétite) (Tuchschmid, 1995). Des concentrations élevées en zinc sont présentes dans les roches basiques à intermédiaires (magmatiques basiques 150 mg/kg), les roches argileuses bitumineuses (200 mg/kg) et le charbon (50 mg/kg). Dans les calcaires et les dolomies, les concentrations sont en revanche plutôt faibles (environ 5 mg/kg) (Tuchschmid, 1995). Les concentrations en zinc mesurées dans la couche supérieure du sol sont corrélées principalement avec les concentrations en plomb, en fer, en cuivre et en cobalt (cf. 6.1), ce qui pourrait indiquer une origine en partie géogène, puisque ces éléments sont étroitement associés dans les roches (Tuchschmid, 1995). En Suisse, les minerais de plomb et de zinc se retrouvent principalement dans les Alpes, par exemple aux Grisons dans les calcaires et les dolomies du Trias moyen (Kündig *et al.*, 1997 ; SGTK *et al.*, 2013).

Le zinc est utilisé pour la protection contre la corrosion (galvanisation), dans les alliages, les pièces moulées sous pression, les conduites, etc. (SGTK *et al.*, 2013). Dans les zones urbanisées, les émissions de zinc proviennent principalement de l'usure des pneus et des plaques de frein (Reimann *et al.*, 2014).

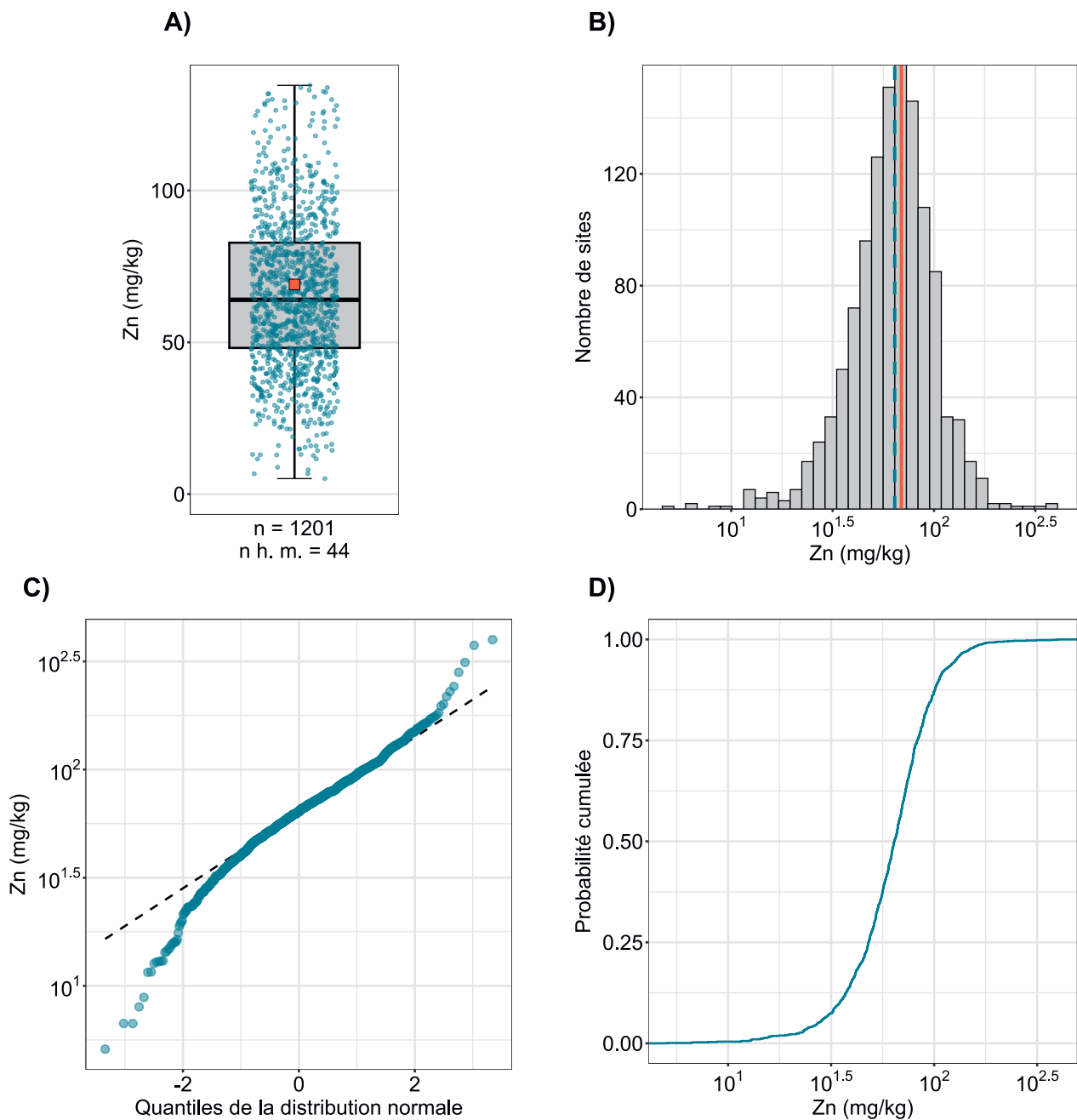
Dans le sol, le zinc peut être soit présent en solution, la concentration du zinc dissous dépendant alors fortement du pH, soit être adsorbé (p. ex. sur les minéraux argileux), organiquement lié, associé à des carbonates ou fixé dans des oxydes (Amelung *et al.*, 2018b ; Jacquat *et al.*, 2009 ; Jacquat *et al.*, 2011).

La gamme de concentration moyenne du zinc dans les sols supérieurs de Suisse varie entre 48 et 83 mg/kg (25 à 50 % ; tab. 2) et se situe donc dans la fourchette de variation des sols peu ou non pollués (10 à 80 mg/kg ; Amelung *et al.*, 2018a). Des teneurs élevées en zinc ont été mesurées en particulier dans les sols supérieurs du Jura (fig. 85). La comparaison des groupes lithologiques et pétrographiques montre que les teneurs en zinc significativement les plus élevées ont été mesurées sur des sites qui appartiennent aux calcaires (fig. 84). Comme pour le cadmium et le vanadium, cela pourrait être imputable, en plus des sources géogènes et anthropiques, à l'enrichissement en minéraux argileux dû à l'altération des roches carbonatées, qui pourraient immobiliser le zinc par des processus de sorption (corrélation avec la teneur en argile :  $R^2=0.50$ , cf. 6.1). Les sites avec des teneurs relativement faibles se trouvent aux Grisons.

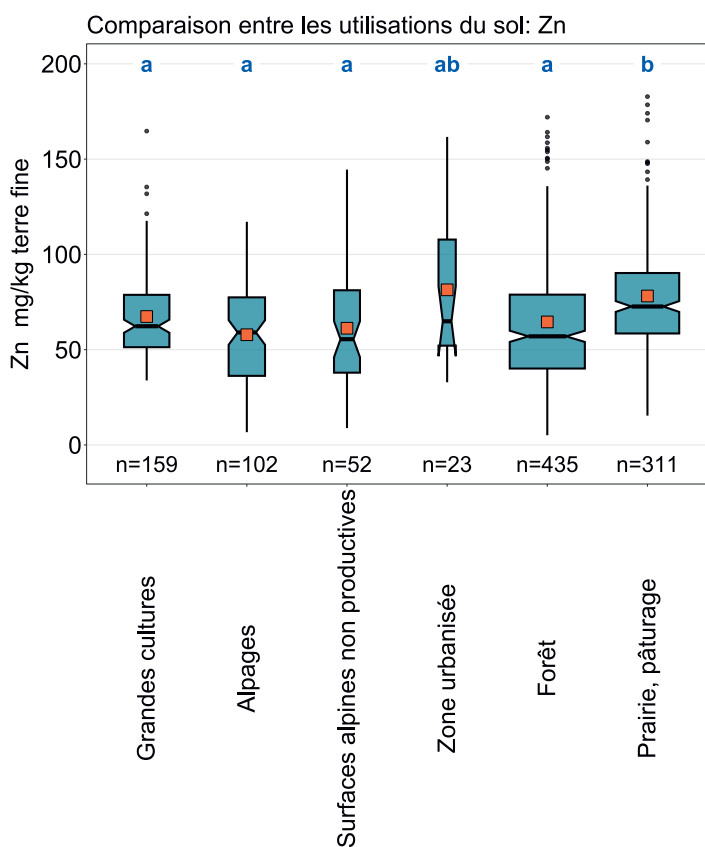
Les concentrations en zinc mesurées dans les prairies et les pâturages sont significativement plus élevées que celles mesurées dans les autres utilisations du sol (fig. 84). Ce résultat pourrait être imputable à l'utilisation d'engrais de ferme ; sur les sites du NABO, l'utilisation de ce type d'engrais a entraîné une augmentation des concentrations en zinc entre 1985 et 2009 dans les grandes cultures et les herbages intensifs (Gubler *et al.*, 2015). Outre les engrais de ferme, les dépôts d'origine atmosphérique peuvent entraîner une accumulation du zinc dans les sols, comme on l'a par exemple observé en Angleterre et dans le pays de Galles (Nicholson *et al.*, 2003).

Le zinc est un micronutriment dont les faibles concentrations dans le sol sont sources de carences dans le monde entier, mais dont les teneurs élevées peuvent être toxiques pour les plantes et les micro-organismes (Amelung *et al.*, 2018a). Selon Amelung *et al.* (2018a), il faut s'attendre à un effet phytotoxique à partir d'une valeur limite de 150 mg/kg dans les sols sableux et dans les sols avec un pH entre 5 et 6 ; cette phytotoxicité dépend cependant fortement de la disponibilité de l'élément pour les plantes. Selon les auteurs, une toxicité chronique du zinc par suite de l'ingestion d'aliments n'est pas connue chez l'être humain. La valeur de tolérance pour les surfaces agricoles utiles selon Eikmann & Kloke (1993) est de 300 mg/kg et est dépassé sur trois sites.

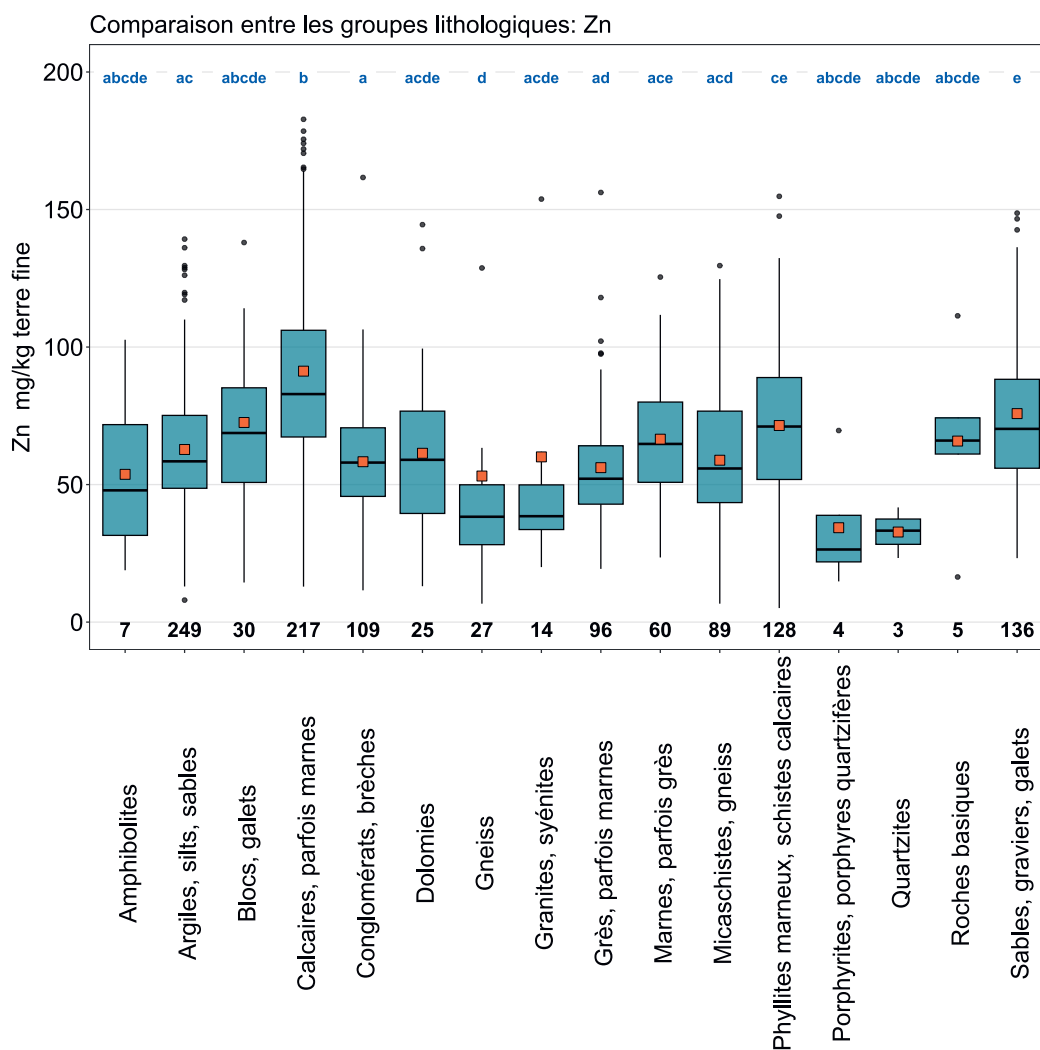
Élément	Symbole	Numéro atomique	Médiane	5 %	95 %
Zinc	Zn	30	64 mg/kg	27 mg/kg	128 mg/kg



**Figure 83** | Distribution des concentrations en zinc (mg/kg terre fine). La médiane des échantillons simples a été attribuée comme valeur pour chaque site. Le jeu de données représenté comprend les sites MBD, NABO et GEMAS. n = nombre total de sites, n h. m. = sites hors moustaches.



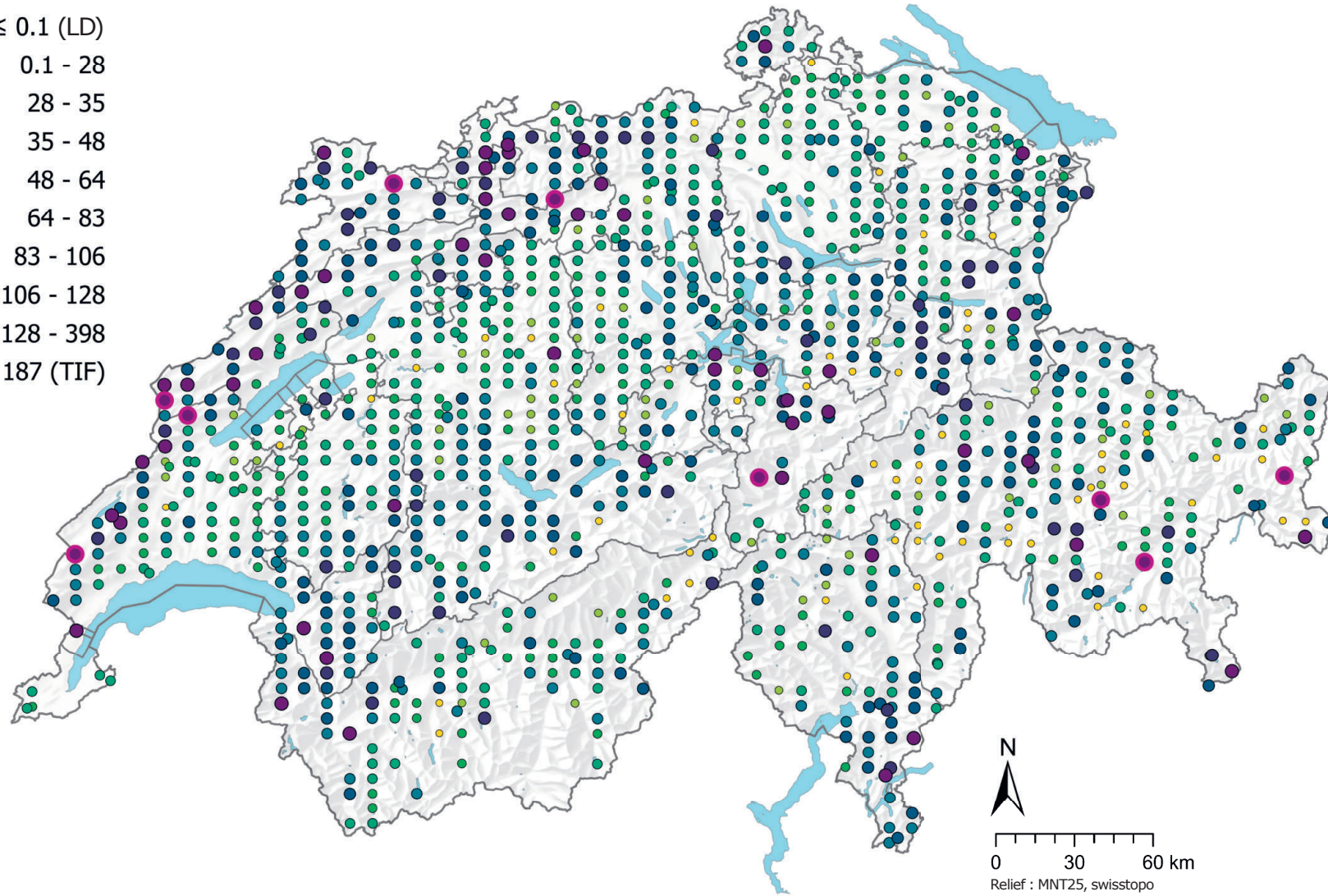
**Figure 84** | Comparaison des concentrations en zinc (mg/kg de terre fine) entre les principales utilisations du sol des sites MBD relevées dans le cadre du programme MBD Z9 (en haut) et entre les groupes lithologiques et pétrographiques de la carte lithologique de la Suisse (1:500 000, swisstopo, en bas). L'analyse se base sur la médiane des échantillons simples par site (jeux de données MBD, NABO et GEMAS). Le nombre de sites par groupe est indiqué sous la boîte. Lettres en bleu : différences significatives entre les groupes ( $p < 0.001$ ) sur la base d'un test de la somme des rangs de Wilcoxon avec un ajustement des valeurs  $p$  selon Benjamini et Hochberg. Toutes les valeurs aberrantes ne sont pas représentées. Carré orange : moyenne des données.





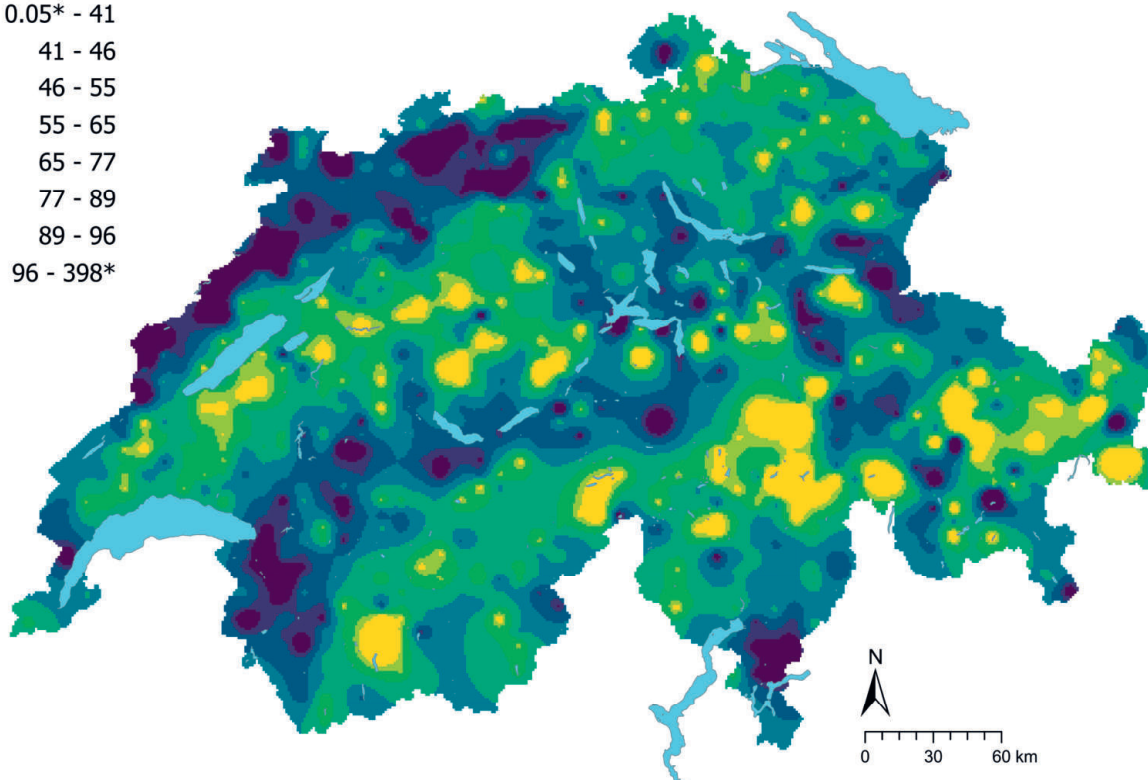
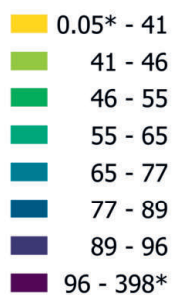
## Zn (mg/kg)

- $\leq 0.1$  (LD)
- 0.1 - 28
- 28 - 35
- 35 - 48
- 48 - 64
- 64 - 83
- 83 - 106
- 106 - 128
- 128 - 398
- $\geq 187$  (TIF)

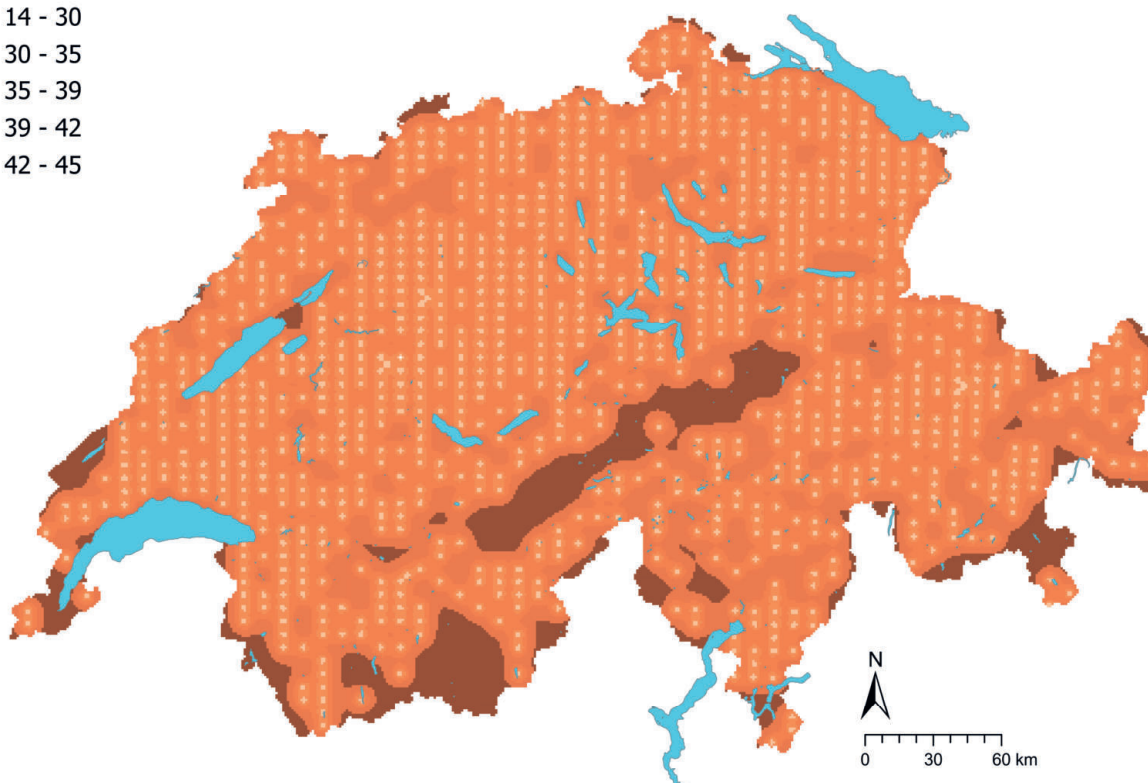
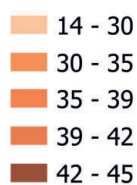


**Figure 85** | Distribution spatiale des concentrations en zinc (mg/kg terre fine) mesurées sur les sites MBD, NABO et GEMAS. Lorsqu'il y a plusieurs échantillons simples par site, la médiane est représentée. Pour les valeurs mesurées inférieures à la limite de détection (LD), on utilise 0.5 fois la valeur de la LD. Les classes correspondent aux quantiles 5%-, 10%-, 25%-, 50%-, 75%-, 90%- et 95%. TIF : Tukey Inner Fence, valeur aberrante selon Reimann et al. (2018). LD : limite de détection.

## Zn (mg/kg)



## Zn CV (%)



**Figure 86** | Concentrations en zinc interpolées (mg/kg de terre fine) des sites MBD, NABO et GEMAS (en haut) et coefficient de variation (%) des concentrations interpolées (en bas). Les concentrations ont été réparties en huit classes selon les quantiles 5%-, 10%-, 25%-, 50%-, 75%-, 90%- et 95%. Les coefficients de variation ont été répartis en cinq classes selon l'algorithme Seuils naturels de Jenks. L'interpolation a été effectuée par krigeage ordinaire (grille de 1 km × 1 km). Pour les classes des valeurs interpolées, la valeur minimale calculée à partir de la limite de détection et la valeur maximale des données ponctuelles (\*) sont indiquées.

## 5 Caractéristiques pédologiques dans la couche supérieure des sols de Suisse

Outre les concentrations en éléments, les paramètres pédologiques suivants ont souvent été mesurés dans les échantillons de sol des jeux de données MBD, NABO, GEMAS et UB : le carbone organique total (TOC), la teneur en azote total (TN), le pH et la granulométrie (cf. 2). Les résultats de ces analyses sont présentés dans le tableau 3 et résumés dans les parties 5.1 à 5.4.

Comme il existe déjà des cartes modélisées à l'échelle de la Suisse établies sur la base du jeu de données MBD pour le pH, l'azote total, le TOC et le rapport C/N (Descombes *et al.*, 2020), nous n'avons pas procédé à une interpolation.

**Tableau 3 |** Médiane, quantiles, maximum, minimum et écarts absolus médians (MAD) des caractéristiques pédologiques mesurées dans la couche supérieure du sol (0–20 cm). Le tableau présente les résultats du jeu de données combiné et les résultats des sites MBD, NABO et GEMAS. La médiane de tous les échantillons simples par site a été prise en compte pour l'analyse des données. La colonne n contient le nombre de données utilisées pour l'analyse. TOC : carbone organique total, CEC : capacité d'échange cationique, TC : carbone total, TN : azote total. Saturation en bases (Agroscope, 2020c), carbonate de calcium (Agroscope, 2020b), CEC potentielle (Agroscope, 2020c, d, e) et granulométrie de la terre fine (KOF ; Agroscope, 2020a) : méthodes de référence des stations de recherche Agroscope.

	Procédure de mesure	Unité	Tous les sites		MBD, NABO, GEMAS								
			Médiane	n	Médiane	n	5 %	25 %	75 %	95 %	Min	Max	MAD
Saturation en bases	Valeur calculée, selon Agroscope (2020c)	%	65	210	65	210	4	30	87	100	1	100	38
Carbonate de calcium CaCO <sub>3</sub>	Selon Agroscope (2020b), y c. MgCO <sub>3</sub>	% poids	3.2	496	3	496	0.1	0.4	16.4	39.2	0.0	90.8	4.6
Rapport C/N	Valeur calculée	–	11	1173	11	1173	8	10	15	21	3	68	3
Teneur en humus	Teneur en humus selon KOF	% poids	5.45	2137	6	1078	2.4	4.4	9.9	20.5	0.2	102.1	3.6
CEC effective	Ca + Mg + K + Na, d'après ISO/DIS 11260 : 2017	cmol/kg	17	421	17	421	7	12	24	35	2	47	8
CEC potentielle	Ca + Mg + K + Na + H, selon Agroscope (2020c, d, e)	cmol/kg	22	520	22	520	10	17	30	43	0	104	9
Classe granulométrique	Classe granulométrique CH 1 à 13	–	6	933	6	933	3	4	6	9	1	13	1
pH	Extraction d'une durée de 2 h dans 0.01 M CaCl <sub>2</sub>	–	6.2	3729	5.6	1183	3.5	4.5	6.8	7.4	2.7	8.0	1.7
Densité apparente de la terre fine	KOF (Agroscope, 2020a)	kg/dm <sup>3</sup>	0.82	1183	0.82	1183	0.33	0.60	1.02	1.27	0.08	3.77	0.32
Teneur en sable	Dans la terre fine minérale ; d'après KOF	%	48	969	48	969	21	36	59	72	7	86	17
Teneur en silt	D'après KOF	%	31	976	31	976	18	25	36	47	11	74	8
TC	Combustion sèche	%	4.2	1172	4.2	1172	1.5	2.8	6.4	12.4	0.2	51.8	2.5
TC pool 20 cm	Réserve TC 0–20 cm	t/ha	67	513	67	513	34	52	89	124	18	268	27
TN	Combustion sèche		0.32	1172	0.32	1172	0.14	0.23	0.45	0.77	0.02	2.34	0.17
TN pool 20 cm	Réserve TN 0–20 cm	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 <sub>3</sub> * 0.12	%	3.8	1173	3.8	1173	1.4	2.5	5.5	11.7	0.1	51.8	2.0
TOC pool 20 cm	Réserve TOC 0–20 cm	t/ha	61	1172	61	1172	29	47	76	104	2	780	21
Teneur en argile	D'après KOF	%	19.5	976	19.5	976	7.5	14.0	27.7	41.0	0.5	60.2	9.6
Matière sèche	Teneur en eau résiduelle des échantillons séchés à 40 °C vs séchage à 105 °C	%	98	1078	98	1078	95	97	98	99	90	100	1

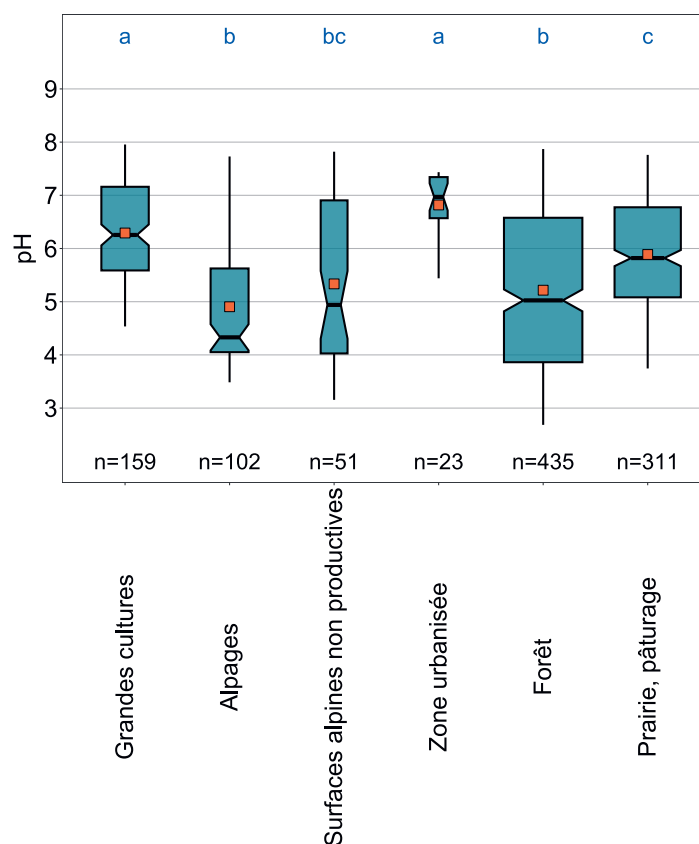
## 5.1 Valeur du pH

La valeur du pH est celle pour laquelle il existe le plus de données issues des échantillons de la couche supérieure du sol, car elle a été mesurée sur presque tous les sites pour lesquels les concentrations ont été déterminées selon l'OSol. La médiane du pH sur l'ensemble des sites (3729) est de 6.2, ce qui correspond à la classe «neutre» dans la classification des sols de Suisse (BGS, 2010). Pour les seuls jeux de données MBD et NABO (1183 sites), la médiane du pH des sols supérieurs passe à 5.6, ce qui correspond à la classe «faiblement acide».

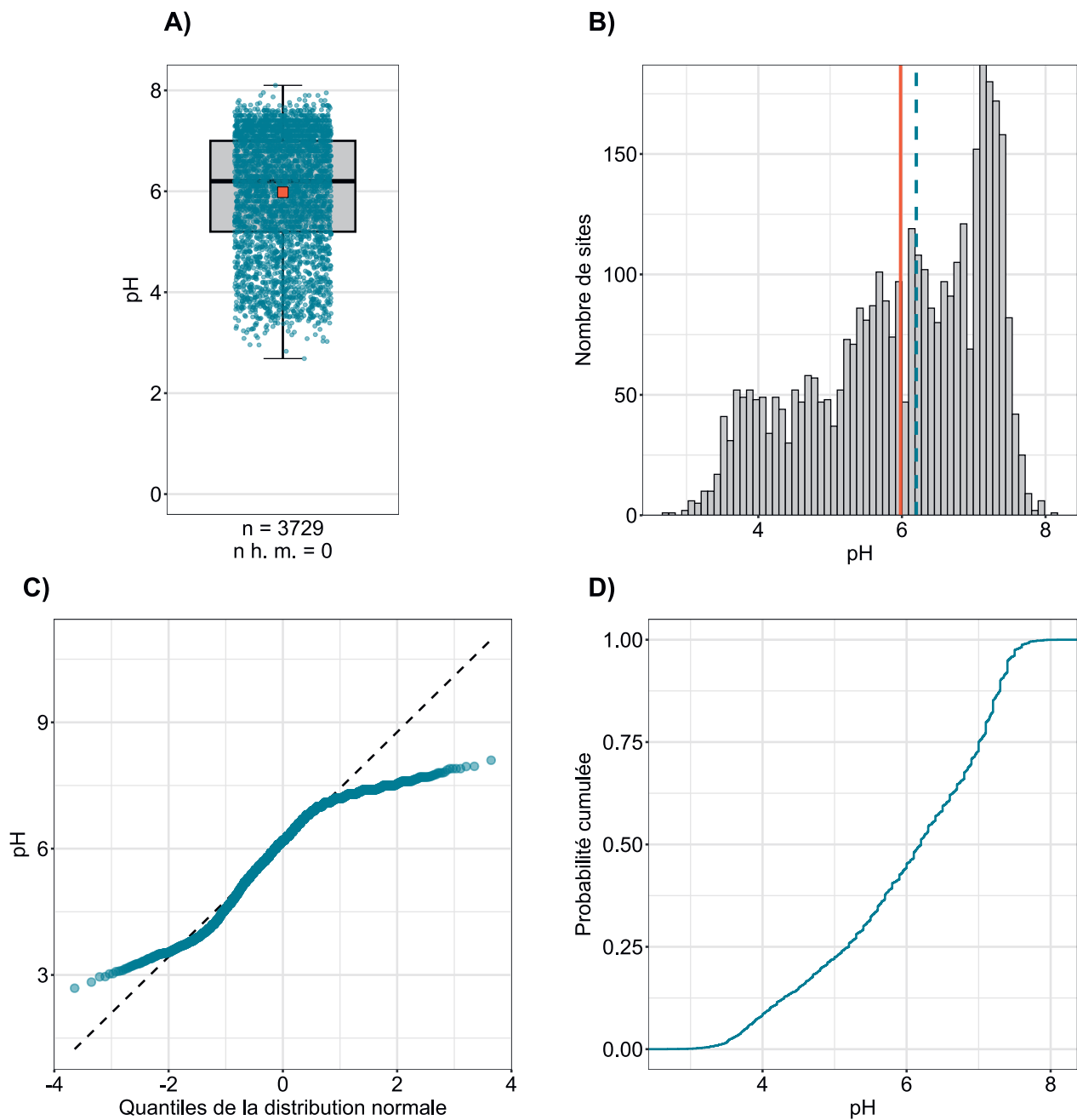
Contrairement aux concentrations des éléments, le pH suit une distribution asymétrique avec un coefficient négatif et montre une dispersion des valeurs (fig. 88). Le domaine alcalin est clairement délimité dans l'histogramme.

Les sites avec un pH élevé se trouvent principalement dans le nord de la Suisse et à différents endroits sur le Plateau, dans les Alpes et la vallée du Rhin (fig. 89). La répartition est influencée non seulement par la roche-mère contenant du calcaire mais aussi par le chaulage des sols dans l'agriculture. Le rôle tampon de la couche supérieure du sol contre les atteintes acides induit par les carbonates est cependant limité : dès que tous les carbonates sont dissous, le pH du sol diminue relativement vite (Amelung *et al.*, 2018c). C'est aussi le cas dans le nord-ouest du Jura, où le pH de la couche supérieure du sol se situe déjà dans la classe «faiblement acide» malgré la roche-mère riche en calcaire.

Les pH dans la couche supérieure du sol significativement les plus élevés ont été mesurés sur les terres assolées et dans les zones urbanisées. Les pH les plus bas ont été mesurés sur les sites forestiers et dans les alpages (fig. 87).



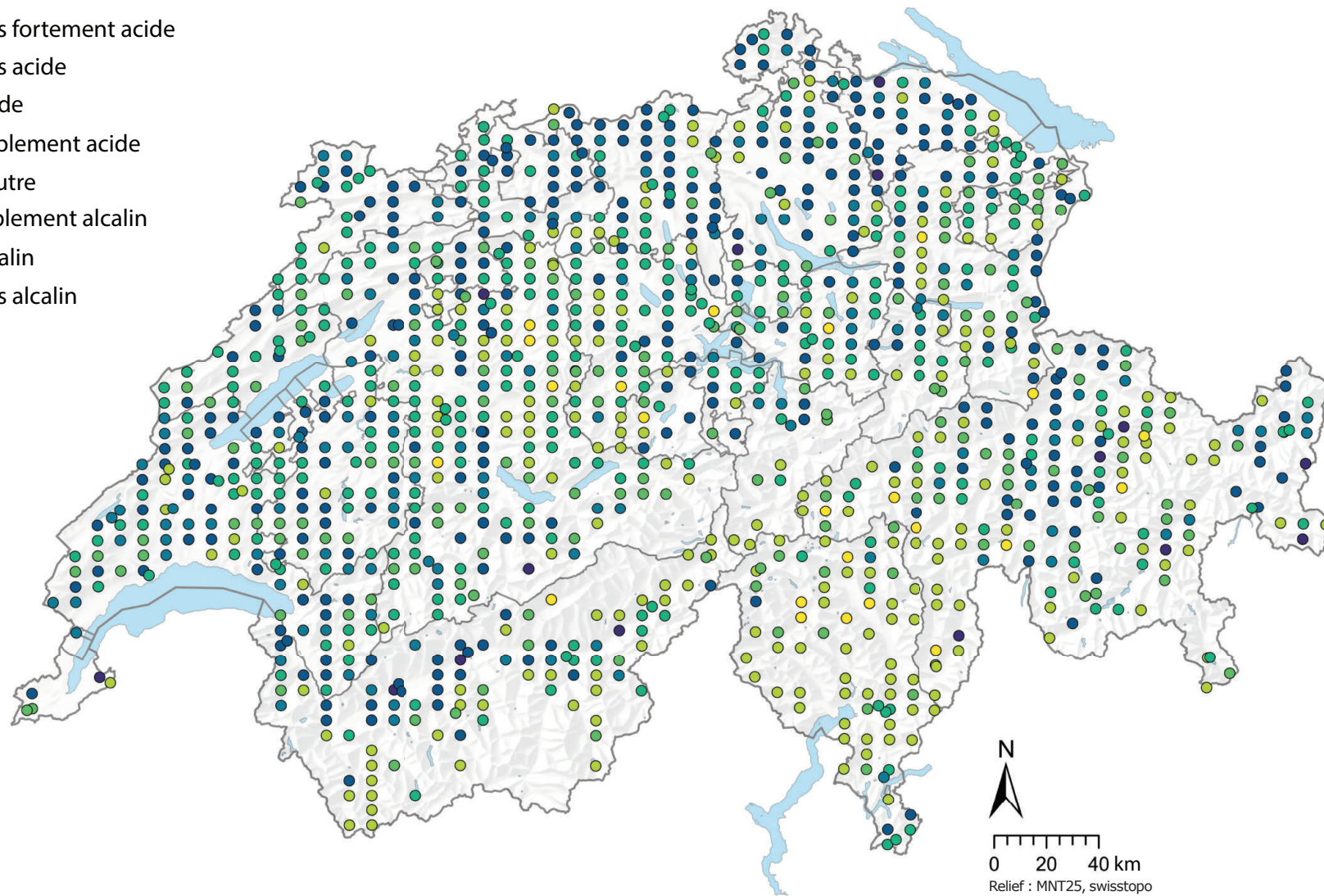
**Figure 87** | Comparaison de la valeur du pH entre les principales utilisations cartographiées des sites MBD. L'analyse se base sur la médiane des échantillons simples par site. Le nombre de sites par groupe est indiqué sous la boîte. Lettres en bleu : différences significatives entre les groupes ( $p < 0.001$ ) sur la base d'un test de la somme des rangs de Wilcoxon avec un ajustement des valeurs p selon Benjamini et Hochberg.



**Figure 88** | Distribution de la valeur du pH. La médiane des échantillons simples a été attribuée comme valeur pour chaque site. Le jeu de données représenté comprend les sites MBD, NABO et UB. n = nombre total de sites, n h. m. = sites hors moustaches.

## pH

- Très fortement acide
- Très acide
- Acide
- Faiblement acide
- Neutre
- faiblement alcalin
- Alcalin
- Très alcalin



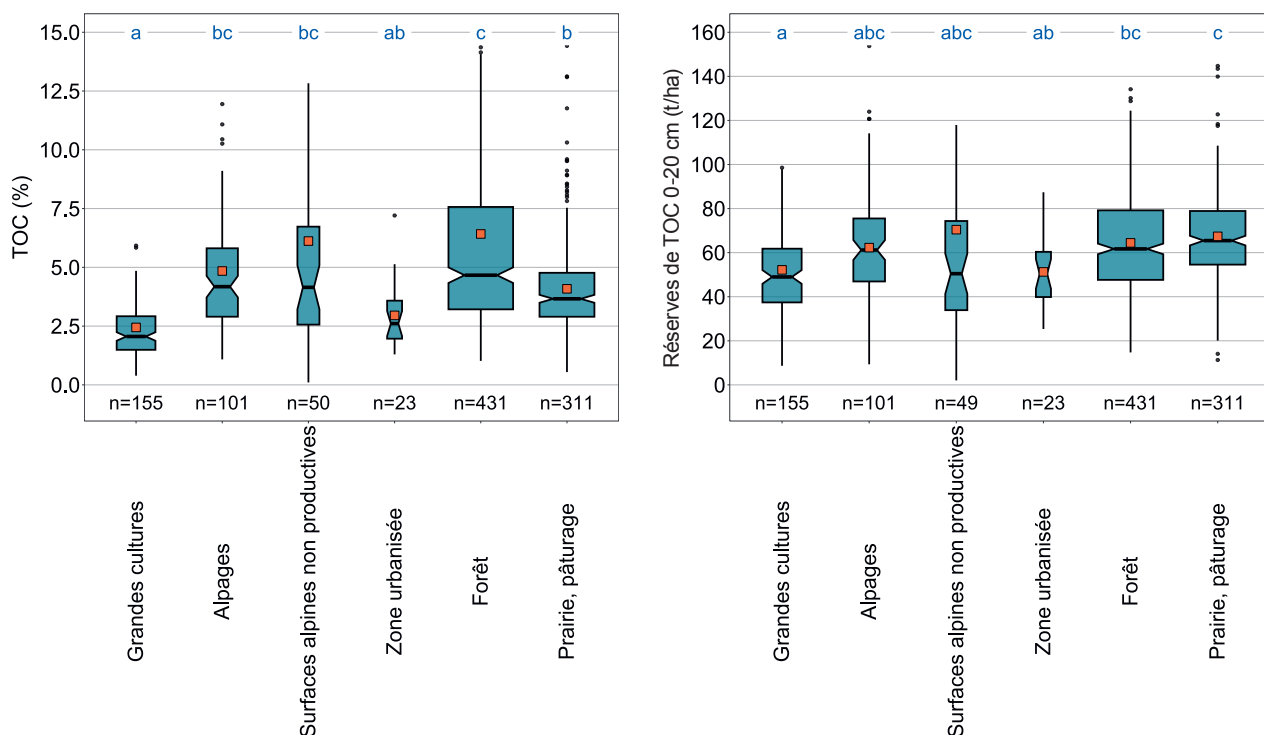
**Figure 89** | Distribution spatiale de la valeur du pH mesurée dans une solution  $\text{CaCl}_2$  des échantillons de sol MBD et NABO. Lorsqu'il y a plusieurs échantillons simples par site, la médiane est représentée. La valeur du pH a été répartie dans les classes suivantes figurant dans la classification des sols de Suisse (BGS, 2010) : très fortement acide < 3.3, très acide 3.3–4.3, acide 4.4–5.0, faiblement acide 5.1–6.1, neutre 6.2–6.7, faiblement alcalin 6.8–7.6, alcalin 7.7–8.2 et très alcalin > 8.2.

## 5.2 Carbone organique

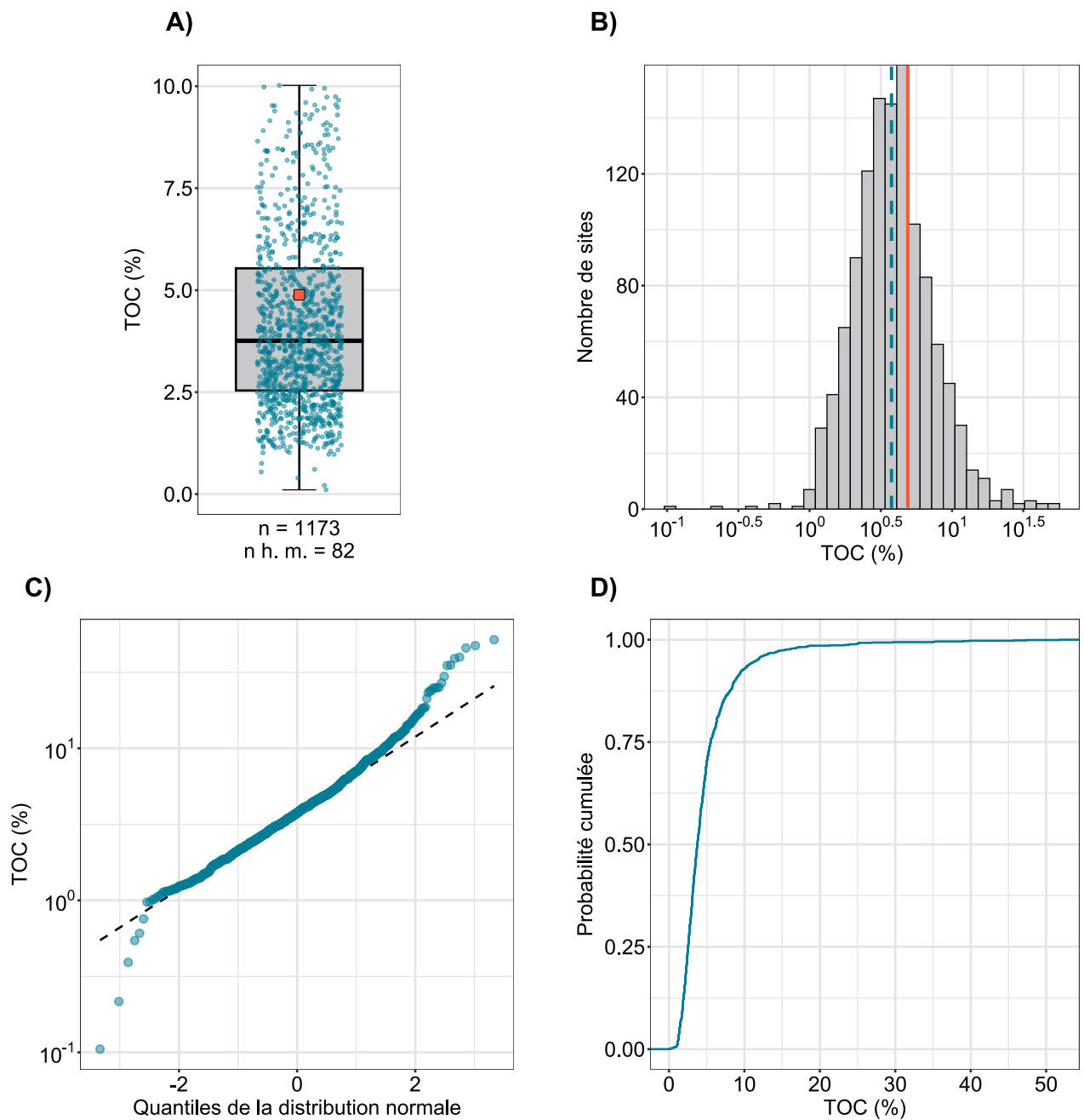
La médiane du carbone organique total (TOC) dans les sols supérieurs de Suisse est de 3.8 % (tab. 3, fig. 91). En partant de l'hypothèse que, selon la conversion de Gubler *et al.* (2018), le TOC correspond à peu près à la matière organique du sol (humus), la médiane du TOC se trouve dans le domaine humifère selon la classification des sols de Suisse (BGS, 2010).

Les teneurs en TOC relevées sur le Plateau sont basses (fig. 92). Les surfaces assolées ont en particulier les teneurs les plus faibles par rapport aux autres utilisations du sol (fig. 90). La teneur en carbonate de calcium n'a pas été déduite du carbone total mesuré pour le calcul du TOC quand la valeur du pH était <6.5. Cependant, la valeur du pH des sols agricoles chaulés peut également rester inférieure à 6.5 (Amelung *et al.*, 2018c). Il n'est donc pas exclu que la teneur en TOC soit encore plus basse sur certains sites agricoles. Les teneurs en TOC significativement les plus élevées ont été mesurées sur des sites forestiers ; à cet égard, il faut noter que la couche organique contenue dans les premiers 20cm du sol a aussi été prise dans l'échantillon.

Outre la teneur en carbone organique, il est également intéressant de considérer les réserves de carbone dans la couche supérieure du sol, en particulier au regard de la séquestration du carbone et de la perte de la fertilité du sol due à la dégradation de ce dernier. Les réserves de TOC présentent une distribution spatiale semblable à celle de la teneur en TOC (fig. 93). Les valeurs particulièrement basses n'ont pas seulement été relevées sur le Plateau, mais aussi dans les zones subalpines à alpines. Les réserves de TOC les plus faibles se trouvent sur les sites de grandes cultures et les réserves les plus élevées dans les prairies et les pâturages. Ces résultats sont similaires à ceux d'études antérieures, par exemple Guillaume *et al.* (2022).



**Figure 90** | Comparaison du carbone organique total (TOC, %) et de la réserve en TOC (t/ha) de la couche supérieure du sol à une profondeur de 0 à 20 cm entre les principales utilisations cartographiées des sites MBD. L'analyse se base sur la médiane des échantillons simples par site. Le nombre de sites par groupe est indiqué sous la boîte ; toutes les valeurs aberrantes ne sont pas représentées. Lettres en bleu : différences significatives entre les groupes ( $p < 0.001$ ) sur la base d'un test de la somme des rangs de Wilcoxon avec un ajustement des valeurs p selon Benjamini et Hochberg. Les 99.5 % des données sont représentés. Carré orange : moyenne des données.

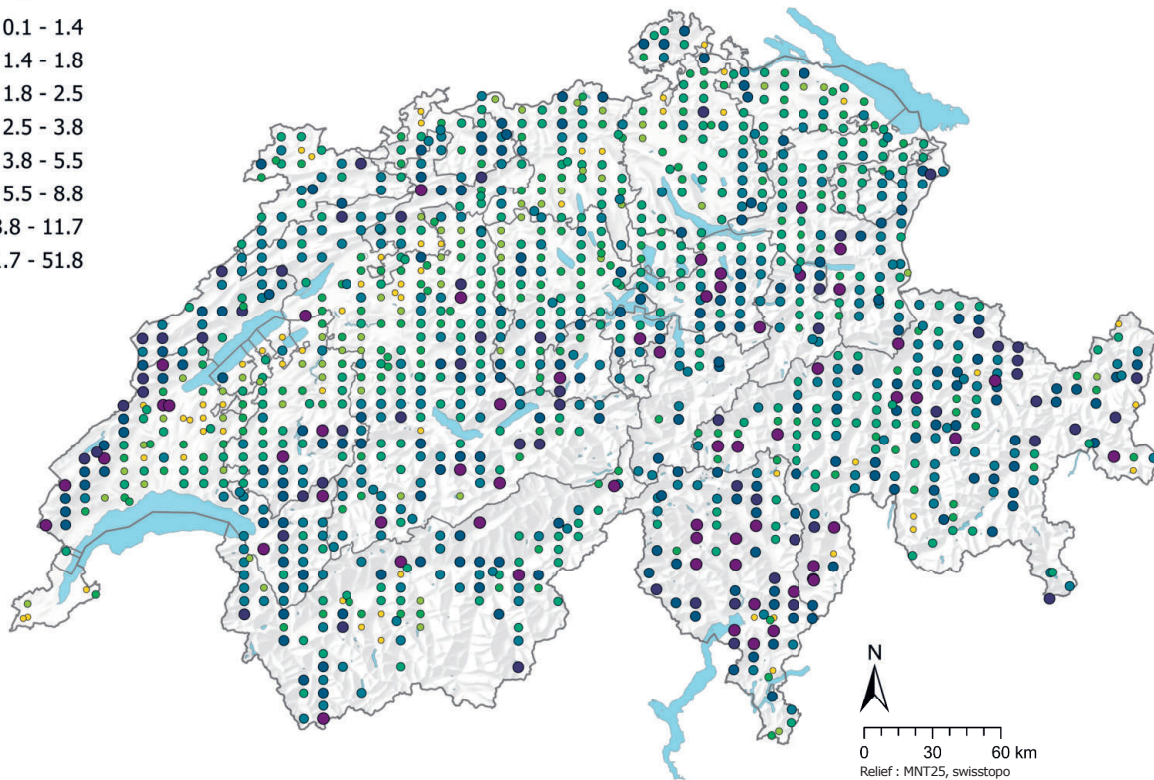


**Figure 91** | Distribution du carbone organique total (TOC, 20%). La médiane des échantillons simples a été attribuée comme valeur pour chaque site. Le jeu de données représenté comprend les sites MBD et NABO.  $n$  = nombre total de sites,  $n \text{ h. m.}$  = sites hors moustaches.



## TOC (%)

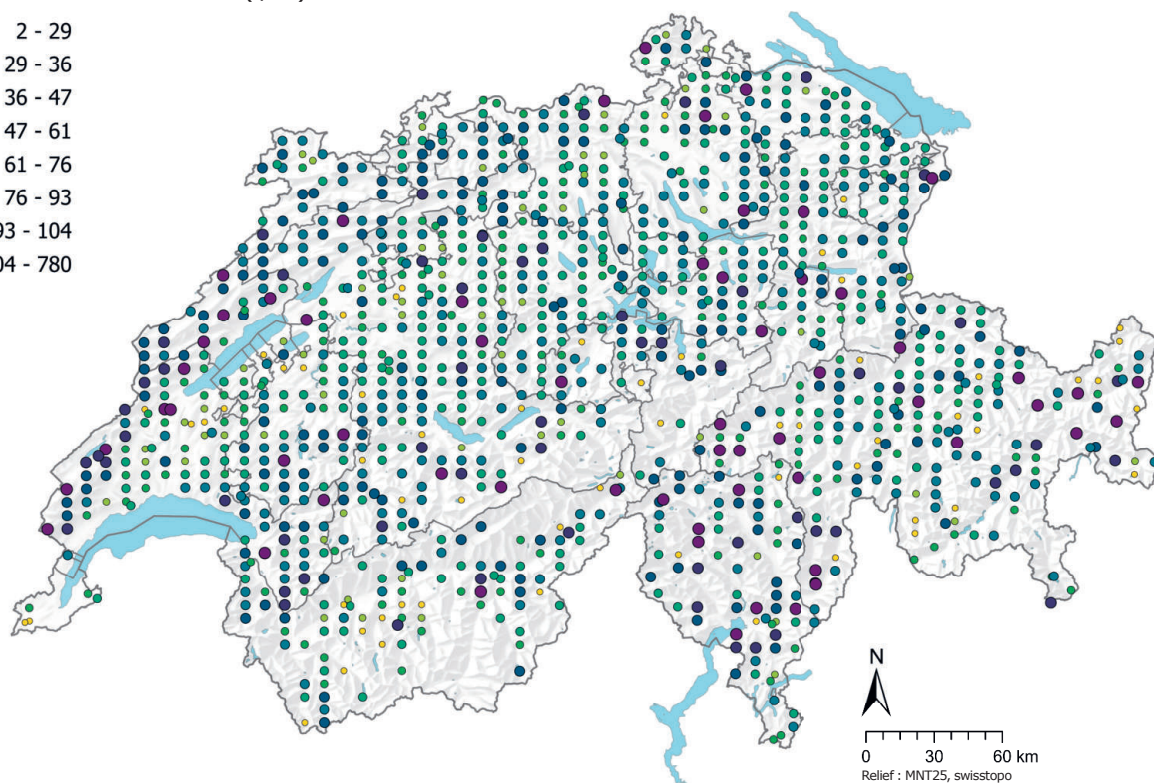
- 0.1 - 1.4
- 1.4 - 1.8
- 1.8 - 2.5
- 2.5 - 3.8
- 3.8 - 5.5
- 5.5 - 8.8
- 8.8 - 11.7
- 11.7 - 51.8



**Figure 92** | Distribution spatiale du carbone organique total (TOC, %) mesuré dans les échantillons de sol MBD et NABO. Lorsqu'il y a plusieurs échantillons simples par site, la médiane est représentée. Les classes correspondent aux quantiles 5%-, 10%-, 25%-, 50%-, 75%-, 90%- et 95%.

## Réserves de TOC 0-20 cm (t/ha)

- 2 - 29
- 29 - 36
- 36 - 47
- 47 - 61
- 61 - 76
- 76 - 93
- 93 - 104
- 104 - 780

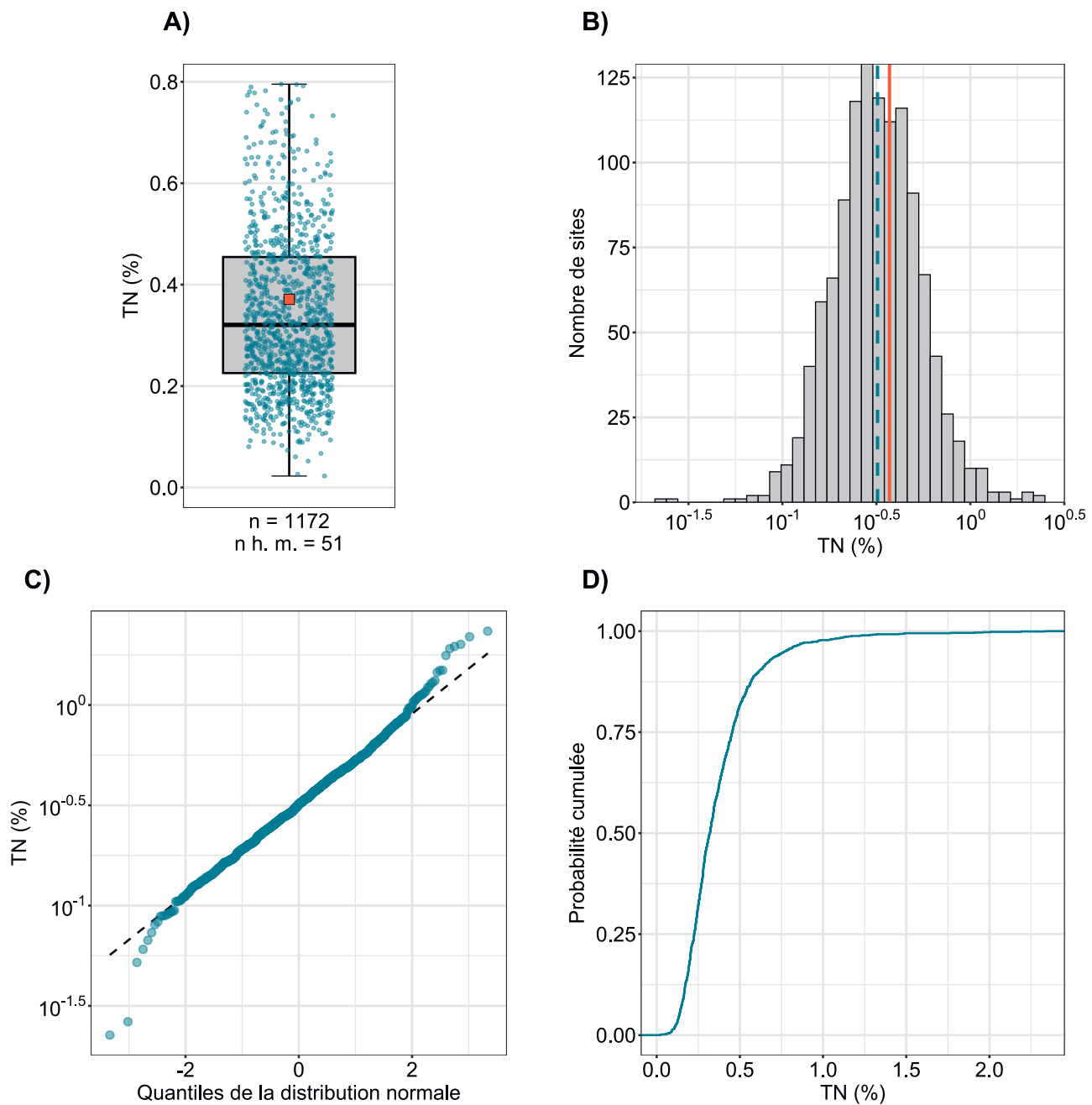


**Figure 93** | Distribution spatiale de la réserve en TOC (t/ha) calculée à partir des concentrations en TOC des sites MBD et NABO (profondeur de 0 à 20 cm). Lorsqu'il y a plusieurs échantillons simples par site, la médiane est représentée. Les classes correspondent aux quantiles 5%-, 10%-, 25%-, 50%-, 75%-, 90%- et 95%.

## 5.3 Azote

L'azote est un nutriment majeur indispensable à la croissance des plantes ; un excédent d'azote dû à la fertilisation et aux apports atmosphériques peut cependant entraîner une perte de la biodiversité ainsi qu'une eutrophisation et une acidification des sols (OFEV, 2017). Sur l'ensemble des sites, la médiane de l'azote total (TN) mesuré dans les sols supérieurs est de 0.32 % (tab. 3, fig. 94). Selon Amelung *et al.* (2018b), les concentrations en TN dans les horizons cultivés des sols minéraux du climat tempéré-humide sont équivalentes à 0.07–0.2 %, ce qui est légèrement inférieur à la médiane dans les sols supérieurs de Suisse. Comme pour le TOC, les faibles concentrations en TN sont particulièrement fréquentes dans les terres assolées du Plateau (fig. 95). Ce résultat ne surprend pas, puisque de l'azote est perdu au moment de la récolte par l'accumulation dans les plantes cultivées puis apporté lors de la fertilisation et que, d'autre part, il est lié dans la matière organique du sol. Les teneurs en azote sont comparativement plus élevées dans le nord-ouest du Jura, les Préalpes et au Tessin, ce qui pourrait indiquer des apports atmosphériques, en particulier au Tessin.

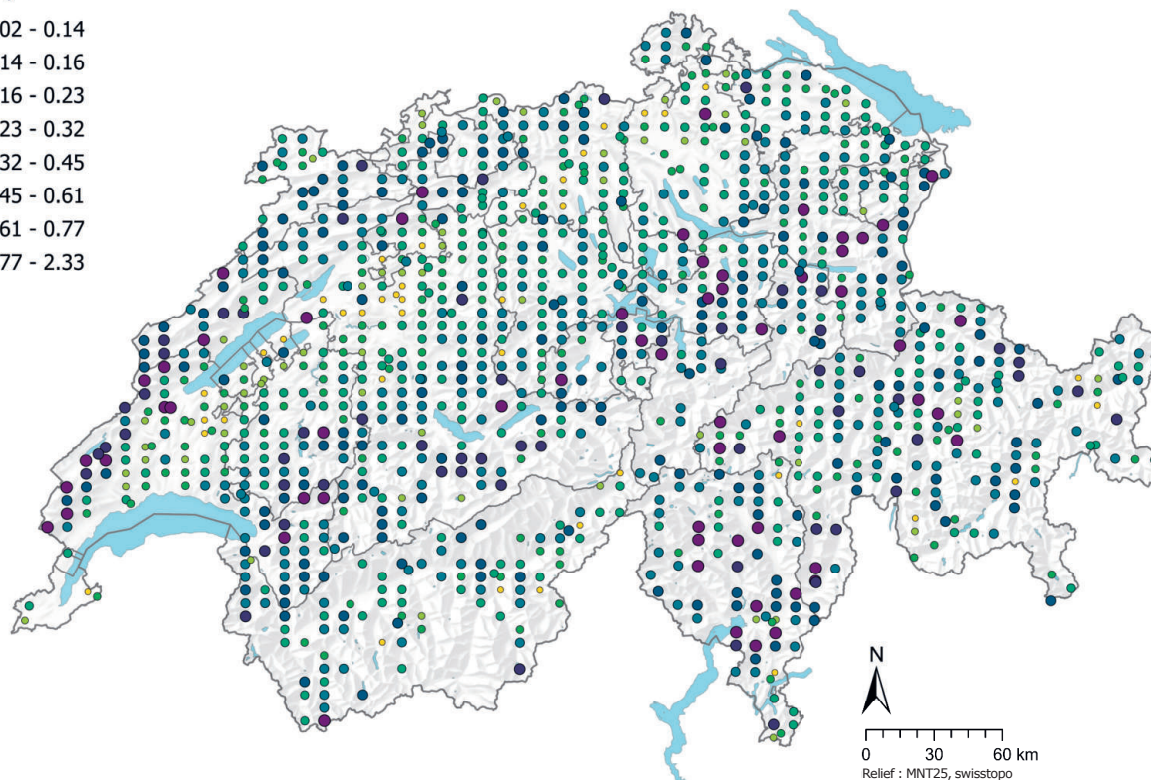
Le rapport carbone sur azote (rapport C/N) peut être utilisé comme valeur approximative de la dégradabilité de la matière organique du sol (Amelung *et al.*, 2018c). En règle générale, les sites de grandes cultures et les sols des sites d'herbages présentent un rapport C/N compris entre < 10 et 15, les sols forestiers fortement acidifiés entre 25 et 38 et les hauts marais entre 40 et 60 (Amelung *et al.*, 2018b). Lorsque le rapport C/N est faible (< 25), par exemple lorsque les bactéries du sol sont mortes (5–8), la dégradation libère de l'azote potentiellement disponible pour les plantes (Amelung *et al.*, 2018b).



**Figure 94 |** Distribution de l'azote total (TN, %). La médiane des échantillons simples a été attribuée comme valeur pour chaque site. Le jeu de données représenté comprend les sites MBD et NABO.  $n$  = nombre total de sites,  $n \text{ h. m.}$  = sites hors moustaches.

TN (%)

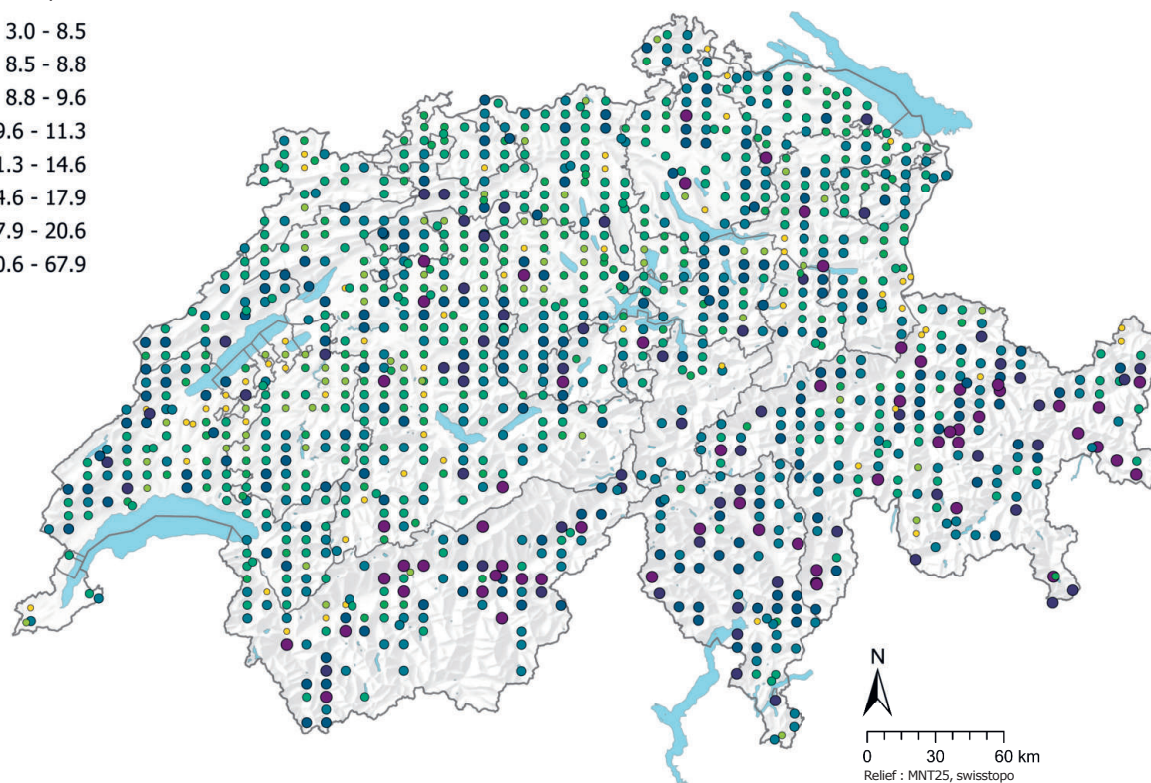
- 0.02 - 0.14
- 0.14 - 0.16
- 0.16 - 0.23
- 0.23 - 0.32
- 0.32 - 0.45
- 0.45 - 0.61
- 0.61 - 0.77
- 0.77 - 2.33



**Figure 95** | Distribution spatiale de l'azote total (TN, %) mesuré dans les échantillons de sol MBD et NABO. Lorsqu'il y a plusieurs échantillons simples par site, la médiane est représentée. Les classes correspondent aux quantiles 5%-, 10%-, 25%-, 50%-, 75%-, 90% - et 95 %.

Rapport 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

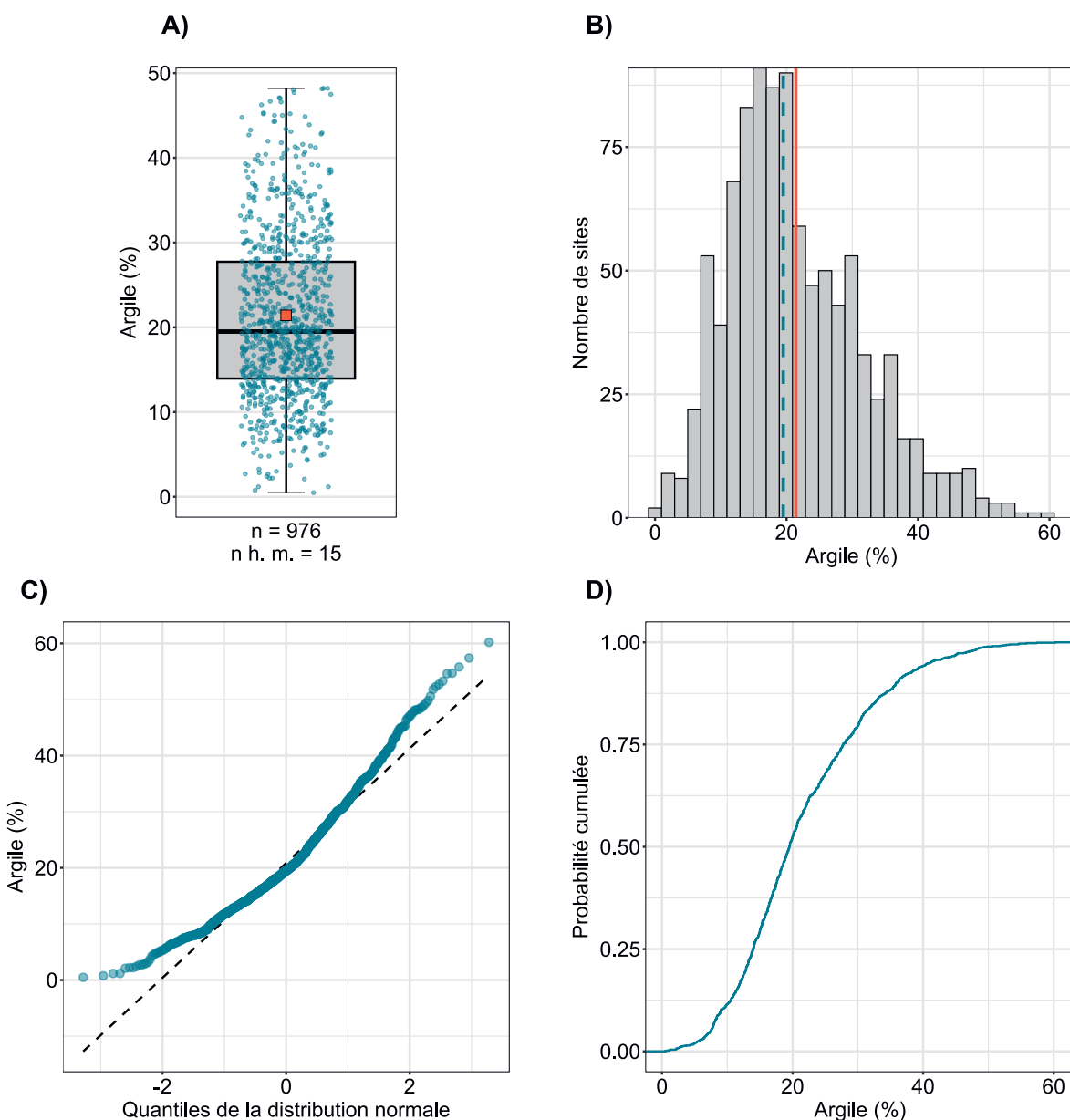


**Figure 96** | Distribution spatiale du rapport C/N calculé à partir des concentrations totales en carbone et en azote dans les échantillons de sol MBD et NABO. Lorsqu'il y a plusieurs échantillons simples par site, la médiane est représentée. Les classes correspondent aux quantiles 5%-, 10%-, 25%-, 50%-, 75%-, 90% - et 95 %.

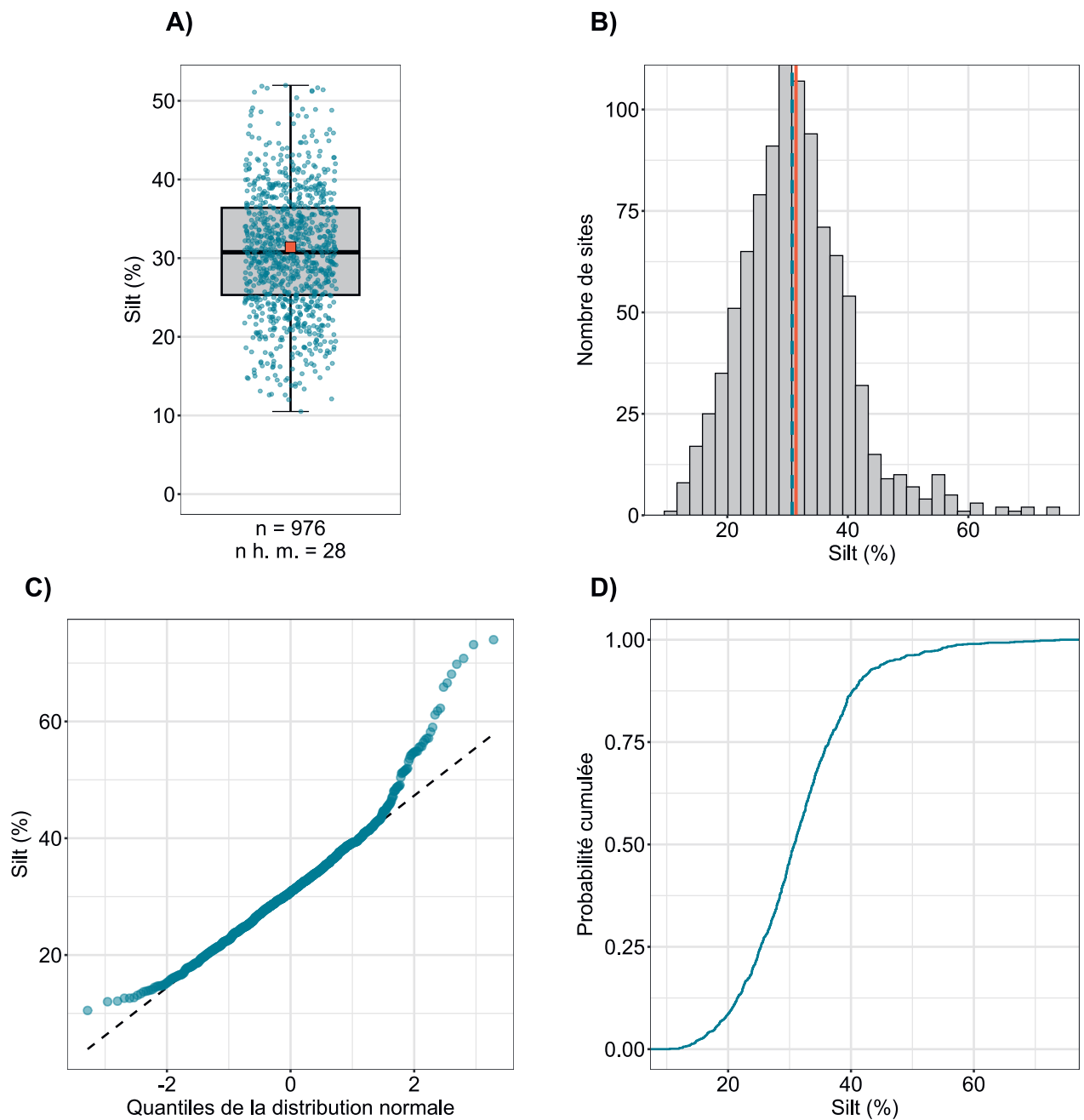
## 5.4 Granulométrie de la terre fine

Les classes granulométriques de la terre fine minérale ont été dérivées à partir des teneurs en argile, en sable et en silt, conformément à la classification des sols de Suisse (BGS, 2010) et sont visualisées dans la figure 100. Alors que les sols sableux prédominent en Valais, au Tessin et aux Grisons, les sols argileux et silteux prévalent dans le nord-ouest de la Suisse et les Préalpes septentrionales. Le Plateau est caractérisé par des sols limoneux.

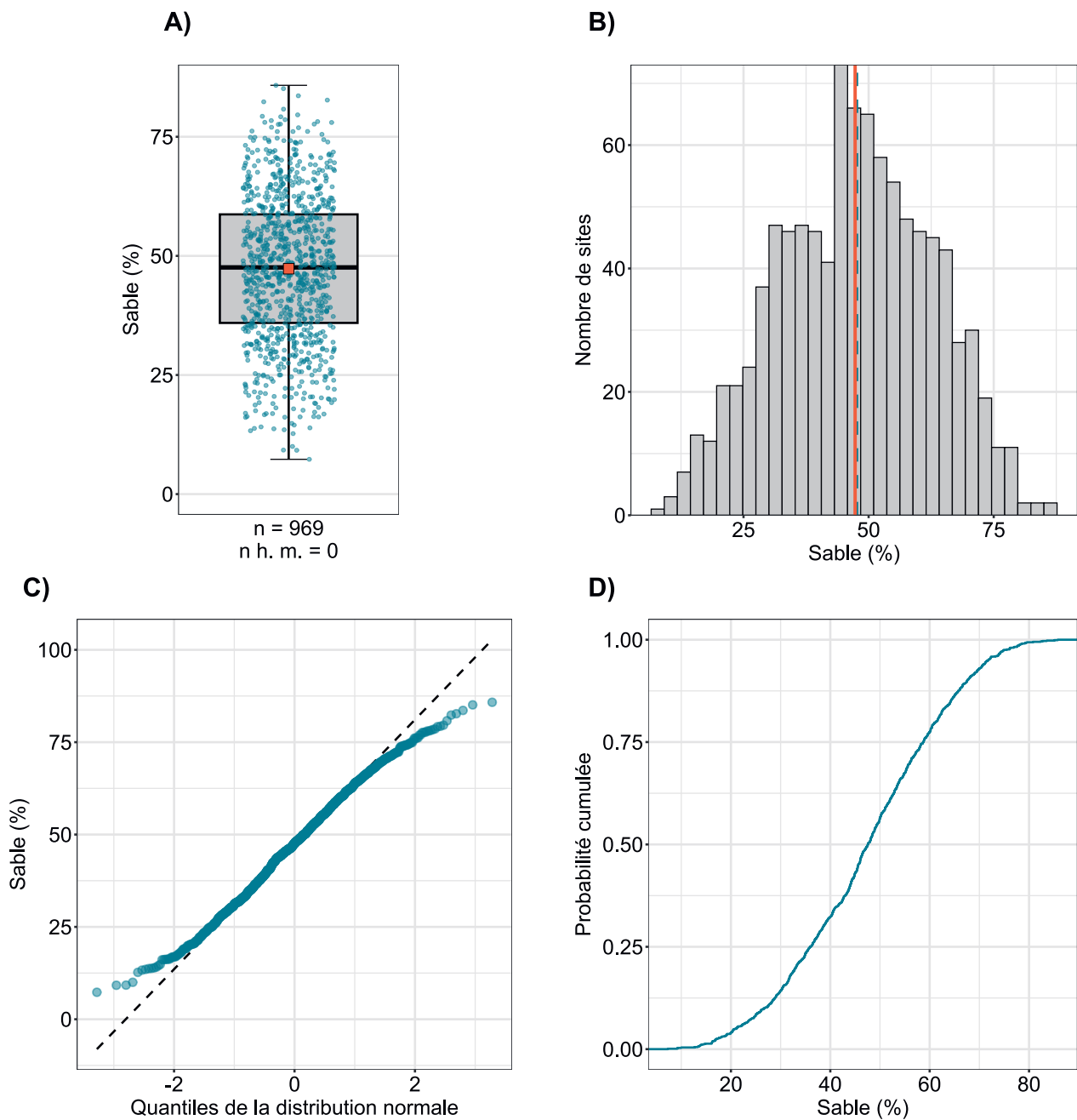
La teneur en argile mesurée est indiquée séparément, car les minéraux argileux peuvent fortement influencer l'immobilisation des métaux lourds et d'autres éléments traces dans le sol par des processus de sorption. Selon le pH, les minéraux argileux peuvent par exemple fortement lier les cations  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$ . En plus de ces processus d'immobilisation, les roches argileuses peuvent aussi faire fonction de sources : les roches argileuses bitumineuses possèdent par exemple des teneurs élevées à très élevées en cadmium (Tuchschnid, 1995). La médiane de la teneur en argile mesurée dans les échantillons de la couche supérieure du sol est d'environ 20 % et est donc située dans le domaine limoneux (tab. 3, fig. 97). Des teneurs en argile comparativement élevées ont été mesurées dans le Jura et les Préalpes septentrionales (fig. 101) ; la teneur en sable dans la couche supérieure des sols de ces régions est ainsi faible (fig. 103).



**Figure 97** | Distribution de la teneur en argile (%). La médiane des échantillons simples a été attribuée comme valeur pour chaque site. Le jeu de données représenté comprend les sites MBD et NABO.  $n$  = nombre total de sites,  $n \text{ h. m.}$  = sites hors moustaches.



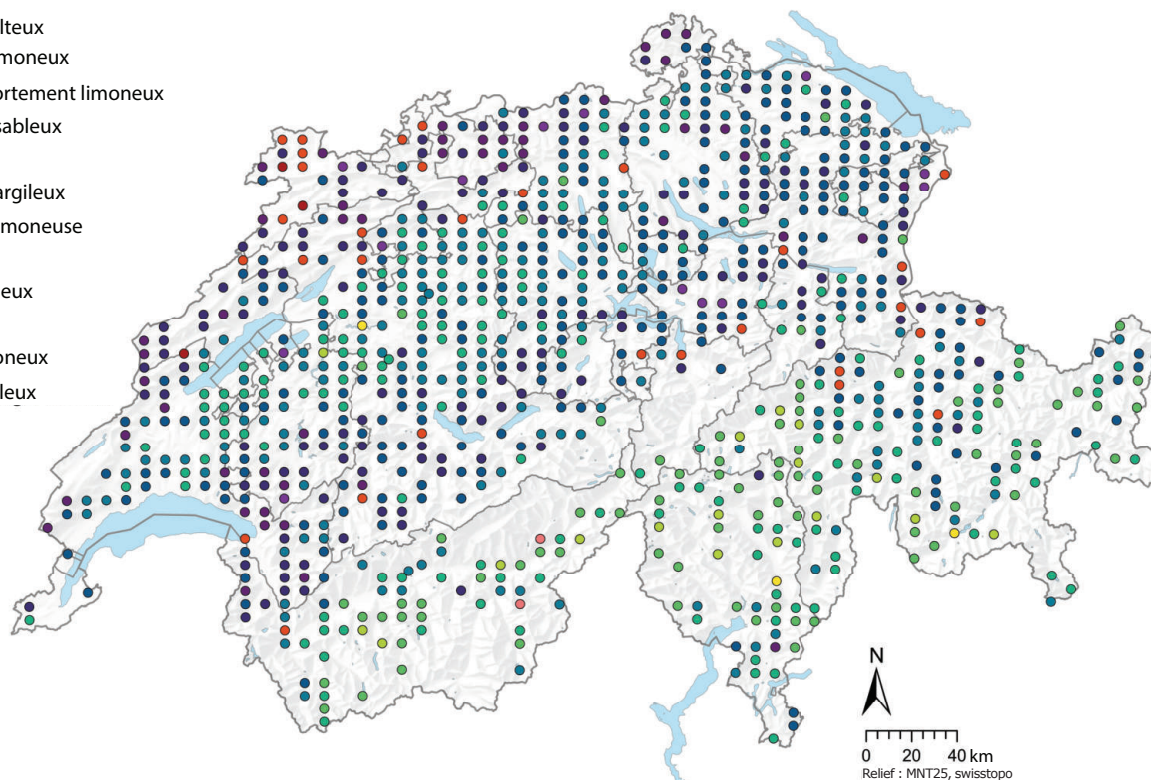
**Figure 98** | Distribution de la teneur en silt (%). La médiane des échantillons simples a été attribuée comme valeur pour chaque site. Le jeu de données représenté comprend les sites MBD et NABO.  $n$  = nombre total de sites,  $n \text{ h. m.}$  = sites hors moustaches.



**Figure 99** | Distribution de la teneur en sable (%). La médiane des échantillons simples a été attribuée comme valeur pour chaque site. Le jeu de données représenté comprend les sites MBD et NABO.  $n$  = nombre total de sites,  $n \text{ h. m.}$  = sites hors moustaches.

## Classes granulométriques

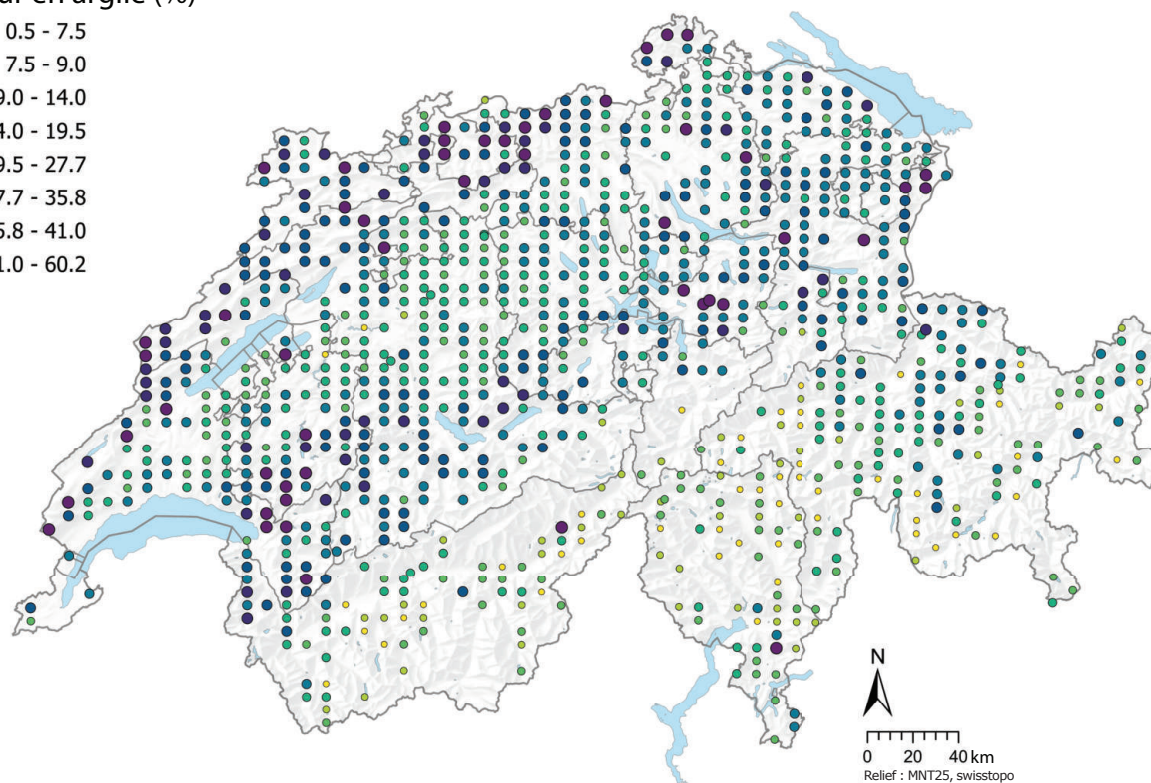
- Sable
- Sable silteux
- Sable limoneux
- Sable fortement limoneux
- Limon sableux
- Limon
- Limon argileux
- Argile limoneuse
- Argile
- Silt sableux
- Silt
- Silt limoneux
- Silt argileux



**Figure 100** | Distribution spatiale des classes granulométriques de la terre fine (sites MBD et NABO). Lorsqu'il y a plusieurs échantillons simples par site, la médiane est représentée. Les classes granulométriques ont été calculées à partir des teneurs en argile et en silt mesurées, conformément à la classification des sols de Suisse (BGS, 2010).

## Teneur en argile (%)

- 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

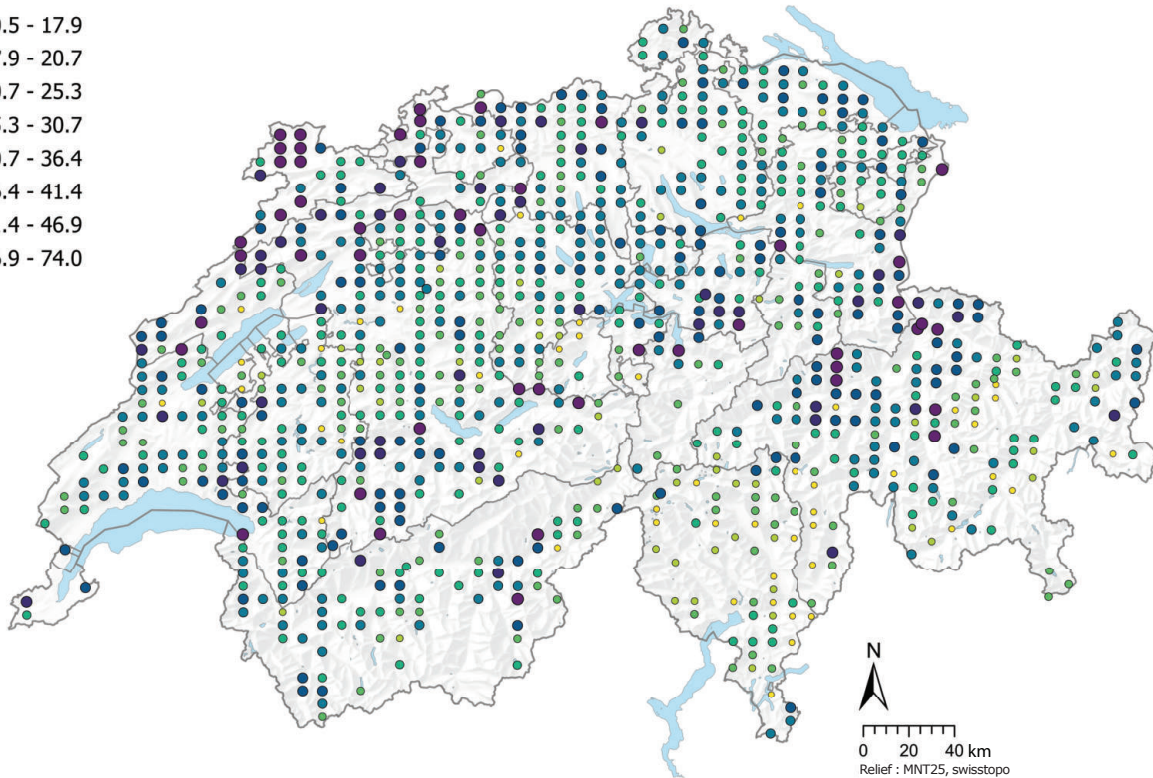


**Figure 101** | Distribution spatiale de la teneur en argile (%) mesurée dans les échantillons de sol MBD et NABO. Lorsqu'il y a plusieurs échantillons simples par site, la médiane est représentée. Les classes correspondent aux quantiles 5%, 10%, 25%, 50%, 75%, 90% et 95%.



## Teneur en silt (%)

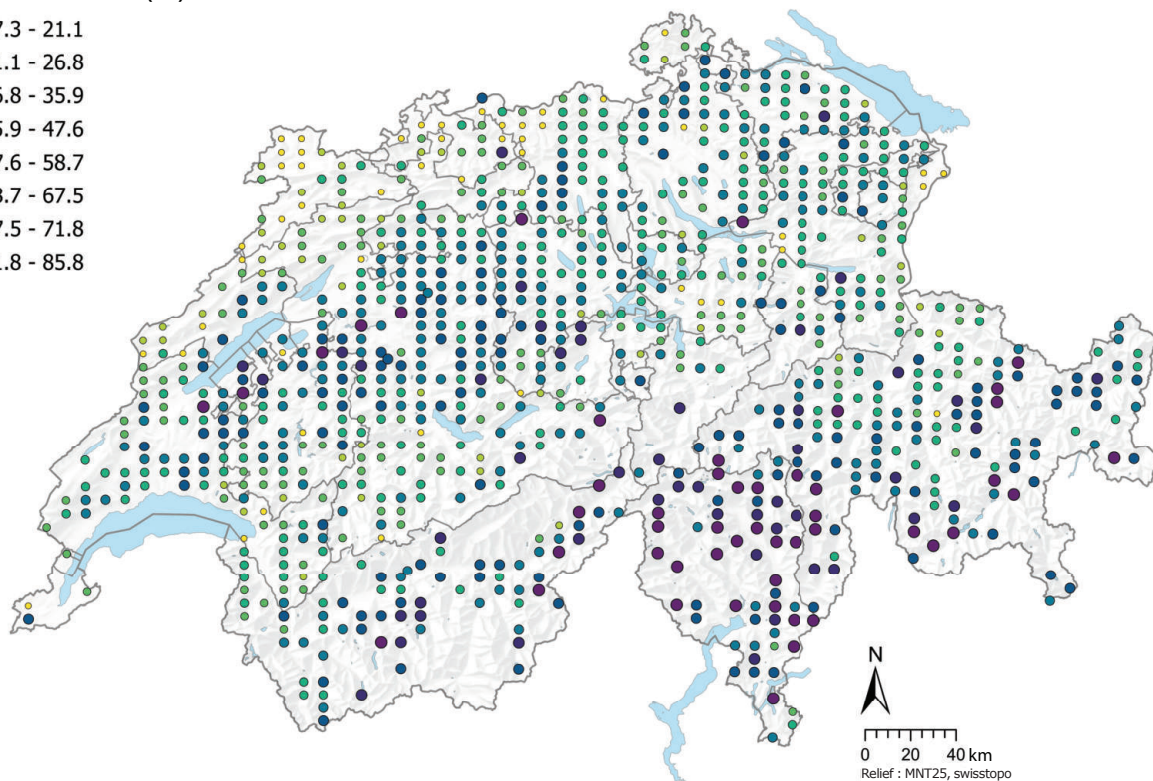
- 10.5 - 17.9
- 17.9 - 20.7
- 20.7 - 25.3
- 25.3 - 30.7
- 30.7 - 36.4
- 36.4 - 41.4
- 41.4 - 46.9
- 46.9 - 74.0



**Figure 102** | Distribution spatiale de la teneur en silt (%) mesurée dans les échantillons de sol MBD et NABO. Lorsqu'il y a plusieurs échantillons simples par site, la médiane est représentée. Les classes correspondent aux quantiles 5%-, 10%-, 25%-, 50%-, 75%-, 90%- et 95%.

## Teneur en sable (%)

- 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



**Figure 103** | Distribution spatiale de la teneur en sable (%) mesurée dans les échantillons de sol MBD et NABO. Lorsqu'il y a plusieurs échantillons simples par site, la médiane est représentée. Les classes correspondent aux quantiles 5%-, 10%-, 25%-, 50%-, 75%-, 90%- et 95%.

## 6 Examen des facteurs d'influence potentiels

Ce chapitre résume les résultats de l'analyse multivariée et les corrélations qui existent entre les concentrations en éléments, certains paramètres pédologiques mesurés et les données complémentaires. Des pistes d'interprétation sur les sources géogènes des concentrations en éléments et les processus qui influencent leurs concentrations dans le sol sont discutées. À cet égard, il convient de noter qu'une corrélation n'implique pas automatiquement une relation de causalité.

### 6.1 Corrélations

La plupart des éléments sont positivement corrélés à d'autres éléments, avec un coefficient de corrélation significativement différent de zéro (tab. 4). Cependant, seules les concentrations en cobalt, en fer, en nickel, en chrome et en vanadium sont fortement corrélées entre elles ( $R^2 > 0.7$ ; Matschullat *et al.*, 2018). L'étroite corrélation entre les concentrations en cobalt, en nickel et en chrome est aussi visible dans l'analyse factorielle et dans la comparaison entre les principaux groupes lithologiques et pétrographiques pour chaque élément et pourrait suggérer une source géogène. La corrélation positive entre le cobalt, le nickel et le chrome concorde avec l'étude de Tuchschnid (1995). Selon cet auteur, le cobalt est présent sous forme d'élément trace dans les silicates riches en fer des roches comme l'olivine et les pyroxènes et il est géochimiquement très proche du nickel. La corrélation positive entre le chrome et le vanadium pourrait aussi s'expliquer par le fait que les deux éléments peuvent non seulement être incorporés lors de la formation d'oxydes de fer mais aussi qu'ils sont présents avant tout dans des minéraux ferreux (mafiques) (p. ex. les pyroxènes et les amphiboles) (Coyte & Vengosh, 2020; Tuchschnid, 1995). Des corrélations similaires entre les concentrations en chrome et en vanadium ont été observées dans l'Atlas géochimique des sols d'Angleterre et du pays de Galles (Rawlins *et al.*, 2012).

Les concentrations en calcium sont très fortement corrélées au pH et aux concentrations en carbonate de calcium (tab. 5). L'altération chimique des carbonates de calcium, qui dépend du pH, et la mobilisation subséquente de  $\text{Ca}^{2+}$  dans la solution du sol sont des phénomènes connus (Amelung *et al.*, 2018c) et ils se reflètent dans les résultats des corrélations, dans l'analyse factorielle et dans la comparaison des principaux groupes lithologiques et pétrographiques. Une corrélation également forte existe entre les concentrations en soufre et les paramètres pédologiques qui servent à estimer la matière organique du sol (teneur en humus, TN et TC). Selon Eriksen (2009), plus de 95 % du soufre dans le sol est lié sous forme organique. Le plomb, le cadmium et le mercure sont également corrélés, bien que faiblement, avec les paramètres pédologiques qui décrivent la matière organique du sol. Ces corrélations pourraient s'expliquer aussi bien par une intégration directe dans les molécules organiques par des processus biochimiques que par les processus de sorption. Les substances humiques sont d'autres sorbants importants, en plus des minéraux argileux, en particulier pour les cations du sol (Amelung *et al.*, 2018c). Selon les auteurs, la charge négative variable de la matière organique du sol contribue considérablement à la capacité d'échange cationique – en particulier dans la couche supérieure du sol.

La plupart des éléments sont faiblement négativement corrélés avec la teneur en sable et faiblement positivement corrélés avec la teneur en argile, ce qui pourrait refléter le rôle important joué par les minéraux argileux comme sorbants, en particulier pour les cations de la solution du sol. Dans les sols avec une teneur élevée en sable, cette rétention par sorption est nettement moins importante, ce qui explique probablement la corrélation négative. Ces résultats indiquent que les concentrations en éléments dans la couche supérieure du sol sont influencées non seulement par la source, mais aussi par les processus d'immobilisation.

Contrairement avec ce qui est le cas pour les paramètres mesurés dans les échantillons de sol, les concentrations en éléments ne sont pas ou seulement très faiblement corrélées avec les géodonnées complémentaires (tab. 6 en annexe). Le chrome est très faiblement négativement corrélé avec la pente et l'altitude. Le thallium et le vanadium sont très faiblement positivement corrélés avec les variables qui reflètent les dépôts atmosphériques. La corrélation des concentrations en thallium avec les données modélisées des dépôts de plomb est certes significative, mais seulement faiblement.

**Tableau 4 | Coefficient de corrélation des rangs R<sup>2</sup> de Spearman des concentrations en éléments (mg/kg terre fine) mesurées après extraction à l'eau régale dans les échantillons simples du jeu de données MBD et NABO. Les niveaux de significativité sont indiqués par un astérisque : \*\*\* très hautement significatif (p < 0.001), \*\* hautement significatif (0.001 < p < 0.01), \* significatif (0.01 < p < 0.1) et pas d'astérisque si non significatif (p > 0.1).**

R <sup>2</sup>	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	

**Tableau 5 | Coefficient de corrélation de rang R<sup>2</sup> de Spearman entre les concentrations en éléments et les paramètres pédologiques mesurés dans les échantillons simples du jeu de données MBD et NABO. SatBas : saturation en bases (%); CaCO<sub>3</sub> : teneur en carbonate de calcium (%); rapport C/N (-); teneur en humus (%); CECEff et CECpot : capacité d'échange cationique effective et potentielle (cmol/kg); classe granulométrique des sols de Suisse (-); pH (-); teneur en sable (%); teneur en silt (%); TC : teneur en carbone total (%); TC 20 : réserve de carbone total à une profondeur de 0 à 20 cm (t/ha); TN : teneur en azote total (%); TN 20 : réserve d'azote total à une profondeur de 0 à 20 cm (t/ha); TOC : carbone organique total (%); TOC 20 : réserve de carbone organique total à une profondeur de 0 à 20 cm (t/ha); teneur en argile (%).**

R <sup>2</sup>	SatBas	CaCO <sub>3</sub>	Rapport C/N	Humus	CECEff	CECpot	Granulom.	pH	Sable	Silt	TC	TC 20	TN	TN 20	TOC	TOC 20	Argile
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 Analyse factorielle

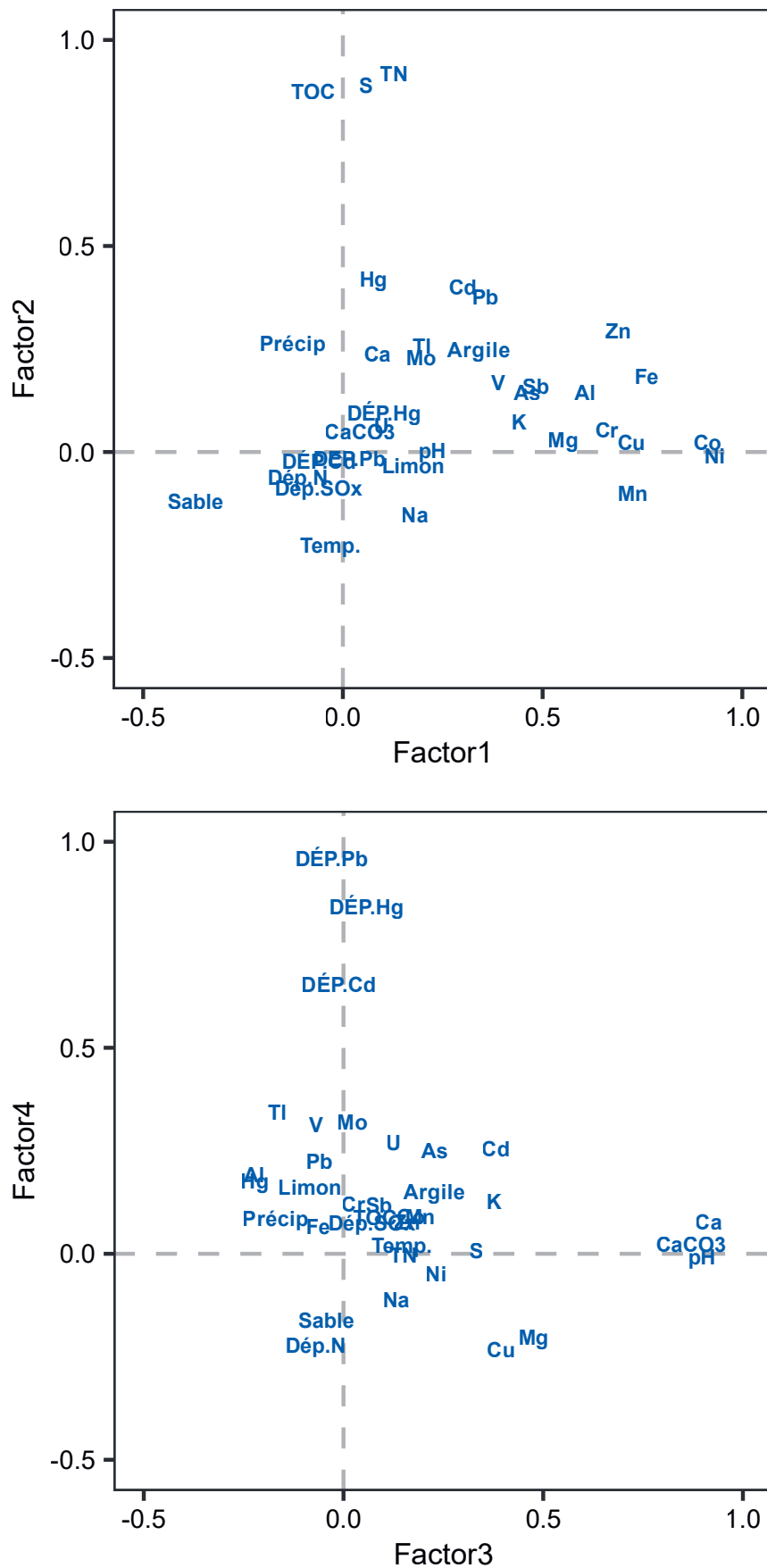
Les quatre facteurs représentés à la figure 104 expliquent 43 % de la variance. Les 10 facteurs retenus pour l'analyse expliquent ensemble 76 % de la variance totale. Les poids factoriels (*loadings*) des différentes variables sont représentées dans la figure 104. Une approche pour interpréter les résultats de l'analyse factorielle consiste à identifier les groupes de variables ayant des poids similaires. La plupart des éléments forment un groupe associé au facteur 1 avec des poids factoriels élevés, le cobalt et le nickel étant particulièrement proches l'un de l'autre. Comme pour les corrélations, cela pourrait indiquer l'origine géogène des deux éléments.

En plus de ce qu'indiquent la corrélation et l'analyse factorielle, la comparaison des principaux groupes lithologiques et pétrographiques suggère aussi un lien d'origine probablement géogène entre les concentrations en cobalt et en nickel (cf. 4.7 et 4.14). Tout comme le chrome, les deux éléments présentent des concentrations fortement élevées dans le groupe des roches basiques, ce qui concorde avec les descriptions de Tuchschnid (1995). Selon Tuchschnid, les concentrations en éléments sont très étroitement associées aux teneurs en fer et en magnésium des différents lithofaciès. Ces deux éléments présentent également des concentrations accrues dans le groupe des roches basiques. Comme seulement cinq sites appartiennent à ce groupe, les différences ne sont pas significatives. Ma & Hooda (2010) indiquent également que les teneurs géogènes élevées en chrome, cobalt et nickel dans le sol peuvent s'expliquer par la présence de roches-mères mafiques à ultramafiques ; il faut s'attendre en particulier à des concentrations élevées en chrome et en nickel lorsque la roche-mère est constituée de serpentinite. Le chrome, le cuivre, le fer, l'aluminium, le zinc, le manganèse et le magnésium se situent dans la même zone du graphique. Il est donc possible de supposer que le facteur 1 représente peut-être la minéralogie et/ou les processus de sorption sur les oxydes de fer.

Le cadmium et le plomb sont aussi très proches dans le graphe des facteurs 1 et 2, dans lequel la teneur en argile présente aussi un poids factoriel similaire. Cela pourrait être l'indication de processus de sorption sur les minéraux argileux et/ou une source constituée de roches argileuses.

Contrairement aux autres éléments, le soufre se situe dans la même zone du graphique que l'azote total et le carbone organique total, lesquels tiennent lieu d'estimation de la matière organique. Les concentrations en mercure présentent des poids factoriels similaires à celles des précipitations.

Avec les facteurs 3 et 4, il est possible de clairement distinguer un premier groupe formé par le calcium, le carbonate de calcium et le pH et un deuxième groupe formé par les paramètres qui servent à estimer les dépôts atmosphériques. Les dépôts atmosphériques de cadmium, de plomb et de mercure sont regroupés par le facteur 6 (non représenté), mais ce regroupement ne contient aucun élément.



**Figure 104** | Analyse factorielle par maximum de vraisemblance (maximum likelihood factor analysis) des concentrations en éléments et des paramètres pédologiques et environnementaux sélectionnés (Dép. = dépôts atmosphériques, Temp = température, NS = précipitations, cf. 2.4). Les valeurs médianes des sites MBD et NABO ont été utilisées pour l'analyse. Les saturations des différentes variables par facteurs sont représentées (Varimax Rotation). Mise à l'échelle robuste basée sur le déterminant de covariance minimum. Le facteur 1 explique 16% de la variance, le facteur 2 9.5% supplémentaires, le facteur 3 9.1% et le facteur 4 8.8%.

## 7 Conclusions

La couche supérieure du sol revêt une importance capitale, puisqu'elle agit comme un bioréacteur à la surface de la lithosphère pour l'absorption des substances nutritives par les plantes et les organismes du sol, ainsi que comme un filtre contre les apports de polluants. L'Atlas géochimique des sols fournit pour la première fois une base détaillée sur 20 éléments essentiels et/ou potentiellement nocifs présents dans la couche supérieure des sols pour l'ensemble du territoire national. Il offre une vue d'ensemble unique en son genre sur la répartition et les teneurs totales des éléments et constitue à ce titre un instrument important pour la mise en œuvre de la protection des sols au niveau fédéral. Il permettra de délimiter des zones pour lesquelles des investigations plus approfondies seraient souhaitables afin d'évaluer les risques d'effets négatifs que la teneur élevée ou insuffisante de certains éléments pourrait avoir sur la santé des plantes, des animaux et des êtres humains et d'adapter la gestion des ressources en conséquence.

Les concentrations en éléments mesurées en Suisse se situent dans des gammes de concentration typiques pour les sols européens. Il existe cependant des nettes différences régionales, avec notamment des teneurs en éléments souvent relativement plus élevées dans le Jura et les Alpes orientales centrales. Les concentrations en éléments potentiellement toxiques, en particulier l'arsenic, le cadmium, le chrome, le cuivre, le nickel et le vanadium, sont plus importantes sur certains sites et dépassent les valeurs de tolérance. Ces zones potentiellement polluées sont cependant le plus souvent limitées à des hotspots de périmètre restreint. Sur la majorité des sites étudiés, les concentrations mesurées se situent dans une fourchette qui peut être considérée comme largement inoffensive. Contrairement aux hotspots, les sols supérieurs du Plateau présentent des teneurs en éléments plutôt moyennes à faibles, en particulier pour certains éléments considérés comme essentiels tels que le soufre. Comme il s'agit de zones importantes pour la production agricole, un approvisionnement suffisant en éléments essentiels doit y être assuré, ce qui nécessitera des études plus approfondies.

La distribution régionale des concentrations en éléments est visualisée dans les cartes interpolées, qui mettent en évidence les hotspots et les zones où la concentration en éléments est faible. Ces cartes constituent une base qui permettra de délimiter des zones en vue d'investigations plus approfondies pour évaluer la toxicité ou des déficits potentiels. Elles ne permettent cependant pas de déduire des valeurs de concentration pour un point précis ou une parcelle donnée. Elles servent plutôt à visualiser la répartition régionale des teneurs en éléments dans les sols supérieurs et à identifier les régions avec d'éventuels hotspots (ou des déficits potentiels en éléments nutritifs).

L'analyse multivariée montre qu'il existe pour certains éléments des relations entre les concentrations et les roches-mères possibles et que ces relations varient entre les régions. Outre ces sources, les processus pédologiques comme la sorption sur les minéraux argileux et les oxydes de fer, les processus de précipitation, l'intégration dans la matière organique, etc. peuvent jouer un rôle dans l'immobilisation des éléments et leur accumulation dans la couche supérieure du sol.

## 8 Perspectives

Les cartes de l'Atlas géochimique des sols représentent les valeurs de fond des teneurs en éléments dans la couche supérieure du sol, y compris les apports diffus provenant de l'agriculture, de l'atmosphère, etc., au moment t de la période de l'échantillonnage. Les sources anthropiques ponctuelles ont été exclues aussi bien que possible sur la base des données disponibles. Pour distinguer plus précisément les sources géogènes et anthropiques, il faudrait procéder à l'échantillonnage des couches plus profondes du sol et effectuer d'autres analyses chimiques (p. ex. des analyses isotopiques). Outre les différentes sources, les processus pédologiques jouent un rôle dans l'accumulation des éléments dans les sols supérieurs. Ces sources et ces processus présentent une dynamique temporelle qui se reflète dans les résultats de l'observation à long terme de l'Observatoire national des sols (NABO). Un nouvel échantillonnage des sites MBD serait souhaitable pour pouvoir identifier les éventuels changements des concentrations en éléments et évaluer la dynamique à l'œuvre. On pourrait ainsi par exemple observer l'évolution des concentrations en soufre due au recul des dépôts atmosphériques et/ou à la dégradation de la matière organique du sol sur l'ensemble du territoire national. La dégradation de la matière organique du sol peut perturber des fonctions importantes du sol comme le filtrage des polluants et entraîner la mobilisation d'éléments potentiellement toxiques.

L'Atlas géochimique des sols présente les teneurs totales des éléments étudiés dans la couche supérieure des sols. Or le risque effectif ne dépend pas seulement de la teneur totale d'un élément mais aussi de sa biodisponibilité. Pour évaluer cette biodisponibilité, il faudra procéder à d'autres études dans les zones concernées. Ces études pourraient par exemple combiner la modélisation de la biodisponibilité (Smolders *et al.*, 2009), l'analyse des éléments présents dans le sol (liés sous une forme organique ou inorganique, degré d'oxydation) et des méthodes d'extraction sélectives. Il sera en outre nécessaire de tenir compte de l'utilisation ; les valeurs de tolérance pour les aires de jeux pour enfants sont par exemple plus basses que celles pour les surfaces agricoles utiles du fait de la possibilité d'une ingestion directe de sol. Des telles analyses et informations sont nécessaires pour évaluer le risque de façon détaillée.

Un modèle de distribution spatiale présentant des teneurs en éléments relativement élevées dans le Jura et les Alpes orientales centrales et relativement faibles sur le Plateau a aussi été observé pour d'autres éléments mesurés dans les échantillons MBD. Ces éléments n'ayant pas été retenus pour le présent Atlas, ils n'ont pas été analysés plus en détail. On peut citer notamment le sélénium (Se), un élément essentiel qui, comme le soufre, présente des concentrations particulièrement basses sur les sites de grandes cultures du Plateau. Du fait de leur toxicité potentielle, il existe pour le sélénium et pour d'autres éléments, par exemple le baryum (Ba), le béryllium (Be), le gallium (Ga) et le zirconium (Zr), des valeurs de tolérance, d'investigation et d'intervention sur la base d'extraction à l'eau régale (Eikmann & Kloke, 1993 ; Herklotz *et al.*, 1996). Le béryllium, le gallium et le zirconium semblent en particulier présenter un modèle de distribution spatiale similaire à celui du chrome, du cadmium et du thallium, avec des concentrations plus élevées dans le Jura. Un autre élément intéressant, qui n'a pas encore été traité dans le cadre de l'Atlas géochimique des sols, est le lithium. En raison de son utilisation dans les batteries, cet élément est une matière première critique importante dans le monde entier (FGS, 2023a). Avec le béryllium, le gallium, le germanium (Ge), l'indium (In) et le thallium ainsi que les lanthanides (p. ex. le cérium [Ce]), le lithium fait partie de ce que l'on appelle les éléments technologiques critiques (*technology-critical element*, TCE), dont l'utilisation s'accroît – et avec elle, les émissions potentielles dans l'environnement – sans que l'on dispose encore de beaucoup d'informations sur leur écotoxicité et leurs valeurs de fond dans les sols (Reimann *et al.*, 2018). Une évaluation détaillée fournirait de précieuses informations supplémentaires sur l'état actuel des éléments potentiellement critiques dans les sols supérieurs de Suisse.

## 9 Remerciements

Les autrices et auteurs remercient chaleureusement les personnes et les institutions suivantes pour leur soutien :

- Mesures complémentaires du soufre : Micha Vontobel et Dr. ès sc. Diane Bürge (Boden- und Elementanalytik, Agroscope) ; Dr. ès sc. Julie Tolu, Caroline Stengel et Björn Studer (Gruppe Anorganische Umweltgeochemie, Eawag et ETH Zurich)
- Mesures complémentaires du mercure : Dr. ès sc. Sylvain Bouchet et Kurt Barmettler (Gruppe Bodenchemie, ETH Zurich)
- Échantillonnage et base de données : les collaboratrices et collaborateurs de l'indicateur Z9 du Monitoring de la biodiversité en Suisse (MBD) 2011–2015, Tobias Roth (Hintermann & Weber AG), Ramon Zimmermann et l'équipe NABO (Agroscope) ; Lucija Stanisic, Dr. ès sc. Juliet Blum, Prof. Dr. ès sc. Moritz Bigalke, Sabnam Mahat et Prof. Dr. ès sc. Adrien Mestrot (Institut de géographie de l'Université de Berne), Reto Meier (NABEL, OFEV), Peter Hayoz (swisstopo)
- Analyse multivariée : Dr. ès sc. Andrea Stenke et David Haaf (Gruppe Anorganische Umweltgeochemie, Eawag et ETH Zurich)
- Coloration, évaluation préalable des caractéristiques pédologiques : Vincent Marmier
- Groupe de suivi spécialisé et lancement des études : Groupe de travail valeur d'intervention et évaluation des risques (AGIR) avec les services cantonaux de protection des sols ainsi que l'Office fédéral de l'environnement (OFEV), Division Sols et biotechnologie
- Feedback spécialisé : Dr. ès sc. Madlene Nussbaum (département d'Agronomie, Haute école des sciences agronomiques, forestières et alimentaires, HAFL) et Dr. ès sc. Felix Stumpf (Centre de compétence sur les sols, HAFL)



## 10 Contributions des autrices et auteurs

### Jolanda E. Reusser

- Données de l'Atlas géochimique des sols : assurance qualité des analyses de laboratoire, validation, évaluation, interprétation, établissement et visualisation des cartes
- Rapport : rédaction du projet de rapport, contrôle et édition
- Direction scientifique et administration du projet

### Maja B. Siegenthaler

- Données des mesures complémentaires du soufre : relevé des données à l'aide d'analyses de laboratoire, assurance qualité des analyses de laboratoire, validation et évaluation
- Rapport : rédaction de la partie sur les mesures complémentaires du soufre, contrôle et édition avec participation majeure aux chapitres «Conclusions» et «Perspectives»

### Lenny H. E. Winkel

- Élaboration du projet et définition de son contenu et de ses objectifs
- Accompagnement avec contribution majeure à l'analyse des données et à l'interprétation
- Rapport : contrôle et édition
- Soutien de la direction scientifique du projet

### Daniel Wächter

- Données du MBD et NABO : accompagnement de l'échantillonnage et des analyses de laboratoire, premier contrôle de la qualité des analyses de laboratoire, mise en place et suivi de la gestion des données, évaluation préalable des données, visualisation des cartes
- Rapport : contrôle et édition

### Ruben Kretzschmar

- Élaboration du projet et définition de son contenu et de ses objectifs
- Accompagnement
- Rapport : contrôle et édition

### Reto G. Meuli

- Élaboration du projet et définition de son contenu et de ses objectifs
- Accompagnement principal
- Rapport : contrôle et édition
- Direction générale du projet

## Liste des abréviations

As	Arsenic
MBD-Z9	Indicateur Z9 «Diversité des espèces dans leurs habitats» du Monitoring de la biodiversité en Suisse
Ca	Calcium
Cd	Cadmium
Co	Cobalt
Cr	Chrome
CSP	Cadastre des sites pollués
Cu	Cuivre
CV	Coefficient de variation
Fe	Fer
GEMAS	Atlas géochimique de l'Europe
Hg	Mercure
ICP-MS	Spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif
LD	Limite de détection
MBD	Monitoring de la biodiversité en Suisse
Mg	Magnésium
Mn	Manganèse
Mo	Molybdène
Na	Sodium
NABO	Observatoire national des sols
NABODAT	Système national d'information pédologique
Ni	Nickel
OFEV	Office fédéral de l'environnement
OSol	Ordonnance sur les atteintes portées aux sols
Pb	Plomb
R <sup>2</sup>	Coefficient de corrélation de rang de Spearman
S	Soufre
Sb	Antimoine
swisstopo	Office fédéral de topographie
TC	Teneur en carbone total
TIF	Tukey inner fence
Tl	Thallium
TN	Teneur en azote total
TOC	Carbone organique total
U	Uranium
UB	Université de Berne
V	Vanadium
Valeur p	Valeur de significativité
XRF	Spectrométrie à fluorescence X (XRF)
Zn	Zinc

# Bibliographie

- AGIR, 2020. *Fiche technique «Pollution du sol aux abords des routes»*. Groupe de travail valeur d'intervention et évaluation des risques (AGIR), Conférence des chefs des services de la protection de l'environnement (CCE), Berne.
- Agroscope, 2020a. KOF : Détermination de la granulométrie de la terre fine. Méthodes de référence des stations de recherche Agroscope, Zurich-Reckenholz. <https://ira.agroscope.ch/fr-CH/publication/45990>.
- Agroscope, 2020b. CaCO<sub>3</sub> : Détermination du taux de calcaire total du sol (CaCO<sub>3</sub>). Méthodes de référence des stations de recherche Agroscope, Zurich-Reckenholz. Version 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 référence des stations de recherche Agroscope, Zurich-Reckenholz. Version 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 référence des stations de recherche Agroscope, Zurich-Reckenholz. Version 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 référence des stations de recherche Agroscope, Zurich-Reckenholz. Version 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. (Hrsg.), 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. (Hrsg.), 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. (Hrsg.), 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. (Hrsg.), Scheffer/Schachtschabel Lehrbuch der Bodenkunde. Springer Berlin Heidelberg, pp. 583–686.
- Arai Y., 2010. *Arsenic and Antimony*. In : P.S. Hooda (Hrsg.), Trace Elements in Soils. Wiley, Chichester, pp. 381–407.
- AUE, Schmutz D., 2016. *Faktenblatt : Arsen und Thallium in Landwirtschafts- und Waldböden im Gebiet Erzmatt bei Buus und Umgebung*. Amt für Umweltschutz und Energie (AUE), Bau- und Umweltschutzdirektion, Kanton Basel Landschaft, 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), 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
- BGS, 2010. *Klassifikation der Böden der Schweiz*. 3. Ausgabe. Bodenkundliche Gesellschaft der Schweiz BGS, Luzern. [https://www.soil.ch/download/pictures/c3/lbgit58se3ti5d6a7m-pzo3cftkdz2o/klass\\_03\\_2010.pdf](https://www.soil.ch/download/pictures/c3/lbgit58se3ti5d6a7m-pzo3cftkdz2o/klass_03_2010.pdf)
- 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), 79–90.
- Bigalke M., Ulrich A., Rehmus A., Keller A., 2017. *Accumulation of cadmium and uranium in arable soils in Switzerland*. Environmental Pollution 221, 85–93.
- Bivand R.S., Pebesma E.J., Gomez-Rubio V., 2013. *Applied spatial data analysis with R*. Use R, volume 10. Second edition. Springer New York, NY.
- Breit G.N., Wanty R.B., 1991. *Vanadium accumulation in carbonate rocks : A review of geochemical controls during deposition and diagenesis*. Chemical Geology 91(2), 83–97.
- Brown K.A., 1982. *Sulphur in the environment : A review*. Environmental Pollution Series B, Chemical and Physical 3(1), 47–80.
- Chaney R.L., 2010. *Cadmium and Zinc*. In : P.S. Hooda (Hrsg.), 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 (Hrsg.), 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), 4367–4375.
- Cressie N., 1993. *Statistics for Spatial Data*. Wiley Series in Probability and Statistics. 2nd ed. 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*. 6th edition ed. Drumlín Security, London.
- Delarze R., Gonseth Y., Galland P., 2008. *Lebensräume der Schweiz : Ökologie - Gefährdung - Kennarten*. 2. vollständig überarb. Aufl. 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), 1448–1463.
- Drack W., 1968. *Ur- und frühgeschichtliche Archäologie der Schweiz : 6 Bände*. Verlag Schweizerische Gesellschaft für Ur- und Frühgeschichte, Basel.
- Eikmann T., Kloke A., 1993. *Nutzung- und schutzgutbezogene Orientierungswerte für (Schad-)Stoffe in Böden*. In : D. Rosenkranz, G. Bachmann, W. König, G. Einsele (Hrsg.), Bodenschutz, ergänzbares Handbuch. E. Schmidt Verlag, Berlin.
- Eriksen J., 2009. *Chapter 2 : Soil Sulfur Cycling in Temperate Agricultural Systems*. In : D.L. Sparks (Hrsg.), 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 (Hrsg.), *Trace Elements in Soils*. Wiley, Chichester, pp. 515–549.
- FGS, 2023a. *Lithium in Schweizer Tiefengewässer*. Fachgruppe Georessourcen Schweiz (FGS), ETH Zürich. <https://georessourcen.ethz.ch/lithium-aus-schweizer-tiefenwaessern/>
- FGS, 2023b. *Rohstoffinformationssystem Schweiz (RIS)*. Fachgruppe Georessourcen Schweiz, ETH Zürich. <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, 6. Auflage, 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, Fachgruppe Georessourcen Schweiz, ETH Zürich. 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 (Hrsg.), *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 (TiAs<sub>2</sub>) in der Schweiz*. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 16(1), 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. *L'Observatoire national des sols 2021*. *Agroscope Science* 128 : 66 p. <https://doi.org/10.34776/as128g>
- Gubler A., Schwab P., Wächter D., Meuli R.G., Keller A., 2015. *Observatoire national des sols (NABO) 1985–2009 : État et évolution des polluants inorganiques et des paramètres associés aux sols*. Office fédéral de l'environnement, Berne, État de l'environnement n° 1507 : 81 p.
- 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 (Hrsg.), *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. 2 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 (Hrsg.), *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, S. 1–8.
- Hough R.L., 2010. *Copper and Lead*. In : P.S. Hooda (Hrsg.), *Trace Elements in Soils*. Wiley, Chichester, S. 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), 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 Zürich, GEO Partner AG ; Amt für Abfall, Wasser, Energie und Luft (AWEL), Baudirektion Kanton Zürich, <https://georessourcen.ethz.ch/publikationen>
- Kabata-Pendias A., 2011. *Trace elements in soils and plants*. Fourth edition. 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*. Schweizerische Geotechnische Kommission.
- 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*. Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft (BUWAL), Bern, Vollzug Umwelt : 104 S.
- Malone B.P., Minasny B., McBratney A.B., 2017. *Using R for Digital Soil Mapping*. Progress in Soil Science. 1. Ausgabe. Hrsg. Springer International Publishing, Cham, Schweiz.
- Mathys R., Dittmar J., Johnson C.A., 2007. *Antimony in Switzerland : A substance flow analysis*. Bundesamt für Umwelt (BAFU), Bern, Environmental studies 0724 : 149 S.
- 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)*. *Beiträge zur Geologie der Schweiz, Geotechnische Serie, Lieferung 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*. Netzwerk mineralische Rohstoffe Schweiz (NEROS) ; Bundesamt für Umwelt (BAFU), Bern.
- 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.
- OFEV (éd.), 2017. *Sols suisses. État et évolution - 2017*. Office fédéral de l'environnement, Berne. État de l'environnement n° 1721 : 86 p.
- OFEV (éd.), 2018. *Dépôts de polluants atmosphériques en Suisse. Analyses chimiques des mousses de 1990 à 2015. Résumé de la publication «Deposition von Luftschadstoffen in der Schweiz»*. Office fédéral de l'environnement, Berne. État de l'environnement : 12 p.
- OFEV (éd.), 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*. Office fédéral de l'environnement, Berne. L'environnement pratique n° 2005 : 58 p.
- OFEV (éd.), 2022. *La qualité de l'air en 2021. Résultats du Réseau national d'observation des polluants atmosphériques (NABEL)*. Office fédéral de l'environnement, Berne. État de l'environnement, n° 2227 : 29 p.
- 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, Schweden.
- Pfirtner U., 2020. *Geologischer Kurzbericht zu den Belastungen mit Thallium und Arsen im Kanton BL*. Kanton Basel-Landschaft, Liestal.
- Pilbeam D.J., Drihem K., 2007. *Vanadium*. In : A.V. Barker, D.J. Pilbeam (Hrsg.), *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 (Hrsg.), *Trace Elements in Soils*. Wiley, Chichester, 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, Wien, Österreich.

- 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 S. <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 (Hrsg.), Trace Elements in Soils. Wiley, Chichester, S. 175–197.
- Schwab P., Gubler A., 2016. *Methoden zur Bestimmung physikalischer Begleitparameter an Bodenproben*. Agroscope Science 40, 1–34. <https://ira.agroscope.ch/de-CH/publication/36112>
- SGTK, Simoni M., Jost B., 2013. *Factsheet Zink (NEROS)*. Schweizerische Geotechnische Kommission SGTK, ETH Zürich ; Netzwerk Mineralische Rohstoffe Schweiz 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*. Schweizerische Geotechnische Kommission SGTK, ETH Zürich, GEO Partner AG ; Amt für Abfall, Wasser, Energie und Luft (AWEL), Baudirektion Kanton Zürich, <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, 2008. *Classification des sols de Suisse*. Troisième édition. Société Suisse de Pédologie, Lucerne. [https://old.soil.ch/cms/fileadmin/Medien/klass/klass\\_03\\_2010\\_f.pdf](https://old.soil.ch/cms/fileadmin/Medien/klass/klass_03_2010_f.pdf)
- Stanisic L., Blum J., Bigalke M., 2021. *Zusammenfassender Bericht über bestehende Studien und Untersuchungen zu geogenen Schadstoffgehalten in Böden und Gesteinen der Schweiz*. Geographisches Institut Universität Bern ; Bundesamt für Umwelt (BAFU). Bern.
- 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*. Bundesamt für Landestopografie swisstopo, Wabern, Version 3.
- Tack F.M.G., 2010. *Trace Elements : General Soil Chemistry, Principles and Processes*. In : P.S. Hooda (Hrsg.), Trace Elements in Soils. Wiley, Chichester, pp. 9–37.
- Tamaki S., Frankenberger W.T., 1992. *Environmental Biochemistry of Arsenic*. In : G.W. Ware (Hrsg.), Reviews of Environmental Contamination and Toxicology : Continuation of Residue Reviews. Springer New York, New York, NY, S. 79–110.
- Tuchschild M.P., 1995. *Quantifizierung und Regionalisierung von Schwermetall- und Fluorgehalten bodenbildender Gesteine der Schweiz*. Institut für Mineralogie und Petrographie, ETH Zürich ; Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft (BUWAL), Bern.
- Tukey J.W., 1977. *Exploratory data analysis*. 2. Reading, MA.
- Uren N.C., 1992. *Forms, Reactions, and Availability of Nickel in Soils*. In : D.L. Sparks (Hrsg.), Advances in Agronomy. Academic Press, S. 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-Verlag 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.

# Annexe

## Corrélations avec les données complémentaires

**Tableau 6** | Coefficient de corrélation des rangs  $R^2$  de Spearman entre les concentrations en éléments mesurées et des géodonnées supplémentaires au niveau des sites du jeu de données MBD et NABO. Lorsqu'il y a plusieurs échantillons simples, la médiane par site a été utilisée pour l'analyse. Temp. : norme de température 1981–2010 ; Précip. : norme des précipitations 1981–2010 ; altit. : altitude, pente et exposition (Expo.) tirées du modèle numérique du terrain MNT25 (swisstopo) ; Dép. : données modélisées des dépôts d'oxyde de soufre (SOx), d'azote (N), de cadmium, de mercure et de plomb (cf. 2.5).

$R^2$	Temp.	Précip.	Altit.	Pente	Expo.	Dép. SOx	Dép. N	Dép. Pb	Dép. Cd	Dép. 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

## Résultats de la validation de l'interpolation

La validation de l'interpolation par krigeage ordinaire à l'aide de la méthode du «Leave-one-out» (Lado *et al.*, 2008 ; Pebesma & Bivand, 2005) a été réalisée d'une part à l'échelle du site (médiane des échantillons simples) et d'autre part à celle de l'échantillon (tab. 7 et tab. 8). Au niveau du site, entre 11 % (cuivre) et 37 % (vanadium) de la variance sont expliqués et la *Root Mean Square Prediction Error* (RMSE) se situe entre 0.37 (fer) et 1.42 (calcium). En considérant les échantillons simples, la variance liée à l'effet de pépite a nettement diminué par rapport à celle de l'interpolation à l'échelle du site. Comme la variabilité à petite échelle entre les échantillons simples d'un site est nettement plus faible qu'entre les sites, les résultats de la validation avec la méthode «Leave-one-out» sont nettement meilleurs avec les échantillons simples, la RMSE se situant alors entre 0.17 (TI) et 0.52 (Ca). Pour les éléments cadmium, cobalt, cuivre et plomb, les valeurs interpolées ont été comparées avec les concentrations converties des sites du jeu de données UB (tab. 9). Le coefficient de corrélation linéaire est très faible, il n'est pas possible de tirer des informations sur des points précis des cartes interpolées.

**Tableau 7** | Paramètres de modélisation et validation de l'interpolation par krigeage ordinaire au niveau du site (médiane des échantillons simples) avec la méthode «Leave-one-out». maxDist = distance maximale prise en compte, Varexp = variance expliquée, MSNE = Mean Squared Normalised Error, MSE = Mean Squared Prediction Error, RMSE = Root Mean Squared Prediction Error, calculés selon Hengl (2009).

Élément	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



**Tableau 8 | Paramètres de modélisation et validation de l'interpolation par krigeage ordinaire au niveau des échantillons simples avec la méthode «Leave-one-out». maxDist = distance maximale prise en compte, Varexp = variance expliquée, MSNE = Mean Squared Normalised Error, MSE = Mean Squared Prediction Error, RMSE = Root Mean Squared Prediction Error, calculés selon Hengl (2009).**

Élément	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

**Tableau 9 | Comparaison des valeurs de concentration interpolées avec la méthode du krigeage ordinaire avec les valeurs de mesure converties du jeu de données UB. Les valeurs aberrantes selon la méthode TIF n'ont pas été prises en compte.**

Élément	Coefficient de corrélation linéaire R <sup>2</sup> interpolé vs observé Jeu de données UB
Cd	0.21
Co	0.14
Cu	0.06
Pb	0.19

## Comparaison du krigeage ordinaire avec le krigeage universel

L'interpolation des concentrations en éléments au niveau de l'échantillon a en outre été réalisée avec la méthode du krigeage universel en tenant compte des paramètres des principaux groupes lithologiques et pétrographiques (cf. 2.5), de la pente, de l'altitude et de l'exposition selon le modèle numérique du terrain (cf. 2.5) ainsi que du carbone total et du pH modélisés pour toute par la Suisse par Descombes *et al.* (2020). La modélisation a été effectuée avec le paquet R *geostat*, version 2.1-0 (Gräler *et al.*, 2016 ; Pebesma, 2004). Les résultats sont résumés dans le tableau 10. La comparaison des valeurs interpolées avec le jeu de données UB montre que la prédiction avec la méthode du krigeage universel ne s'améliore que dans une faible mesure (tab. 11). Les deux méthodes conviennent pour distinguer les zones avec des concentrations élevées de celles avec des concentrations faibles, mais non pour en déduire des informations précises sur les parcelles.

**Tableau 10** | Paramètres de modélisation et validation de l'interpolation par krigeage universel au niveau des échantillons simples avec la méthode «Leave-one-out». maxDist = distance maximale prise en compte, Varexp = variance expliquée, MSNE = Mean Squared Normalised Error, MSE = Mean Squared Prediction Error, RMSE = Root Mean Squared Prediction Error, calculés selon Hengl (2009).

Élément	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

**Tableau 11** | Comparaison des valeurs de concentration interpolées avec la méthode du krigeage universel avec les valeurs de mesure converties du jeu de données UB. Les valeurs aberrantes selon la méthode TIF n'ont pas été prises en compte.

Élément	Coefficient de corrélation linéaire R <sup>2</sup> interpolé vs observé Jeu de données UB
Cd	0.23
Co	0.12
Cu	0.13
Pb	0.18