

Contrôle de la représentativité d'échantillonnage des sols
contaminés

par

Mirela SONA

THÈSE PAR ARTICLES PRÉSENTÉE À L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE
SUPÉRIEURE COMME EXIGENCE PARTIELLE À L'OBTENTION
DU DOCTORAT EN GÉNIE
Ph. D.

MONTREAL, LE 01 MAI 2026

ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE
UNIVERSITÉ DU QUÉBEC



Mirela Sona, 2026



Cette [licence Creative Commons CC BY-NC-ND 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/) signifie qu'il est permis de diffuser, d'imprimer ou de sauvegarder sur un autre support une partie ou la totalité de cette œuvre à condition de créditer l'auteur, que ces utilisations soient faites à des fins non commerciales et que le contenu de l'œuvre n'ait pas été modifié.

PRÉSENTATION DU JURY

CETTE THÈSE A ÉTÉ ÉVALUÉE

PAR UN JURY COMPOSÉ DE :

M. Jean-Sébastien Dubé, directeur de thèse
Département de génie de la construction à l'École de technologie supérieure

Mme Angélique Montuwy, présidente du jury
Département de design UX à l'École de technologie supérieure

M. Yannic Éthier, membre du jury
Département de génie de la construction à l'École de technologie supérieure

M. Jean-François Blais, examinateur externe
Centre Eau Terre Environnement à l'Institut national de la recherche scientifique

ELLE A FAIT L'OBJET D'UNE SOUTENANCE DEVANT JURY ET PUBLIC

LE 23 AVRIL 2026

À L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE

AVANT-PROPOS

La présente thèse doctorale est structurée en format « articles intégrés ». Au cours de cette recherche doctorale, trois manuscrits ont été rédigés sous forme d'articles scientifiques: un article de conférence, un article publié ainsi qu'un article soumis dans une revue de spécialité. La diffusion de ces travaux dans des milieux scientifiques internationaux a conduit à la rédaction des articles en anglais. Par souci de fidélité aux versions diffusées ou évaluées, chacun des articles est présenté en anglais. Les chapitres généraux, de mise en contexte et de synthèse de la présente thèse sont toutefois rédigés en français.

Les trois contributions intégrées à ce manuscrit sont les suivantes : (1) *Influence of sampling mode and soil humidity on the reproducibility of particle size distribution* (article de conférence), (2) *Sampling particulate matter for analysis – controlling uncertainty and bias using the Theory of Sampling* (article publié dans *Chimica Analytica Acta*) et (3) *Sampling particulate matter for analysis – The effect of moisture on sampling bias, variance and representativeness* (article soumis à *Chimica Analytica Acta*). Bien que chaque article constitue un ensemble autonome portant sur un aspect particulier de la problématique, ces travaux demeurent étroitement interreliés. Ils s'inscrivent dans une démarche commune visant à mieux comprendre et à maîtriser les sources d'incertitude et de biais liées à l'échantillonnage de matières particulaires, notamment l'influence du mode de prélèvement et de l'humidité sur la reproductibilité, la variance et la représentativité des résultats analytiques.

Pour chaque article, un état des connaissances directement lié au sujet abordé est présenté. Afin de minimiser les répétitions au sein du manuscrit, le chapitre de revue de littérature regroupe les connaissances générales du domaine et présente les concepts transversaux mobilisés tout au long de la thèse, en particulier ceux liés à l'incertitude, au biais, à la variance et à la représentativité en échantillonnage, ainsi qu'aux apports de la Théorie d'Échantillonnage des Matières Morcelées (dérivée de *Theory of Sampling*). Le lecteur trouvera néanmoins, au sein de chaque article, une synthèse plus ciblée de la littérature, adaptée au thème traité et aux objectifs propres à l'étude concernée.

REMERCIEMENTS

*«Ce n'est pas le but qui nous transforme, mais le chemin parcouru»
Anonyme*

Ce projet n'aurait jamais pu voir le jour sans les personnes extraordinaires qui ont croisé mon chemin et qui, chacune à leur manière, ont contribué à mon épanouissement, à mon courage et à ma réussite.

Jean-Sébastien, les mots me manquent encore aujourd'hui pour exprimer toute ma gratitude envers toi comme directeur de thèse. Merci pour la confiance que tu m'as accordée, pour la justesse et la clarté de tes conseils, pour ta patience, et pour toute cette « chirurgie plastique » appliquée à mes textes, pensés en roumain, écrits en français, puis traduits en anglais. Ta passion pour la recherche a été profondément inspirante pour moi. Elle m'a donné la force de continuer, d'aller jusqu'au bout, et de croire en un parcours que je n'aurais jamais imaginé au moment de mon inscription à l'ÉTS, il y a quelques années, pour un certificat en génie de l'environnement. Au-delà de cette thèse, tu m'as aussi ouvert les portes de l'enseignement et de la recherche, notamment à travers les charges de TP, de laboratoire et les contrats sur des sujets aussi variés qu'enrichissants. Pour tout cela, et pour bien plus encore, merci du fond du cœur.

Je remercie sincèrement les membres du jury d'avoir accepté d'évaluer cette thèse et d'y consacrer leur temps et leur attention.

Je tiens à remercier chaleureusement Yannic Éthier pour la confiance qu'il m'a témoignée, pour ses conseils précieux et pour l'expérience enrichissante acquise dans le cadre de mes fonctions d'auxiliaire d'enseignement.

Un merci tout particulier à Fernando Avendano, qui a facilité mon travail expérimental en laboratoire grâce au montage du support d'extraction des microsphères d'acier des

VIII

échantillons, et qui m'a également permis de découvrir une autre facette de l'enseignement. Je lui en suis très reconnaissante.

Je tiens également à remercier mes collègues, et tout particulièrement Jean-Philippe Boudreault, qui m'a initié à l'échantillonnage des sols contaminés avant le début de cette thèse. J'adresse aussi mes remerciements aux techniciens de laboratoire ainsi qu'aux professeurs pour leur aide, leur présence et les nombreux souvenirs précieux qu'ils me laissent.

À mon mari Daniel et à mes enfants Radu et Sandra-Maria, je dédie ces quelques mots de profonde gratitude. Votre amour, votre patience et votre soutien indéfectible ont été une source constante de vigueur et de motivation tout au long de ce parcours exigeant. Sans votre présence, votre compréhension et vos encouragements, l'aboutissement de cette thèse n'aurait pas été possible.

J'adresse enfin toute ma reconnaissance à ceux qui même s'ils ne sont pas parmi nous m'ont inspiré, m'ont aidé et m'ont donné la motivation et la force de traverser cette épreuve et de la transformer en accomplissement de vie.

Contrôle du biais d'échantillonnage en caractérisation des sites contaminés

Mirela SONA

RÉSUMÉ

Les sites anthropiques peuvent être appréhendés selon deux perspectives complémentaires : d'une part, comme une contrainte liée à leur historique de contamination; d'autre part, comme un levier de développement dans un contexte où l'accès aux terrains urbains se raréfie et où l'inventaire de sites délaissés demeure important en raison de la pollution. La réhabilitation de ces sites est conditionnée par une caractérisation environnementale dont l'incertitude demeure élevée. Or, des erreurs d'échantillonnage encore observées en pratique peuvent conduire à des décisions caractérisées soit par des surcoûts importants, soit par une maîtrise insuffisante des risques environnementaux et sociaux. Dans ce cadre, la présente recherche doctorale a été orientée vers l'identification et la quantification des facteurs influençant le biais et la variance d'échantillonnage en mettant l'accent sur l'influence du mode de prélèvement et de l'humidité sur la reproductibilité, la variance et la représentativité des résultats analytiques

Trois axes, fondés sur l'hétérogénéité des matières particulières, ont été examinés. Premièrement, la représentativité de la distribution granulométrique d'un mélange constitué de pierre concassée et d'argile a été évaluée en fonction de l'humidité et du protocole de prélèvement, un grappillage non probabiliste et un échantillonnage probabiliste ayant été appliqués à des lots secs et humides. Une diminution significative de la variabilité a été observée lorsque l'échantillonnage probabiliste a été employé, en particulier à l'état sec, tandis qu'une sensibilité accrue à l'humidité a été constatée pour le grappillage.

Deuxièmement, la comparaison des performances, réalisée pour deux analytes (physique et chimique) à deux niveaux de concentration, a montré que le mode d'échantillonnage exerçait l'effet dominant sur le biais et la variance relative; une amélioration de la représentativité de plus de deux ordres de grandeur a été attribuée à l'approche probabiliste. Il a en outre été mis en évidence que le tamisage des particules grossières, bien qu'associé à une réduction de la variabilité apparente, introduisait un biais substantiel par modification de l'échantillon primaire.

Troisièmement, il a été montré que l'humidité contribuait à réduire le biais et la variance relative pour les deux protocoles, sans toutefois compenser les limitations intrinsèques du grappillage. Globalement, l'adoption de protocoles probabilistes inspirés de la Théorie d'Échantillonnage des Matières Morcelées (TEMM) est ainsi étayée comme voie privilégiée pour renforcer la représentativité des résultats et soutenir des décisions de réhabilitation plus fiables.

Plus précisément, cette thèse démontre que l'amélioration durable de la représentativité en caractérisation de sites contaminés peut reposer sur l'adoption de protocoles probabilistes inspirés de la TEMM, capables de maîtriser les erreurs d'échantillonnage de manière robuste,

y compris sous des conditions d'humidité variables, et sur l'évitement de pratiques de préparation susceptibles de biaiser l'échantillon.

Mots-clés: représentativité, biais, distribution granulométrique, échantillonnage probabiliste, grappillage, hétérogénéité

Control of sampling bias in the characterization of contaminated sites

Mirela SONA

ABSTRACT

Anthropogenic sites can be considered from two complementary perspectives: on the one hand, as a limitation due to their legacy contamination; on the other hand, as a driver for redevelopment in a context where access to urban land is becoming increasingly scarce and where the inventory of neglected sites remains substantial because of pollution. The rehabilitation of these sites depends on environmental characterization, which is still affected by high uncertainty. In practice, sampling errors that are still observed can lead to decisions marked either by major additional costs or by insufficient control of environmental and social risks. Within this framework, the present doctoral research focused on identifying and quantifying the factors influencing sampling bias and variance, with particular emphasis on the effects of sampling method and moisture on the reproducibility, variance, and representativeness of analytical results.

Three research axes, grounded in the heterogeneity of particulate matter, were examined. First, the representativeness of the particle size distribution of a crushed-stone and clay mixture was assessed as a function of moisture and sampling protocol, by applying non-probabilistic grab sampling and probabilistic sampling to dry and moist lots. A significant decrease in variability was observed when probabilistic sampling was used, particularly under dry conditions, whereas increased sensitivity to moisture was observed for grab sampling.

Second, performance comparisons conducted for two analytes (physical and chemical) at two concentration levels showed that the sampling method exerted the dominant effect on bias and relative variance; an improvement in representativeness by more than two orders of magnitude was attributed to the probabilistic approach. It was further shown that screening out coarse particles, although associated with reduced apparent variability, introduced substantial bias by modifying the primary sample.

Third, moisture was shown to reduce bias and relative variance for both protocols, without, however, compensating for the intrinsic limitations of grab sampling. Overall, the adoption of probabilistic protocols inspired by the Theory of Sampling of Fragmented Materials (TEMM) is therefore supported as a preferred pathway to strengthen result representativeness and to support more reliable rehabilitation decisions.

More specifically, this thesis demonstrates that durable improvements in representativeness for contaminated site characterization are achieved through adopting TEMM-inspired probabilistic protocols capable of robustly controlling sampling errors, including under variable moisture conditions, and on avoiding sample preparation practices that may bias the sample.

Keywords: representativeness, bias, particle size distribution, probabilistic sampling, grab sampling, heterogeneity

TABLE DES MATIÈRES

	Page
INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 ÉCHANTILLONNAGE DES SOLS ANTHROPIQUES URBAINS	5
1.1 Les sites contaminés – les anthroposols.....	5
1.2 La problématique d'échantillonnage.....	7
1.2.1 La caractérisation des sites contaminés	7
1.2.2 Règlementation sur la réduction de volume des échantillons des sols contaminés	9
1.2.3 Le grappillage	11
1.2.4 Absence d'études sur l'influence de l'humidité dans l'échantillonnage des sols	12
1.2.4.1 Fondements physiques : types de matériaux granulaires et effet de l'eau.....	14
1.2.4.2 Comportement physique du matériau granulaire.....	14
1.2.5 Justesse, précision et biais	15
1.2.6 Types d'erreurs	16
1.2.6.1 Erreur aléatoire	17
1.2.6.2 Biais	17
1.2.6.3 Incertitude	18
1.2.6.4 Erreurs d'échantillonnage.....	19
1.3 La théorie d'échantillonnage.....	20
1.3.1 Notions de base.....	21
1.3.1.1 Lot et unité décisionnelle.....	21
1.3.1.2 Fragment, incrément et échantillon composite	21
1.3.2 Introduction à l'hétérogénéité et homogénéité	22
1.3.2.1 Hétérogénéité de constitution	23
1.3.2.2 Hétérogénéité de distribution.....	31
1.3.2.3 Relation entre l'hétérogénéité de constitution (HC) et l'hétérogénéité de distribution (HD).....	32
1.4 Les erreurs d'échantillonnage selon la TEMM.....	37
1.4.1 Décomposition des erreurs : du lot au résultat analytique.....	37

1.4.2	Erreurs d'échantillonnage correct (ECE).....	40
1.4.2.1	Erreur fondamentale d'échantillonnage (EFE).....	40
1.4.2.2	Erreur de ségrégation et groupement (ESG).....	41
1.4.2.3	Les erreurs de sélection (ES ₂ et ES ₃).....	43
1.4.3	Erreurs d'échantillonnage incorrect (EIE).....	43
1.4.3.1	Erreur de délimitation d'incrément (EDI)	43
1.4.3.2	Erreur d'extraction d'incrément (EEI).....	45
1.4.3.3	Erreur de préparation d'incrément (EPI)	45
1.5	Notions sur la représentativité en TEMM.....	46
1.5.1	Représentativité : synthèse de justesse et de reproductibilité.....	47
1.5.1.1	Notions sur la justesse d'échantillonnage.....	48
1.5.1.2	Notions sur la reproductibilité d'échantillonnage s(ETE)	48
1.6	Liens entre les dimensions des lots et les erreurs d'échantillonnage.....	49
1.6.1	Modèle zéro-dimensionnel (0D).....	50
1.6.2	Modèle unidimensionnel (1D).....	50
1.6.3	Modèle bidimensionnel (2D).....	51
1.6.4	Modèle tridimensionnel (3D)	51
1.7	Les méthodes d'échantillonnage.....	52
1.7.1	Grappillage	53
1.7.2	Division (réduction de masse par fractionnement).....	53
1.7.2.1	Pelletage fractionné	54
1.7.2.2	Quartage.....	54
1.7.2.3	Séparation sectorielle rotative.....	54
1.7.2.4	Séparation à chutes	55
1.7.3	Échantillonnage incrémentiel	57
1.8	Historique des recherches sur la représentativité de l'échantillonnage	58
CHAPITRE 2 HYPOTHÈSE, OBJECTIFS, AXES ET MÉTHODOLOGIE DE RECHERCHE		61
2.1	Hypothèse et objectifs de recherche	61
2.2	Axes de recherche	64

2.2.1	Représentativité de la Distribution Granulométrique Article 1 : <i>Influence of sampling mode and soil humidity on the reproducibility of particle size distribution</i>	64
2.2.2	Comparaison des performances d'échantillonnage Article 2: <i>Sampling particulate matter for analysis – controlling uncertainty and bias using the Theory of Sampling</i>	65
2.2.3	Effet de l'humidité et interactions entre méthode, analyte et concentration sur le biais, la variance et la représentativité. Article 3: <i>Sampling particulate matter for analysis - The effect of moisture on sampling bias, variance and representativeness</i>	66
2.3	Aperçu de la méthodologie par rapport aux objectifs spécifiques	67
2.3.1	Lien avec l'objectif 1 Article 1 : <i>Influence of sampling mode and soil humidity on the reproducibility of particle size distribution</i>	67
2.3.2	Lien avec l'objectif 2 Article 2 : <i>Sampling particulate matter for analysis – controlling uncertainty and bias using the Theory of Sampling</i>	68
2.3.3	Lien avec l'objectif 3 Article 3 : <i>Sampling particulate matter for analysis - The effect of moisture on sampling bias, variance and representativeness</i>	69
CHAPITRE 3 INFLUENCE OF SAMPLING MODE AND SOIL HUMIDITY ON THE REPRODUCIBILITY OF PARTICLE SIZE DISTRIBUTION		73
3.1	Introduction	74
3.2	Materials and method	76
3.2.1	Probabilistic sampling	77
3.2.2	Grab (non-probabilistic) sampling	78
3.2.3	Size fractioning and particle size distribution	78
3.3	Data analysis	79
3.4	Results and discussion	80
3.4.1	Particle size distribution and size fractions	80
3.4.2	Variability	83
3.5	Conclusion	86
CHAPITRE 4 SAMPLING PARTICULATE MATTER FOR ANALYSIS – CONTROLLING UNCERNTAINTY AND BIAS USING THE THEORY OF SAMPLING		87
4.1	Introduction	88
4.2	Objectives	92

4.3	Materials and methods	92
4.3.1	Experimental scheme and composition of the lots	92
4.3.2	Sampling techniques	94
4.3.2.1	Probabilistic sampling (PS) – physical analyte	94
4.3.2.2	Grab sampling (GS) – physical analyte	98
4.3.3	Sampling procedures – chemical analyte	98
4.3.4	Data analysis	99
4.4	Results	101
4.4.1	Analyte content	101
4.4.2	Relative error of sampling	102
4.4.3	Degree of representativeness and its components	105
4.5	Discussion	111
4.6	Conclusion	114

CHAPITRE 5 SAMPLING PARTICULATE MATTER FOR ANALYSIS – THE EFFECT OF MOISTURE ON SAMPLING BIAS, VARIANCE AND REPRESENTATIVENESS		117
5.1	Introduction	118
5.2	Objectives of the study	120
5.3	Materials and Method	121
5.3.1	Experimental scheme and composition of the lots	121
5.4	Sampling techniques	124
5.4.1	Probabilistic sampling (PS)	124
5.4.2	Grab sampling (GS)	131
5.4.3	Chemical analyte	131
5.5	Data analysis	132
5.6	Results	134
5.6.1	Sampling of moist lots	134
5.6.1.1	Analyte content and relative error	134
5.6.2	Degree of representativeness and its components	137
5.7	Sampling dry vs moist particulate matter	142
5.7.1	Analyte content and relative error	142
5.7.2	Degree of representativeness of moist and dry sampling	146

5.8	Discussion	147
5.9	Conclusion	150
CHAPITRE 6 ESTIMATION DE LA VARIANCE RELATIVE DE L'ERREUR FONDAMENTALE D'ÉCHANTILLONNAGE s^2 (EFE) POUR LES SOLS CONTAMINÉS.....		
		153
6.1	Introduction	153
6.2	Méthodologie	157
6.2.1	Calcul de l'invariant d'hétérogénéité selon Dubé et Esbensen (2022).....	160
6.2.2	Calcul de l'invariant d'hétérogénéité selon la formule classique de Gy	161
6.2.3	Comparaison avec les résultats expérimentaux de granulochimie	161
6.2.4	Résultats.....	162
6.2.5	Résultats obtenus selon l'approche de Dubé et Esbensen (2022)	163
6.2.6	Résultats obtenus selon l'équation classique de Gy	164
6.2.7	Comparaison avec les résultats expérimentaux de granulochimie	165
6.3	Discussion	166
CHAPITRE 7 CONTRIBUTIONS DE LA RECHERCHE, LIMITES ET PERSPECTIVES.....		
		167
7.1	Contributions de la recherche	167
7.2	Limites de l'étude	169
7.3	Perspectives de recherche	170
CONCLUSION.....		173
RECOMMANDATIONS		175
LISTE DE RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES		177

LISTE DES TABLEAUX

	Page
Tableau 3.1	Average %mass by size fraction, sampling mode and humidity 81
Tableau 3.2	Average %mass by size fraction and humidity combined with sampling mode..... 81
Tableau 3.3	ANOVA on % mass in each size fraction 82
Tableau 3.4	Average CV by size fraction, sampling mode and humidity..... 83
Tableau 3.5	Test for equal variances (F-test or Levene's test results. Latter indicated by an asterisk. Bold case indicates significant CV differences at 95% confidence level)..... 85
Tableau 4.1	Comparisons for statistical analysis 100
Tableau 4.2	Mann-Whitney test for equality of median <i>E</i> 105
Tableau 4.3	Relative and total bias..... 107
Tableau 4.4	Relative variance (s^2), relative standard deviation (RSD) and ratios of s^2 for sampling soil containing the physical analyte 108
Tableau 4.5	Relative variance (s^2), relative standard deviation (RSD) and ratios of s^2 for sampling soil containing the chemical analyte 109
Tableau 5.1	Comparisons for statistical analysis 133
Tableau 5.2	Mann - Whitney (M-W) test for equality of median 137
Tableau 5.3	Relative bias for each sampling stage..... 138
Tableau 5.4	Relative variance (s^2), relative standard deviation (RSD) and ratios of s^2 for sampling lots containing the physical analyte 139
Tableau 5.5	Relative variance (s^2), relative standard deviation (RSD) and ratios of s^2 for sampling lots containing the chemical analyte 140
Tableau 6.1	Variance relative (s^2) et coefficient de variation (CV) des lots échantillonnés selon quatre approches 163

LISTE DES FIGURES

	Page
Figure 1.1	Anthroposols sur un site industriel à Montréal..... 6
Figure 1.2	Les états des matériaux granulaires en présence de l'eau 15
Figure 1.3	Les différences entre justesse, biais et précision Adapté de Gilbert (1995)..... 16
Figure 1.4	Représentation de l'erreur aléatoire, systématique et l'incertitude 18
Figure 1.5	Homogénéité (a), hétérogénéité de constitution (b) et hétérogénéités de constitution et de distribution (c) Inspiré de Gy (2004c)..... 23
Figure 1.6	Schématisation de l'hétérogénéité de constitution (a) d'un lot composé de plusieurs fragments, de tailles (b), densités (c) et concentrations (d) d'analyte différentes - <i>les densités sont représentées par des variations en tons de gris et la teneur en analyte par le contour de couleur de chaque fraction</i> Tiré de Dubé et Esbensen (2022) 26
Figure 1.7	Relations entre l'homogénéité et l'hétérogénéité de constitution et de distribution Adapté de Gy (2004c) 36
Figure 1.8	Erreur de délimitation (a et b) et d'extraction (c et d) d'incrément Inspiré de Pitard (2019) 44
Figure 1.9	Modèles des lots 52
Figure 1.10	Réduction de masse par fractionnement : (a) pelletage fractionné, (b) quartage, (c - d) séparation sectorielle rotative pour les gros et les petits tailles des particules , (e-f) séparateur à chutes pour les gros et les petits tailles des particules Tiré de Gerlach et Nocerino (2003); GENEQ (1972) 56
Figure 1.11	Échantillonnage incrémentiel : (a) longue pile linéaire d'homogénéisation , (b) incréments prélevés complètement à travers la pile..... 58
Figure 2.1	Liens entre les objectifs de recherche..... 63
Figure 2.2	Schéma d'échantillonnage probabiliste d'un sol à l'état humide 71
Figure 3.1	Structure of the sampling study 76

Figure 3.2	Probabilistic sampling : (a) dry longitudinal pile, (b) humid longitudinal pile, (c) sampling tool, (d) sample delineation, (e) sample extraction	77
Figure 3.3	Particle size distribution for dry and humid sampling.....	80
Figure 3.4	Boxplots of %mass by size fraction, sampling mode and humidity.....	84
Figure 4.1	Experimental scheme.....	93
Figure 4.2	Scheme of probabilistic sampling	96
Figure 4.3	First stage of Probabilistic Sampling (PS I) : (a) elongated pile; (b) increment delimitation; (c) increment extraction; (d) extraction of 15 increments.....	97
Figure 4.4	Distribution of analyte concentration (mean, median, standard deviation (SD) and relative standard deviation (RSD)) according to sampling procedure and type of analyte : (a) PS vs GS for 100,000 ppm of the physical analyte; (b) PS vs GS for 10,000 ppm of the physical analyte; (c) PS vs GS for 254 ppm of the chemical analyte; (d) PS vs GS for 25 ppm of the chemical analyte.....	102
Figure 4.5	Relative sampling error (E) (%) (Min, Max, Mean and Standard Deviation (SD)) according to sampling procedure and type of analyte: (a) PS vs GS for the physical analyte, (b) PS vs GS for the chemical analyte; (c) PS of physical vs chemical analyte, (d) GS of physical vs chemical analyte	103
Figure 4.6	Relative sampling error (E) (%) (Min, Max, Mean and Standard Deviation (SD)) according to Higher(+) vs Lower(-) concentration of the Physical (a) and Chemical (b) analyte, as well as sampling procedure and type of analyte (c). Higher(+) vs Lower(-) concentration of the Physical (a) and Chemical (b) analyte, as well as sampling procedure and type of analyte (c).....	104
Figure 4.7	Degree of representativeness $r^2(E)$ and its components (bias squared $m^2(E)$ and relative variance $s^2(E)$).....	110
Figure 4.8	Relative bias $m(E)$ and relative standard deviation RSD	110
Figure 5.1	States of liquid bonds in granular media Adapted from Iveson <i>et al.</i> (2001); Mitarai et Nori (2006).....	119
Figure 5.2	Experimental scheme.....	122

Figure 5.3	First stage of probabilistic sampling (MPS-I): (a) pseudo-1D lot, (b) increment delineated.....	125
Figure 5.4	Second stage of probabilistic sampling (MPS-II):	126
Figure 5.5	Third stage of probabilistic sampling (MPS-III): (a) 1D pile, (b) delineate and extract increments on the line pattern using an aluminum plate	127
Figure 5.6	Fourth stage of probabilistic sampling (MPS-IV): (a) 1D pile, (b) delineate and extract increments on the line pattern	128
Figure 5.7	Fifth stage of probabilistic sampling (MPS-V): (a) 1D pile,	129
Figure 5.8	Sixth stage of probabilistic sampling (MPS-VI): (a) 1D pile	130
Figure 5.9	Boxplots of analyte concentration according to sampling procedure (P vs G) and type of analyte (P vs C). The mean concentration is represented by the cross symbol inside the interquartile box. (a)-(b): Physical analyte at 10 000 mg/kg and 100 000 mg/kg, and (c)-(d) Chemical analyte (copper) at 25.4 mg/kg and 254 mg/kg.....	135
Figure 5.10	Boxplots of relative sampling error (E) for each experimental treatment. The mean relative error (bias) is represented by the cross symbol inside the interquartile box.	136
Figure 5.11	Degree of representativeness for each experimental treatment	141
Figure 5.12	Relative bias and relative standard deviation for each experimental treatment	142
Figure 5.13	Distribution of physical (a)10 000 ppm and (b) 100 000 ppm and chemical(c) 25 ppm and (d) 250 ppm) analyte concentration (mean, median, SD and RSD) according to the soil state, sampling method and concentration of analyte. The red line shows the initial concentration of the analytes in the lot.....	143
Figure 5.14	Relative error and standard deviation of physical analyte based on soil state and sampling method. Lot analyte concentration: (a) 10 000 ppm, (b) 100 000 ppm, (c) 25.4 ppm, (d) 254 ppm.....	144
Figure 5.15	Global relative error and standard deviation of physical and chemical analyte based on soil state and sampling method. (a) Physical analyte, (b) Chemical analyte.....	145

Figure 5.16	Degree of representativeness $r^2(E)$, relative variance $s^2(E)$ and bias squared $m^2(E)$ for DRY (D) and Moist (M) sampling according to analyte concentration and sampling method 146
Figure 5.17	Relative bias $m(E)$ and relative standard deviation RSD of physical and chemical analyte for DRY and Moist sampling according to analyte concentration and sampling method 147

LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES

ÉTS	École de technologie supérieure
<i>ANOVA</i>	<i>Analysis of Variance</i>
<i>ASTM</i>	<i>American Society for Testing and Materials</i>
<i>CCME</i>	<i>Canadian Council of Ministers of the Environment</i>
CEAEQ	Centre d'Expertise en Analyse Environnementale du Québec
COV	Composés Organiques Volatils
<i>CSE</i>	<i>Correct Sampling Errors</i>
Cu	Cuivre
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Sulfate de cuivre pentahydraté
CV	Coefficients de Variation
D	État sec
DG	Distribution Granulométrique
ECE	Erreurs d'Échantillonnage Correct
EDI	Erreur de Délimitation d'Incrément
EEl	Erreur d'Extraction d'Incrément
EFE	Erreur Fondamentale d'Échantillonnage
ÉG	Échantillonnage par Grappillage
EGE	Erreur Globale d'Échantillonnage
EIE	Erreurs d'Échantillonnage Incorrect
EMI	Erreur de Matérialisation d'Incrément
ÉP	Échantillonnage Probabiliste

<i>EPC</i>	<i>Exposure Point Concentration</i>
EPE	Erreur Primaire d'Échantillonnage
EPH	Échantillonnage Probabiliste Humide
EPI	Erreur de Préparation d'Incrément
ES ₁	Erreur de Sélection de courte portée
ES ₂	Erreur de Sélection de longue portée
ES ₃	Erreur de Sélection périodique
ESE	Erreur Secondaire d'Échantillonnage
ESG	Erreur de Ségrégation et de Groupement
ETA	Erreur Totale d'Analyse
ETE	Erreur Totale d'Échantillonnage
GS	Échantillonnage par Grappillage
GSC	Échantillonnage par Grappillage - analyte Chimique
GSP	Échantillonnage par Grappillage - analyte Physique
H	État humide
HC	Hétérogénéité de Constitution
HCl	Acide chlorhydrique
HNO ₃	Acide nitrique
<i>IAEA</i>	<i>International Atomic Energy Agency</i>
<i>ISE</i>	<i>Incorrect Sampling Errors</i>
<i>ISO IEC</i>	<i>International Organization for Standardization/International Electrotechnical Commission</i>
<i>ITRC</i>	<i>The Interstate Technology and Regulatory Council</i>

MDDEFP	Ministère du Développement Durable, de l'environnement, de la Faune et des Parcs
<i>MECPO</i>	<i>Ministry of the Environment, Conservation and Parks in Ontario</i>
MELCCFP	Ministère de l'Environnement de la Lutte Contre les Changements Climatiques, de la Faune et des Parcs
<i>NSERC</i>	<i>Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada</i>
<i>OMECPP</i>	<i>Ontario Ministry of the Environment, Conservation and Parks</i>
ONU	Organisation Des Nations Unies
PS	Échantillonnage Probabiliste
PSC	Échantillonnage Probabiliste – analyte Chimique
PSD	Particle Size Distribution
PSP	Échantillonnage Probabiliste - analyte Physique
<i>RSD</i>	<i>Relative Standard Deviation</i>
<i>SD</i>	<i>Standard Deviation</i>
SSR	Séparateur Sectoriel Rotatif
TEMM	Théorie d'Échantillonnage des Matières Morcelées
<i>TOS</i>	<i>Theory of Sampling</i>
UD	Unité Décisionnelle
<i>US EPA</i>	<i>United States Environmental Protection Agency</i>

LISTE DES SYMBOLES ET UNITÉS DE MESURE

a_L	Concentration moyenne de l'analyte dans le lot
c	Facteur minéralogique
m_i^*	Masse moyenne d'un fragment
h_i	Apport d'hétérogénéité
F_i	Fragments du lot à analyser
$F_{\alpha\beta}$	Fragment moyen de la classe considérée
HC_L	Hétérogénéité de constitution
IH_L	Invariant d'hétérogénéité
$[L^{-3}]$	Unité de longueur
$L_{\alpha\beta}$	Fraction taille–densité du lot
N_F	Nombre de fragments
a_i	Proportion massique de l'analyte dans le fragment
$a_{\alpha\beta}$	Concentration de l'analyte
$M_{F\alpha\beta}$	Masse du fragment
M_L	Masse du lot
M_i	Masse du fragment
$[M]$	Unité de masse
$s^2(h_i)$	Variance de l'hétérogénéité
v_α	Volume du fragment
ρ_g	Densité de la gangue
ρ_M	Densité du minéral pur
ρ_β	Densité du fragment
L	Lot
α	Classes granulométriques des éléments du lot
β	Classes de densité des éléments du lot
l	Facteur de libération
g	facteur granulométrique

XXX

f facteur de forme des particules

d_N taille nominale correspondant à 95 % passant

Unités de mesure

cm Centimètre

cm³ Centimètre cube

g Gramme

kg Kilogramme

L Litre

m Mètre

°C Degré Celsius

μm Micromètre

INTRODUCTION

L'urbanisation redessine profondément l'organisation des sociétés humaines et des territoires. En quelques décennies, le monde est entré dans une transition démographique sans précédent : alors qu'en 1950 seule une minorité de la population mondiale vivait en ville, les espaces urbains concentrent désormais une part croissante de l'humanité et accueilleront l'essentiel de la croissance démographique future. En 2025, 45 % des 8,2 milliards d'habitants de la planète résident dans des villes, contre environ 20 % en 1950, tandis que la part de la population vivant en milieu rural poursuit son recul. Les projections confirment que cette dynamique s'intensifiera encore au cours des prochaines décennies, puisque près des deux tiers de la croissance démographique mondiale d'ici 2050 devraient se concentrer dans les espaces urbains (United Nations, 2025).

Mais cette urbanisation accélérée ne constitue pas seulement un phénomène statistique : elle interroge directement la capacité des sociétés à produire la ville sans détruire les ressources sur lesquelles elle repose. Lorsqu'elle se traduit par un étalement non maîtrisé, elle entraîne la conversion des terres agricoles, la fragmentation des milieux naturels, l'érosion de la biodiversité, l'augmentation des émissions polluantes et une pression accrue sur les infrastructures comme sur les ressources urbaines. Le défi n'est donc plus simplement de loger une population urbaine croissante, mais de le faire dans des conditions compatibles avec les exigences environnementales, sociales et territoriales du XXI^e siècle.

Dans cette perspective, la reconversion des friches urbaines contaminées apparaît comme un levier stratégique de premier plan. Ces sites, communément désignés sous le terme *brownfields*, correspondent à des propriétés dont la réutilisation, le réaménagement ou l'expansion sont compliqués par la présence réelle ou potentielle de contaminants (Berman *et al.*, 2022). Héritées d'anciens usages industriels, d'activités de transport ou de dépôts de déchets, ces friches peuvent être marquées par des contaminations complexes des sols et des eaux souterraines, impliquant notamment des éléments traces métalliques, des hydrocarbures, des hydrocarbures aromatiques polycycliques, des PCB, des dioxines et d'autres polluants persistants (European Environment Agency, 2022 ; Burinskienė *et al.*, 2017).

Pourtant, ces espaces dégradés constituent aussi des réserves foncières stratégiques au cœur des tissus urbanisés. Leur réhabilitation permet non seulement de limiter la consommation de nouveaux espaces naturels et agricoles, mais également de freiner l'étalement urbain, de réduire l'imperméabilisation des sols et de contribuer à la requalification de secteurs dévalorisés. Plusieurs travaux ont en outre montré que le réaménagement des brownfields peut produire des bénéfices multiples, à la fois économiques, environnementaux et sociaux, en favorisant la redynamisation urbaine, la création d'emplois, l'amélioration du cadre de vie, l'intégration d'espaces verts et la réduction des émissions de gaz à effet de serre (Turvani et Tonin, 2008 ; Dorsey, 2003).

Toutefois, aucune reconversion pertinente ne peut être envisagée sans une connaissance fiable de l'état environnemental des sites concernés. C'est à ce niveau qu'intervient une difficulté méthodologique majeure : la qualité du diagnostic repose non seulement sur la précision des analyses de laboratoire, mais aussi, et peut-être surtout, sur la qualité de l'échantillonnage. En effet, la concentration réelle des contaminants dans un sol est inconnue ; toute mesure n'en fournit qu'une estimation, étroitement dépendante de la représentativité de l'échantillon prélevé. Or, dans les sols anthropiques, marqués par une forte hétérogénéité spatiale et de constitution, cette représentativité est particulièrement difficile à garantir. Dès lors, le biais d'échantillonnage devient une source critique d'incertitude, souvent plus déterminante que la seule précision analytique, et parmi les plus complexes à identifier et à quantifier. En l'absence d'un échantillonnage correct, représentatif et non biaisé, même les meilleures analyses chimiques peuvent conduire à une interprétation erronée de l'état de contamination d'un site.

C'est dans cet espace critique, à l'interface entre urbanisme, environnement et méthodologie de la caractérisation, que s'inscrit la présente thèse. Elle porte sur le contrôle du biais d'échantillonnage dans la caractérisation des sites contaminés. Après une revue de la littérature consacrée aux anthroposols, au cadre réglementaire, aux pratiques actuelles et aux principales lacunes en matière d'échantillonnage des sols anthropiques, la thèse expose son cadre conceptuel, ses hypothèses et ses objectifs. Elle présente ensuite trois articles scientifiques rédigés en anglais, qui développent la méthodologie retenue, les résultats obtenus et leur discussion. Enfin, une synthèse générale met en lumière les apports de la recherche, ses limites

et les perspectives qu'elle ouvre pour l'amélioration des pratiques d'échantillonnage représentatif dans le domaine des sites contaminés. La conclusion formule des recommandations destinées à renforcer la maîtrise du biais d'échantillonnage et, par conséquent, la fiabilité des diagnostics environnementaux qui orientent les décisions de réhabilitation.

CHAPITRE 1

ÉCHANTILLONNAGE DES SOLS ANTHROPIQUES URBAINS

1.1 Les sites contaminés – les anthroposols

Les activités anthropiques, qu'elles relèvent des secteurs agricole, industriel, minier ou domestique, ont produit des transformations profondes et durables des sols naturels, conduisant à l'émergence de matrices pédologiques hautement hétérogènes et d'une grande complexité structurale et géochimique (Howard, 2017 ; Pavao-Zuckerman, 2008). Toutefois, ce n'est qu'à partir de la fin du XX^e siècle que les sols urbains et miniers ont fait l'objet d'investigations systématiques (Howard, 2017) en même temps que la prise de conscience croissante du caractère délétère des débris de construction (bois, briques, béton, ciment), des résidus industriels (composés chimiques, hydrocarbures, mâchefers, scories, matériaux radioactifs ou explosifs) et des déchets municipaux, reconnus comme des sources majeures de dégradation environnementale et de risques pour la santé humaine, les écosystèmes et les ressources en eau superficielles et souterraines (Craul, 1992 ; Greinert, 2015 ; Howard, 2017 ; Pouyat *et al.*, 2020 ; Schwartz *et al.*, 2001 ; Townsend *et al.*, 2004).

À l'hétérogénéité intrinsèque des sols naturels — qui résulte à la fois de leur organisation physique (distribution granulométrique, morphologie des particules, texture, structure) et de leur complexité chimique (présence naturelle de phases minérales et organiques) (MDDEFP, 2012 ; MELCCFP, 2016) se superpose l'hétérogénéité provoquée par l'inclusion de matériaux anthropiques, lesquels constituent des vecteurs de contamination (Fig. 1.1). Lorsque les teneurs mesurées excèdent les valeurs seuils fixées par les cadres réglementaires, les sols sont alors qualifiés de sols contaminés (Craul, 1992 ; IAEA, 2004 ; Pavao-Zuckerman, 2008 ; Pouyat *et al.*, 2010 ; Pouyat *et al.*, 2020 ; Schwartz *et al.*, 2001 ; Townsend *et al.*, 2004 ; Trammell, Pouyat et D'Amico, 2022).

Dans ce contexte, plusieurs systèmes de classification ont été élaborés afin de distinguer les différents types de sols anthropiques en fonction de leur composition, de leur genèse, de leurs propriétés physico-chimiques et de leur trajectoire historique d'occupation et d'usage (Charzyński *et al.*, 2013 ; Howard, 2017 ; Naeth *et al.*, 2023 ; NRCC, 1998 ; ONU, 2015 ; Wilding et Ahrens, 2001). Les sols anthropiques urbains sont ainsi regroupés sous la dénomination d'anthroposols. Ils sont principalement constitués d'anthrosédiments, définis comme des matériaux déposés, remaniés ou fabriqués par l'homme, incluant notamment des résidus miniers, des matériaux excavés et des débris de démolition, lesquels constituent de nouveaux dépôts sédimentaires d'origine anthropique (Howard, 2017 ; MELCCFP, 2025a).



Figure 1.1 Anthroposols sur un site industriel à Montréal

La forte hétérogénéité texturale, minéralogique et géochimique de ces sols se traduit par une variabilité spatiale marquée de leurs propriétés physiques et chimiques, horizontalement et

verticalement, rendant leur caractérisation, leur modélisation et leur évaluation environnementale particulièrement complexes (CCME, 2016a ; Craul, 1992 ; Greinert, 2015 ; IAEA, 2004 ; MELCCFP, 2025b ; Pouyat *et al.*, 2010 ; Schwartz *et al.*, 2001 ; Trammell, Pouyat et D ’Amico, 2022).

1.2 La problématique d’échantillonnage

1.2.1 La caractérisation des sites contaminés

La caractérisation des sites urbains contaminés repose généralement sur la quantification des concentrations de contaminants organiques et inorganiques présents dans les sols. Toutefois, l’enjeu majeur réside dans le fait que les concentrations réelles, la distribution spatiale, la spéciation chimique ainsi que l’existence de zones de forte accumulation (hot spots) demeurent a priori inconnues, dans un contexte où l’hétérogénéité des sols anthropiques est particulièrement marquée. Cette complexité intrinsèque compromet la représentativité des échantillonnages et accroît l’incertitude associée à l’évaluation des risques.

Afin de soutenir la prise de décision en matière de gestion des terrains contaminés, divers outils réglementaires et méthodologiques ont été développés, visant à la fois l’identification des sites contaminés et l’établissement de valeurs toxicologiques de référence pour la santé humaine et l’environnement. Dans ce cadre, les démarches de caractérisation environnementale sont généralement structurées en trois phases successives, définies en fonction de l’historique des usages du site (phase I), de la confirmation de la présence ou de l’absence de contamination par une ou plusieurs substances (phase II), et de la délimitation de l’ampleur, de la dispersion spatiale (surfaces et volumes) et de l’intensité de la contamination (phase III) (ASTM International, 2019a ; ASTM International, 2021a ; CCME, 2016a ; Hadley et Mueller, 2012 ; MELCCFP, 2024).

À l’issue de ces étapes de caractérisation, les concentrations des éléments chimiques mesurées dans les sols sont comparées à des valeurs seuils établies par les autorités compétentes, lesquelles varient selon les juridictions et les usages des terrains. Au Canada, le Conseil

canadien des ministres de l'Environnement (CCME, 2016a) a élaboré des recommandations nationales pour la qualité de l'environnement, lesquelles sont ensuite déclinées et adaptées par les provinces selon leurs contextes législatifs respectifs.

Au Québec, le ministère de l'Environnement, de la Lutte contre les changements climatiques, de la Faune et des Parcs (MELCCFP) a établi des critères indicatifs de contamination des sols sous forme de concentrations massiques de référence. Ces critères sont présentés dans le *Guide d'intervention – Protection des sols et réhabilitation des terrains contaminés* et regroupés dans la *Grille des critères génériques pour les sols* (Beaulieu, 2021). Ils visent à assurer la protection de la santé humaine et des composantes environnementales contre les risques toxicologiques associés aux contaminants présents dans les sols.

Trois niveaux de contamination sont définis par les critères A, B et C. Le critère A correspond aux teneurs de fond naturelles des sols. Pour les métaux et métalloïdes, il représente les concentrations naturelles mesurées dans différentes régions du Québec. Pour les composés organiques et certains éléments inorganiques non naturellement présents dans les sols, ce critère correspond à la limite minimale de quantification analytique. Les sols respectant le critère A ne présentent aucune restriction quant à leur usage. Le critère B établit les concentrations maximales admissibles pour les terrains à vocation résidentielle, institutionnelle ou récréative sensible, incluant les aires de jeux. Le critère C définit quant à lui les limites maximales acceptables pour les terrains à usages industriel, commercial, institutionnel ou récréatif.

Les sols dont les concentrations en contaminants excèdent les seuils associés à ces critères peuvent, conformément au *Règlement sur l'enfouissement des sols contaminés*, être enfouis, à condition que leurs teneurs demeurent inférieures aux valeurs spécifiées à l'annexe I de ce règlement (MELCCFP, 2025c).

Malgré l'encadrement rigoureux proposé par ces guides et règlements, il demeure impossible de déterminer avec certitude les concentrations réelles des contaminants à l'échelle d'un site. Cette limitation est exacerbée par le fait qu'un même élément chimique peut se présenter sous différentes formes de spéciation, dont la stabilité, la mobilité et la biodisponibilité varient en

fonction des conditions physico-chimiques du sol, notamment du pH (Han *et al.*, 2025 ; Namieśnik et Rabajczyk, 2010).

1.2.2 Règlements sur la réduction de volume des échantillons des sols contaminés

Afin de déterminer si un sol est contaminé, il est nécessaire d'analyser une fraction du matériau prélevé et de confronter les résultats analytiques aux critères réglementaires applicables. Les normes et guides encadrent généralement les étapes amont du processus—procédures de prélèvement, types d'appareils et d'outils d'extraction sur le terrain, exigences de traçabilité, conditions de transport et mesures de santé-sécurité (ASTM International, 2019b ; ASTM International, 2021b ; ASTM International, 2023 ; CCME, 1999 ; CCME, 2016a ; MELCCFP, 2023 ; MELCCFP, 2025a ; US EPA, 2023). En revanche, la phase cruciale de réduction de masse, qui consiste à transformer un prélèvement de terrain (souvent volumineux) en une prise d'essai de quelques grammes destinés aux analyses chimiques (et/ou physiques), demeure largement sous-spécifiée et, de fait, fréquemment laissée au jugement du personnel technique.

Or, la constitution d'un échantillon analytique ne peut être envisagée indépendamment d'une exigence fondamentale: l'échantillon soumis à l'analyse doit préserver, à l'échelle pertinente, les propriétés physiques et chimiques du lot initial, c'est-à-dire être représentatif du matériau dont il est issu. De ce point de vue, malgré plusieurs décennies de pratiques en caractérisation des sols contaminés, l'obtention d'échantillons représentatifs—à partir de lots de plusieurs tonnes, hétérogènes par nature et souvent anthropisés—reste un défi méthodologique majeur. Paradoxalement, bien que les cadres normatifs et réglementaires exigent explicitement que des échantillons « représentatifs » soient prélevés et analysés, la représentativité y est rarement définie de manière opératoire, et les procédures permettant de l'atteindre sont peu détaillées, voire absentes (ASTM International, 2019b ; ASTM International, 2021b ; ASTM International, 2023 ; Beaulieu, 2021 ; CCME, 2016a ; MELCCFP, 2024 ; MELCCFP, 2025a ; MELCCFP, 2025b ; OMECPP, 2021).

Cette difficulté est accentuée par l'hétérogénéité et parfois l'incohérence des documents de référence. D'une part, plusieurs versions de guides et règlements coexistent, proposant des

définitions partielles, parfois inexactes, ainsi que des démarches approximatives ou limitées à des étapes ponctuelles, sans protocole complet et reproductible. Par exemple, le CCME (CCME, 2016b) (p. 27) définit la représentativité comme « le degré auquel les données représentent la population étudiée par rapport à la décision à prendre », et suggère de l'évaluer en vérifiant si les échantillons et mesures « reflètent correctement la caractéristique mesurée ou étudiée ». Une telle formulation ne précise ni les mécanismes d'erreur d'échantillonnage ni les exigences pratiques de constitution d'un échantillon (p. ex. masse minimale, nombre d'incrément, modalités de réduction). De même, une procédure d'opération de l'USEPA (US EPA, 2023) recommande de mélanger les échantillons afin de les rendre « aussi représentatifs que possible » du milieu échantillonné, sans expliciter les conditions de validité de ce mélange, ni les risques de biais associés.

D'autre part, les règlements portant sur les échantillons composites recommandent des dispositions parfois contradictoires. Certains guides exigent des échantillons composites sans préciser le nombre d'incrément, alors que d'autres (MELCCFP, 2025a ; MELCCFP, 2025b) déconseillent de mélanger des sols qui ne donnent pas l'impression d'être contaminés avec d'autres sols, et indiquent d'éviter les composites pour limiter les effets de dilution. Une telle directive repose sur un jugement visuel ou contextuel, principalement subjectif et particulièrement difficile à appliquer dans des milieux hétérogènes (ASTM International, 2021b ; MELCCFP, 2025b) où la distinction entre sols contaminés et non contaminés ne peut être établie de manière fiable sans données analytiques.

Les choix de préparation et de fractionnement granulométrique ajoutent une autre couche de complexité. Il est parfois considéré acceptable qu'un échantillon soit constitué de cinq sous-échantillons et que la fraction < 2 mm soit ciblée pour les analyses chimiques, cette fraction étant présumée représentative du sol échantillonné. Toutefois, l'exclusion systématique des particules > 2 mm peut écarter des fractions potentiellement contaminées—en particulier dans les sols anthropiques—et conduire à un biais d'échantillonnage (El Khalil *et al.*, 2008 ; El Khalil *et al.*, 2013 ; Sona, 2011). Or, l'obtention d'une fraction < 2 mm implique souvent un tamisage à sec, qui requiert généralement un séchage préalable, alors même que le séchage des échantillons est déconseillé dans certains guides (MELCCFP, 2025b). De façon similaire, il

est recommandé d'analyser l'échantillon complet lorsque la fraction > 5 mm représente plus de 80 % de l'échantillon; néanmoins, la notion de « volume suffisant » pour garantir la conformité avec le matériau échantillonné demeure vague et laisse une large marge d'interprétation (MELCCFP, 2025a ; MELCCFP, 2025b).

Dans le secteur minier, l'analyse d'échantillons hétérogènes impose fréquemment une réduction de la taille des particules (p. ex. broyage) afin de favoriser une certaine homogénéisation. En caractérisation de sites contaminés, bien que l'homogénéisation soit recommandée (ASTM International, 2019b ; MELCCFP, 2025b), le broyage est simultanément restreint pour de nombreuses matières granulaires en raison des risques de contamination croisée ou, au contraire, de dilution de l'échantillon (ASTM International, 2023 ; MELCCFP, 2025b). Ces contraintes révèlent des restrictions importantes: il faut réduire et homogénéiser pour rendre l'échantillon analytiquement « traitable », tout en évitant de modifier la distribution des contaminants ou d'introduire des artefacts susceptibles de biaiser les résultats.

Ainsi, la réduction de masse représente l'une des étapes les plus critique et les moins encadrées du processus d'échantillonnage et la question primordiale est : comment réduire la masse (ou le volume) d'un prélèvement de sol de manière représentative? En effet, plus la masse est réduite, plus la variabilité analytique tend à augmenter; et si la réduction elle-même est biaisée, l'ensemble de la chaîne de résultats s'en trouve compromis et une analyse ne sera jamais meilleure qualité que l'échantillon duquel elle est obtenue (Brewer, Peard et Heskett, 2017a ; Ramsey, 1998).

1.2.3 Le grappillage

Dans les sols contaminés fortement hétérogènes, les modalités de prélèvement demeurent encore insuffisamment encadrées, ce qui favorise le recours au grappillage, c'est-à-dire des prélèvements effectués « au hasard » dans des zones plus accessibles. Cette pratique néglige des phénomènes bien connus — notamment la ségrégation et l'agglomération des particules — susceptibles de survenir lors de l'extraction, du transport et de l'entreposage des

échantillons. Elle s'accompagne fréquemment d'un nombre d'échantillons insuffisant et/ou de masses prélevées trop faibles pour satisfaire aux exigences d'un échantillonnage représentatif, ce qui accroît mécaniquement la variabilité des résultats et la probabilité de biais.

Par ailleurs, dans le cadre de prélèvements qualifiés d'« aléatoires », la pratique consistant à ne retenir que la fraction granulométrique < 2 mm prélevée directement dans le récipient contenant l'échantillon (ou à partir d'un échantillon tamisé), constitue une source majeure de variabilité et de biais (ITRC, 2020 ; MELCCFP, 2023 ; MELCCFP, 2025a ; MELCCFP, 2025b ; OMECPP, 2021). En effet, un sous-échantillonnage réalisé sans procédure probabiliste et sans contrôle rigoureux de la réduction de masse ne permet pas de garantir la représentativité de l'échantillon analytique. Dans ces conditions, les concentrations mesurées ne peuvent être attribuées de manière robuste ni au site, ni même, de façon stricte, à l'échantillon primaire dont le sous-échantillon est issu, ce qui limite fortement toute extrapolation ou interprétation décisionnelle (Brewer, Peard et Heskett, 2017b ; Clausen *et al.*, 2018 ; Dubé et Duhaime, 2020a ; Dubé et Duhaime, 2020b ; Sona, Dubé et Duhaime, 2015).

1.2.4 Absence d'études sur l'influence de l'humidité dans l'échantillonnage des sols

Les guides et normes d'échantillonnage en environnement prescrivent généralement que les analyses de sols soient réalisées à l'état sec (à l'exception des composés organiques volatils, COV). Toutefois, ces prescriptions abordent rarement de manière explicite l'effet de l'humidité sur la qualité de l'échantillonnage et sur la préservation des propriétés du sol, alors même que l'échantillonnage à l'état humide peut s'avérer nécessaire afin d'éviter l'altération de paramètres chimiques et physiques déterminants. D'un point de vue chimique, plusieurs travaux soulignent que le séchage peut modifier la spéciation de certains métaux et métalloïdes (Bang *et al.*, 2020 ; Bermont, 2004 ; Hojdová *et al.*, 2015 ; Karczewska *et al.*, 2022 ; Kim *et al.*, 2025), avec des implications possibles sur la mobilité, la toxicité et le potentiel de lixiviation. Sur le plan physique, l'état humide influence fortement la cohésion, la ségrégation et l'agglomération des particules, processus susceptibles d'affecter directement la représentativité de l'aliquote analysée.

Cette question demeure pourtant peu documentée dans la littérature appliquée à l'échantillonnage environnemental, en particulier pour les sols urbains, où les études portant explicitement sur des protocoles et performances d'échantillonnage en conditions humides restent minoritaires (Sona et Dubé, 2021 ; Sona, Dubé et Duhaime, 2015 ; Sona *et al.*, 2017). Les résultats disponibles suggèrent néanmoins que l'humidité peut améliorer la reproductibilité et réduire certains biais, notamment par l'augmentation de la cohésion entre particules fines et grossières, limitant ainsi la ségrégation et la perte de la fraction fine potentiellement la plus contaminée. Par ailleurs, certaines procédures incluent des prélèvements réalisés sur sol humide, suivis de mesures de conservation au laboratoire; plus encore, des recommandations explicites d'échantillonnage à l'état humide existent afin de réduire la perte de matière (ASTM International, 2025). L'écart entre ces constats met en évidence un angle mort méthodologique: l'humidité est souvent traitée comme une contrainte logistique ou analytique, plutôt que comme un paramètre structurant de la représentativité.

Dans cette perspective, l'apport de la physique des milieux granulaires est pertinent pour conceptualiser le rôle de l'eau dans l'échantillonnage. L'humidité interstitielle peut modifier les interactions entre particules via la tension superficielle, les forces capillaires et les propriétés d'attraction des molécules d'eau sur les surfaces minérales. Les forces de cohésion dépendent notamment de la teneur en eau, tandis que la composition chimique de la solution interstitielle semble exercer un effet plus limité sur ces forces (Nimmo et Perkins, 2002 ; Hillel, 2004). Selon le type de matériau et son état de teneur en eau, l'eau peut agir comme agent liant favorisant l'agglomération de particules faiblement cohésives, ou au contraire comme agent de séparation contribuant à fragmenter des agglomérats dans des matériaux plus cohésifs (Ghezzehei *et al.*, 2012). Ainsi, l'humidité ne constitue pas uniquement une condition d'essai : elle intervient comme un facteur susceptible de modifier la structure du matériau échantillonné et, par conséquent, la fidélité du transfert du site à l'échantillon et au sous-échantillon analytique.

1.2.4.1 Fondements physiques : types de matériaux granulaires et effet de l'eau

Les matériaux granulaires peuvent être définis comme de grands assemblages de particules discrètes (Jaeger et Nagel, 1992). Leurs constituants sont susceptibles de présenter une structure faiblement cohésive (p. ex., sable et silt) ou une structure fortement cohésive (p. ex., argile). La présence d'eau favorise le regroupement des particules en agrégats ($\approx 2\text{--}20\ \mu\text{m}$), micro-agrégats ($\approx 20\text{--}250\ \mu\text{m}$), macro-agrégats ($> 250\ \mu\text{m}$) et mottes ($> 25\ \text{mm}$). À l'inverse, l'absence d'humidité ou des conditions de saturation peuvent entraîner la fragmentation des agrégats (Ghezzehei *et al.*, 2012).

1.2.4.2 Comportement physique du matériau granulaire

Dans les matériaux granulaires non cohésifs, les interactions entre particules sont dominées par les contacts et les frottements, et les perturbations mécaniques (vibrations, rotations, manipulations) tendent à favoriser les réarrangements et la ségrégation. L'ajout d'eau interstitielle modifie cette dynamique: de faibles teneurs en eau favorisent la formation de ponts liquides entre particules et induisent une cohésion apparente; à l'inverse, l'augmentation de la teneur en eau peut atténuer certains mécanismes d'attraction, modifier la mobilité des grains et transformer la structure des assemblages (Nimmo et Perkins, 2002).

Ces mécanismes sont adéquats pour l'échantillonnage, car la teneur en eau peut soit stabiliser la distribution des particules (en limitant la ségrégation), ou au contraire peuvent favoriser des séparations, des pertes de fraction et des biais de sous-échantillonnage. La Figure 1.2 synthétise les états d'un matériau granulaire en fonction de sa teneur en eau (Iveson *et al.*, 2001 ; Heim *et al.*, 2006 ; Mitarai et Nori, 2006 ; Wang *et al.*, 2017). À l'état sec, la cohésion est négligeable. À faible teneur en eau (état pendulaire), des ponts d'eau se forment et la cohésion apparaît. À l'état funiculaire, la teneur en eau augmente, les ponts d'eau peuvent fusionner entre eux et la cohésion capillaire est maximale. À l'état capillaire, les pores sont saturés, l'eau est retenue par capillarité et la cohésion diminue davantage. Enfin, à l'état saturé, la cohésion capillaire tend à disparaître.

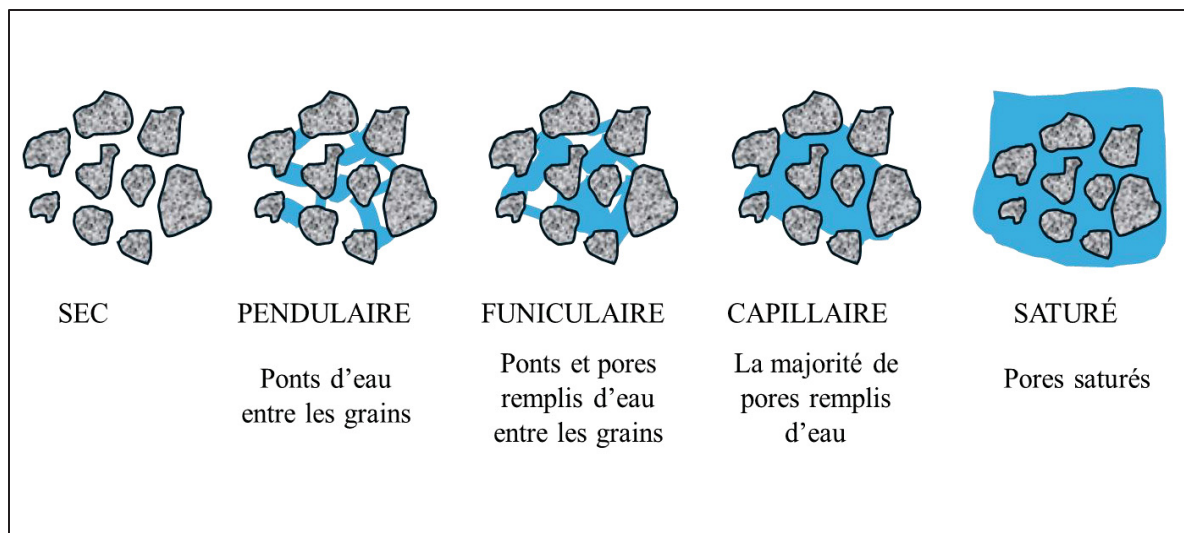


Figure 1.2 Les états des matériaux granulaires en présence de l'eau
Adapté de Heim *et al.*, (2006) ; Mitarai et Nori (2006)

Malgré son rôle potentiel sur la spéciation et la ségrégation granulométrique, l'humidité demeure rarement intégrée comme variable contrôlée dans les protocoles d'échantillonnage, ce qui justifie l'examen systématique de son influence sur la représentativité et l'incertitude d'échantillonnage.

1.2.5 Justesse, précision et biais

L'exigence d'« échantillons représentatifs » est fréquemment formulée dans les guides et normes, mais elle demeure difficile à opérationnaliser lorsqu'elle n'est pas associée à des fondements explicites. Sans cadre de contrôle, la représentativité devient une notion déclarative plutôt qu'un critère vérifiable. Dans ce contexte, l'interprétation des concentrations mesurées ne peut être robuste que si deux conditions fondamentales de la représentativité sont simultanément recherchées: la justesse et la précision de l'échantillonnage

La justesse exprime le degré de proximité entre une valeur estimée et la valeur vraie (ou acceptée). Elle renvoie donc à l'absence de biais et à la capacité d'une méthode à produire un résultat centré sur la valeur de référence. La précision, à l'inverse, décrit la dispersion des mesures répétées : elle correspond au degré de similitude entre des résultats individuels obtenus

dans des conditions comparables, autrement dit à la répétabilité (ASTM International, 2014a ; Kotz et Johnson, 1982 ; Pitard, 2019 ; Ramsey, 1998).

La Figure 1.3 illustre ces concepts à l'aide de cibles où le centre représente la valeur vraie et les points symbolisent des résultats d'un ensemble de mesures obtenues à la suite d'un échantillonnage. Les cas (a) et (c) traduisent la présence d'un biais, puisque les impacts s'écartent du centre. Les cas (c) et (d) présentent une bonne précision (faible dispersion), mais seul le cas (d) combine précision et justesse, c'est-à-dire une dispersion faible et un centrage sur la valeur vraie (Gilbert, 1995).

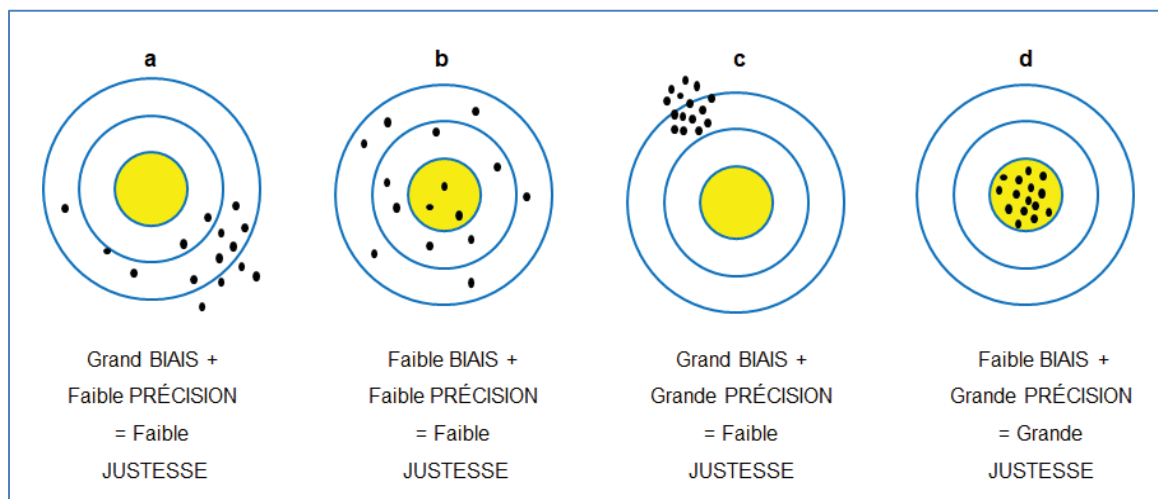


Figure 1.3 Les différences entre justesse, biais et précision
Adapté de Gilbert (1995)

1.2.6 Types d'erreurs

De manière générale, les résultats issus des campagnes d'échantillonnage et des analyses de sols sont affectés par différentes sources d'erreurs. Dans les pratiques courantes, l'attention est principalement portée sur les erreurs analytiques, classées en erreurs aléatoires et systématiques (Figure 1.4), alors que les erreurs d'échantillonnage — pourtant déterminantes dans le cas des sols hétérogènes — sont rarement quantifiées dans une optique de contrôle qualité. Les sections suivantes précisent ces catégories.

1.2.6.1 Erreur aléatoire

L'erreur aléatoire (ou indéterminée) influence directement la précision des mesures (Figure 1.4). Elle se manifeste par une dispersion des résultats autour d'une valeur moyenne, dispersion qui peut être symétrique ou non selon les conditions expérimentales. Lorsque les mesures sont répétées, une valeur moyenne peut être estimée et l'amplitude de l'erreur aléatoire peut être quantifiée au moyen de l'écart-type et de la variance (ASTM International, 2017 ; Skoog *et al.*, 2014).

1.2.6.2 Biais

L'erreur systématique, assimilée au biais de mesure (Figure 1.4), correspond à une composante qui demeure constante ou varie de manière prévisible pour une même caractéristique mesurée. Dans ce cas, la moyenne d'un ensemble de mesures s'écarte de la valeur acceptée. Ce type d'erreur conduit à des résultats trop élevés ou trop faibles, positives ou négatives dans une série de mesures répétées (Skoog *et al.*, 2014 ; ASTM International, 2017).

Les erreurs systématiques ont une valeur définie, une cause attribuable pouvant être éliminée en principe, elles peuvent être identifiées puis réduites. Les types d'erreurs sont particulièrement :

- le biais de mesure généré par l'équipement de mesure et l'appareillage analytique (dérives, limites instrumentales, contamination, conditions opératoires) ;
- le biais de l'instrument produit en général par la calibration non-adéquate de l'instrument à l'objectif de mesure (instrument inadapté, étalonnage insuffisant) ;
- l'erreur humaine (inattention, manque d'expérience, erreurs de manipulation) (Skoog *et al.*, 2014).

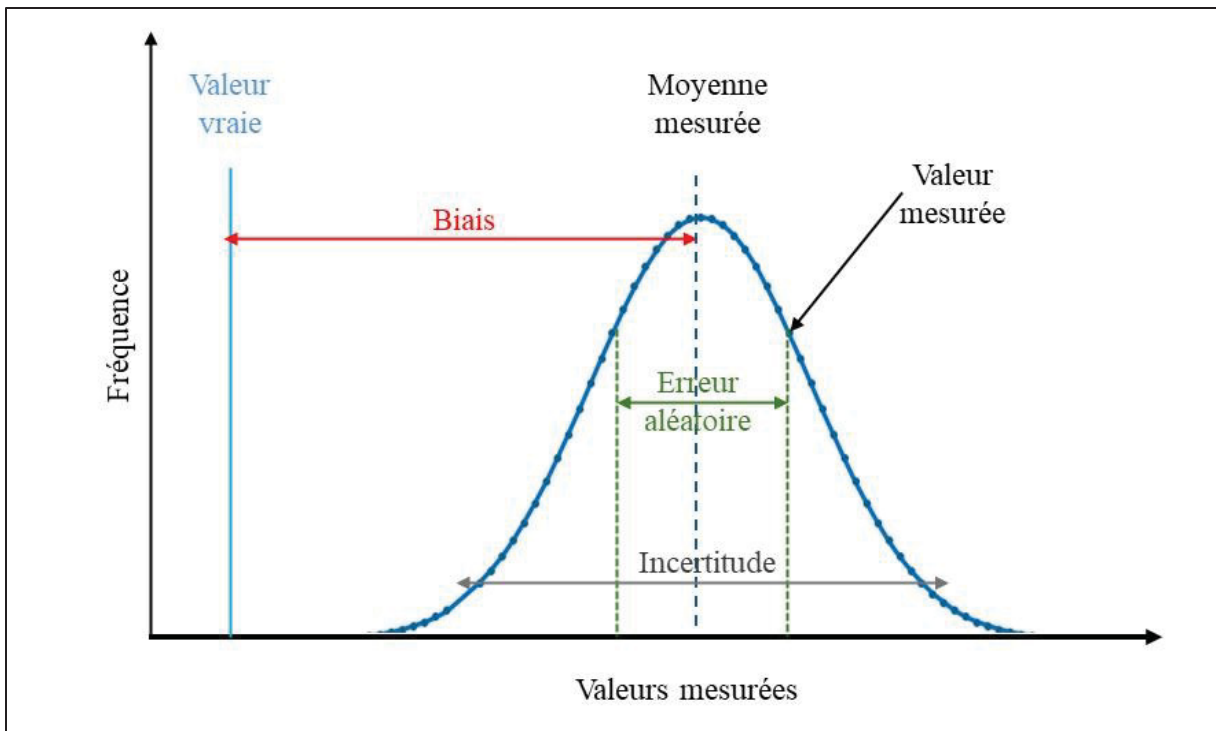


Figure 1.4 Représentation de l'erreur aléatoire, systématique et l'incertitude

1.2.6.3 Incertitude

L'incertitude de mesure (Fig. 1.4) exprime le doute quantifié qui accompagne tout résultat de mesurage. En terminologie métrologique, elle est définie comme un paramètre, associé au résultat d'un mesurage, qui caractérise la dispersion des valeurs pouvant raisonnablement être attribuées au mesurande. Le mesurande correspond à la grandeur que l'on cherche à mesurer (par exemple une masse ou la concentration d'une substance); sa valeur exacte, souvent rapprochée de l'idée de « valeur vraie », demeure toutefois inaccessible en pratique.

Ce paramètre peut s'exprimer comme écart-type, écart-type relatif, intervalle (p. ex. un intervalle de confiance). L'incertitude est dite « associée » au résultat au sens où un résultat de mesurage n'est considéré complet que s'il est accompagné d'une indication explicite de son incertitude, destiné à indiquer à l'utilisateur qu'avec une confiance raisonnable, la valeur du mesurande se situe dans l'intervalle rapporté.

Dans le cas des sols contaminés, l'incertitude d'échantillonnage est souvent dominante parce que le milieu est hétérogène: la contamination varie avec la stratigraphie, la granulométrie, l'humidité, la présence de débris, les voies de migration, et de façon générale avec la structure spatiale du site. Cette hétérogénéité est fréquemment identifiée comme un contributeur majeur à l'incertitude globale.

Dans les applications de caractérisation de sites contaminés, ni la concentration réelle d'un contaminant à un emplacement donné, ni la quantité totale de sol à gérer ne peuvent être déterminées avec certitude. On n'obtient que des valeurs probables, auxquelles il faut associer une incertitude explicite, afin que l'estimation soit complète et interprétable dans une perspective de décision (ISO IEC, 2008 ; Ramsey, Ellison et Rostron, 2019).

1.2.6.4 Erreurs d'échantillonnage

Il est reconnu que des erreurs d'échantillonnage peuvent survenir avant la mesure elle-même et affecter les concentrations mesurées. Ces erreurs sont causées par l'hétérogénéité des sols et anthrosols ainsi que par des techniques de prélèvements incorrectes. Ces erreurs introduiront un biais et une variabilité supplémentaire, et préalable, à ceux introduits lors de la mesure. Par ailleurs, il est important de souligner qu'il est impossible de les réduire et les corriger une fois l'échantillon analytique produit.

Dans la pratique, les concentrations mesurées en laboratoire sont fréquemment comparées directement aux critères, alors même que l'incertitude liée à l'échantillonnage et le biais potentiel introduit au cours du prélèvement, de la réduction de masse et de la préparation sont rarement intégrés de manière explicite au processus décisionnel. Cette limite devient critique lorsque la décision repose sur l'analyse d'une masse très faible (de l'ordre du gramme) censée représenter un volume de sol pouvant atteindre plusieurs centaines de kilogrammes, voire davantage. Dans ces conditions, si l'échantillon analytique n'est pas issu d'une démarche d'échantillonnage probabiliste ou s'il provient d'opérations de réduction de masse insuffisamment maîtrisées, la concentration mesurée devient étroitement dépendante des

modalités de prélèvement et de préparation. Cette dépendance est d'autant plus marquée lorsque le sol présente une hétérogénéité élevée.

Plusieurs travaux ont montré que, dans de nombreux contextes, la variabilité attribuable à l'hétérogénéité du sol et au processus d'échantillonnage peut représenter la part dominante de l'incertitude totale ($\geq 90 \%$), tandis que l'incertitude associée à l'analyse chimique contribue généralement dans une proportion plus faible ($\leq 10 \%$) (Crumbling, Griffith et Powell, 2003 ; Gustavsson, Luthbom et Lagerkvist, 2006 ; Ramsey, 1998 ; Ramsey, Ellison et Rostron, 2019). Ignorer cette composante d'incertitude peut conduire à des décisions inadéquates: traitement ou élimination coûteuse d'un sol faiblement contaminé, ou à l'inverse maintien en place d'un sol contaminé impliquant des risques toxicologiques et environnementaux (Boudreault *et al.*, 2012 ; Brewer, Peard et Heskett, 2017b ; Crumbling *et al.*, 2001 ; Dubé et Duhaime, 2020a ; Dubé et Duhaime, 2020b ; Ramsey, 1998 ; Ramsey et Rostron, 2024). Ainsi, la problématique centrale se précise : comment réduire la masse et préparer un échantillon analytique en minimisant les biais et en maîtrisant la variabilité d'échantillonnage, dans un matériau hétérogène et parfois humide, tout en répondant à des décisions réglementaires fondées sur des seuils?

Afin de répondre à cette question, le chapitre suivant introduit le cadre conceptuel pour identifier et quantifier les erreurs d'échantillonnage, quantifier la représentativité d'échantillonnage et présenter les exigences des protocoles applicables aux sols anthropiques contaminés.

1.3 La théorie d'échantillonnage

La Théorie d'Échantillonnage de Matériaux Morcelés (TEMM) trouve son origine dans une question fondatrice: établir une relation permettant de déterminer la masse minimale d'échantillon requise pour atteindre un certain degré de fiabilité. À partir de ce point de départ, la TEMM s'est progressivement structurée comme un cadre théorique complet visant l'identification, la quantification et le contrôle des erreurs d'échantillonnage (Gy, 1979 ; Gy, 2004a ; Minnitt et Esbensen, 2017). La TEMM considère l'échantillonnage comme une

réduction de masse – typiquement de quelques tonnes à quelques grammes – qui doit être réalisée en plusieurs étapes, en combinant la réduction de la taille des particules et la diminution progressive de la masse, tout en préservant autant que possible la composition du lot initial. En même temps l'échantillonnage est défini comme une action au cours de laquelle la qualité des données dépend d'abord de la qualité de la sélection et de la réduction du matériau, avant même toute mesure analytique (Gy, 1979 ; Gy, 1996).

Dans le contexte des sols contaminés, et plus particulièrement des anthroposols (section 1.1), l'intérêt de la TEMM est direct. D'une part, elle fournit des définitions opératoires permettant de clarifier ce que signifie « représentatif » au-delà des formulations normatives générales. D'autre part, elle propose une typologie des erreurs qui permet d'interpréter et de corriger, de manière unifiée, les difficultés identifiées dans ce chapitre : le faible encadrement de la réduction de masse (section 1.2.2), les pratiques opportunistes de prélèvement (grappillage) (section 1.2.3) et le rôle potentiellement structurant de l'humidité (section 1.2.4).

1.3.1 Notions de base

1.3.1.1 Lot et unité décisionnelle

Dans la TEMM, le lot (L) est considéré comme l'ensemble de matière sur lequel porte une décision. En caractérisation environnementale, le lot peut être vu comme un set d'unités correspondant à une unité décisionnelle (UD) (*decision unit*), c. à d. un volume/masse de sol pour lequel on vise une estimation robuste d'une statistique d'intérêt (souvent une moyenne), p.ex. la concentration d'un contaminant, afin de comparer le résultat à un critère ou à une évaluation des risques (Ramsey et Hewitt, 2005 ; Brewer, Peard et Heskett, 2017a ; Clausen *et al.*, 2018 ; Pitard, 2019 ; ITRC, 2020).

1.3.1.2 Fragment, incrément et échantillon composite

Le fragment (F) désigne la plus petite unité physique indivisible constituant le lot. Il ne peut être modifié que par des opérations de concassage ou de broyage. Dans la majorité des cas, un

fragment correspond à une particule individuelle (par exemple un grain de sable, ou une fraction de grain), ou encore un cristal/minéral inclus dans une matrice rocheuse.

L'incrément (I) est défini comme un groupe de fragments, caractérisé par une extraction simultanée au cours d'une même opération de prélèvement au moyen d'un outil d'échantillonnage. Un incrément peut correspondre, par exemple, à une prise unique de matériau (pelle, cuillère, carotte, etc.), soit un échantillon ponctuel. Lorsque plusieurs incréments sont combinés, un échantillon composite est constitué (Gy, 1996 ; Gy, 2004b ; Petersen et Esbensen, 2005 ; Petersen, Minkinen et Esbensen, 2005 ; Pitard, 2019).

1.3.2 Introduction à l'hétérogénéité et homogénéité

La TEMM établit, de façon explicite, le lien entre l'hétérogénéité des particules, les erreurs d'échantillonnage et la fiabilité des résultats analytiques. Dans ce cadre, la question de l'« échantillon représentatif » n'est pas abordée comme une exigence qualitative ou normative, mais comme une propriété vérifiable du processus, reposant sur la maîtrise simultanée de deux objectifs : la justesse (absence de biais d'échantillonnage) et la reproductibilité (variance d'échantillonnage minimale). Lorsque ces objectifs ne sont pas atteints, l'échantillonnage devient biaisé et non probabiliste : certaines unités du lot peuvent alors se voir attribuer une probabilité de sélection nulle. Ce cas correspond typiquement aux pratiques de type grappillage (cf. section 1.2.3), où les prélèvements sont effectués de manière non structurée, dans les zones les plus accessibles du lot et sur des masses souvent insuffisantes. À l'inverse, l'obtention d'échantillons représentatifs exige un échantillonnage probabiliste et correct, garantissant à tous les éléments du lot une probabilité d'inclusion non nulle et, dans l'idéal, contrôlée (Gy, 1979 ; Gy, 1996 ; Gy, 2004b).

Le point d'ancrage de la TEMM est ainsi l'hétérogénéité intrinsèque des matériaux granulaires. La TEMM considère le lot comme un ensemble d'unités élémentaires (U_m), lesquelles peuvent correspondre soit à un fragment unique (F), soit à des incréments. Un incrément pourrait, en théorie, être homogène si « toutes les unités étaient strictement identiques » (Fig. 1.5a) ; toutefois, un tel cas est essentiellement conceptuel : en pratique, aucun matériau réel n'est

parfaitement homogène, puisque les unités constitutives ne sont jamais strictement identiques. Il en découle que les incréments sont nécessairement hétérogènes, et que cette hétérogénéité se décline en deux formes complémentaires: (i) l'hétérogénéité de constitution (HC), qui renvoie aux différences intrinsèques entre fragments au sein d'un même lot (Fig.1.5b), et (ii) l'hétérogénéité de distribution (HD) (Fig. 1.5c), qui dépend de la HC mais également de l'organisation spatiale des unités dans le lot (Gy, 1996 ; Gy, 2004c ; Pitard, 2019 ; Minkkinen et Esbensen, 2018). Cette distinction est déterminante pour les sols contaminés: elle permet de relier, dans un même cadre, la variabilité compositionnelle des constituants et les effets de structuration (agrégation, ségrégation, stratification) susceptibles d'être amplifiés lors des étapes de prélèvement, de transfert et de réduction de masse (cf. sections 1.2.2–1.2.4).

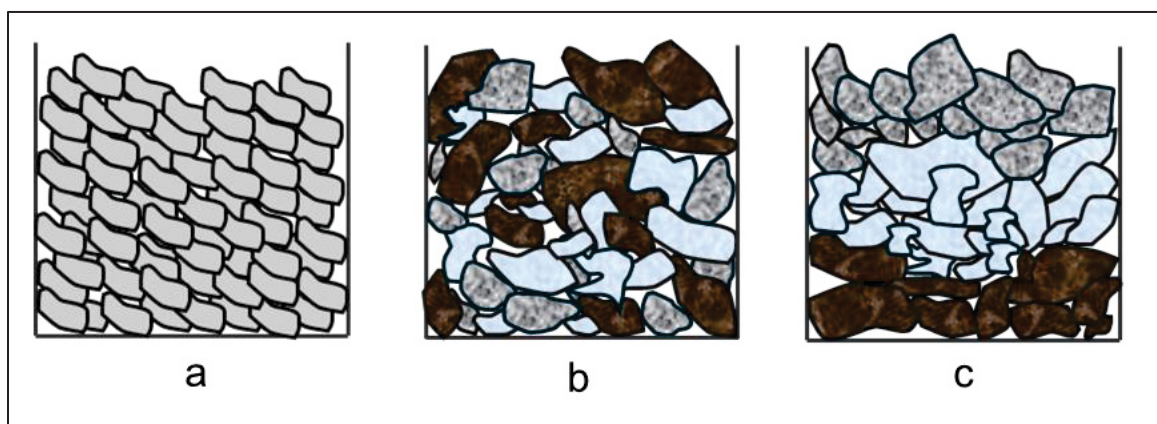


Figure 1.5 Homogénéité (a), hétérogénéité de constitution (b) et hétérogénéités de constitution et de distribution (c)
Inspiré de Gy (2004c)

1.3.2.1 Hétérogénéité de constitution

L'hétérogénéité de constitution (HC) montre la variabilité de composition entre les unités élémentaires d'un lot c.à.d. que les fragments ne présentent pas tous la même teneur en analyte critique (p. ex. le contaminant visé). Cette hétérogénéité est une propriété intrinsèque des fragments: les opérations de mélange ou de redistribution spatiale ne modifient pas la composition propre de chaque fragment et n'agissent donc pas sur la HC; elles influencent plutôt l'hétérogénéité de distribution (HD), en réorganisant les fragments dans l'espace. À

l'inverse, seule une transformation mécanique du matériau (désagrégation, concassage, broyage), en modifiant l'échelle des fragments (taille maximale, nombre d'unités), peut réduire l'amplitude de la HC, sans toutefois l'annuler complètement, puisqu'une variabilité compositionnelle subsiste à des échelles toujours plus fines.

Pour un lot L , composé des fragments F_i , si a_i est la proportion massique de l'analyte dans le fragment; a_L est la proportion massique de l'analyte dans le lot; N_F est le nombre de fragments et M_L est la masse du lot (Fig. 1.6a), l'apport de l'hétérogénéité h_i du fragment F_i est donné par l'équation 1.1 :

$$h_i = \frac{a_i - a_L}{a_L} \cdot \frac{M_i}{M_i^*} = N_F \cdot \frac{a_i - a_L}{a_L} \cdot \frac{M_i}{M_L}, \text{ avec } i = 1, 2, 3, \dots \infty \quad (1.1)$$

Dans laquelle,

$$M_L = \sum_i M_i \quad (1.2)$$

$$M_i^* = \frac{M_L}{N_F} \quad (1.3)$$

La variance des hétérogénéités produite par les fragments du lot peut être exprimée comme dans l'équation 1.4 et lorsque tous les fragments ont la même masse M_i , ils ont un seul descripteur, a_i et la variance de h_i , respectivement $s^2(h_i)$ est égale avec la variance additive de la portion massique de l'analyte, a_i dans les fragments

$$s^2(h_i) = \frac{1}{N_F} \sum_i h_i^2 = N_F \cdot \sum_i \frac{(a_i - a_L)^2}{a_L^2} \cdot \frac{M_i^2}{M_L^2} = HC_L \quad (1.4)$$

Cette variance permet d'exprimer l'hétérogénéité de constitution HC_L qui est définie comme la variance relative des hétérogénéités des N_F fragments F_i , une variable adimensionnelle, toujours positive.

De l'équation 1.4 il ressort que l'hétérogénéité de constitution portée par un fragment F_i augmente avec l'écart entre sa teneur et la teneur moyenne du lot, soit $(a_i - a_L)$, et aussi avec sa masse relative. Cependant, un lot ne peut être considéré comme constitutionnellement homogène que si tous les fragments, de masse positive, présentent exactement la même teneur en analyte, égale à a_L . Cela signifierait que $(a_i - a_L) = 0$ pour tout fragment, or aucun matériau n'est parfaitement homogène (Dubé et Esbensen, 2022).

En pratique, il est rarement possible de déterminer le nombre de fragments N_F constituant un lot, lorsque le matériau est fortement hétérogène et que la taille des particules est faible relativement à la masse totale, mais en se basant sur l'équation 1.3, la TEMM introduit une grandeur, définie comme invariant de l'hétérogénéité du lot IH_L (équation 1.5).

$$IH_L = \frac{HC_L \cdot M_L}{N_F} = \sum_i \frac{(a_i - a_L)^2}{a_L^2} \cdot \frac{M_i^2}{M_L} \quad (1.5)$$

Dans une nouvelle approche, (Dubé et Esbensen, 2022) la teneur en analyte d'un fragment est plutôt reliée à sa densité qu'à sa taille et l'invariant d'hétérogénéité IH_L peut-être reformulé en fonction de la fraction taille-densité du lot, notée $L_{\alpha\beta}$. La Fig.1.6c représente la dissociation des éléments d'un lot en classes granulométriques α et classes de densité β dans le but de regrouper les fragments présentant des propriétés physico-chimiques comparables.

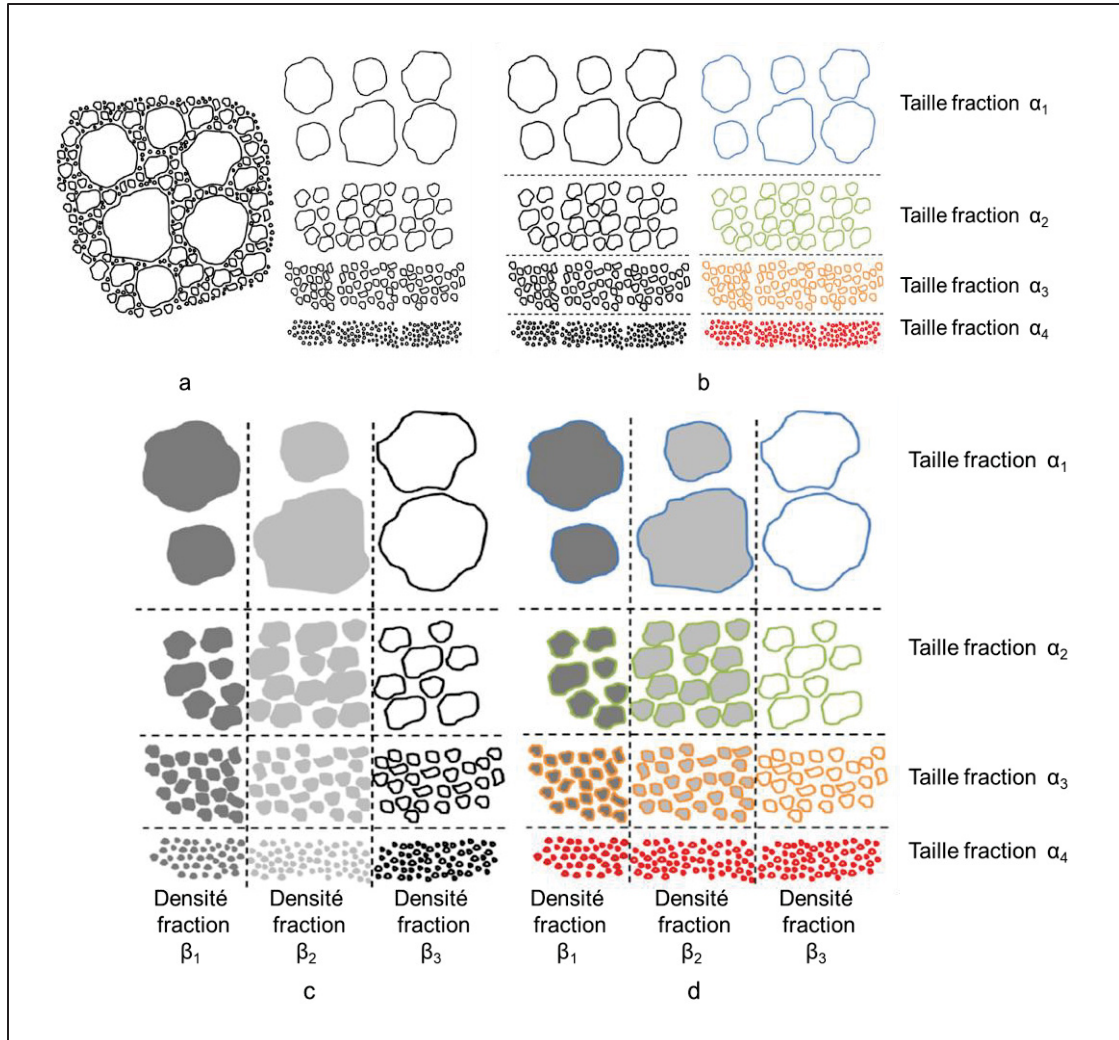


Figure 1.6 Schématisation de l'hétérogénéité de constitution (a) d'un lot composé de plusieurs fragments, de tailles (b), densités (c) et concentrations (d) d'analyte différentes - les densités sont représentées par des variations en tons de gris et la teneur en analyte par le contour de couleur de chaque fraction
Tiré de Dubé et Esbensen (2022)

Chaque fraction du lot $L_{\alpha\beta}$ est décrite au moyen d'un fragment moyen $F_{\alpha\beta}$. Dans ce contexte, v_{α} désigne le volume du fragment moyen $F_{\alpha\beta}$ appartenant à la classe granulométrique α [L^{-3}], ρ_{β} – la densité du fragment $F_{\alpha\beta}$, [ML^{-3}], $a_{\alpha\beta}$ – la teneur critique de la fraction de densité β dans la classe granulométrique α , a_{β} – la teneur critique de la fraction de densité β , $m_{L\alpha\beta}$ – la masse de la fraction de densité β de la classe granulométrique α , [M], $m_{L\alpha}$ – la masse de la

classe granulométrique α [M], et $m_{L\beta}$ – la masse de la fraction de densité β [M]. Tenant compte que $M_{F\alpha\beta} = \frac{M_{L\alpha\beta}}{N_{\alpha\beta}}$, et en remplaçant $M_{F\alpha\beta}$ dans l'équation 1.6, c'est l'équation 1.7 qui permet l'obtention de l'expression de l'invariant de l'hétérogénéité IH_L (équation. 1.8) en fonction de paramètres mentionnés.

$$\sum_i (a_i - a_L)^2 M_i^2 = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} (a_{\alpha\beta} - a_L)^2 M_{F\alpha\beta} M_{L\alpha\beta} \quad (1.6)$$

$$\begin{aligned} IH_L &= \sum_{\alpha} v_{\alpha} \sum_{\beta} \rho_{\beta} \frac{(a_{\alpha\beta} - a_L)^2}{a_L^2} \cdot \frac{M_{L\alpha\beta}}{M_L} \\ &= \left(\sum_{\alpha} v_{\alpha} \frac{M_{L\alpha}}{M_L} \right) \left(\sum_{\beta} \rho_{\beta} \frac{(a_{\alpha\beta} - a_L)^2}{a_L^2} \frac{M_{L\beta}}{M_L} \right) \\ &= XY \end{aligned} \quad (1.7)$$

Les termes X et Y représentent respectivement l'hétérogénéité portée par l'ensemble des classes granulométriques différenciées et celle portée par l'ensemble des fractions de densité différenciées.

À la suite des approximations supplémentaires (Pitard, 1993 ; Pitard, 2019 ; Dubé et Esbensen, 2022 ; Gy, 2004c), l'équation 1.7 a été réduite à une version qui représente un modèle minéral (équation 1.8). C'est une démarche basée sur des classes de densité, où il est supposé que l'hétérogénéité de l'analyte est influencée par deux phases distinctes : le minéral porteur de l'analyte et la gangue.

$$IH_L = clfgd_N^3 \quad (1.8)$$

où :

$$c = \text{facteur minéralogique} = \rho_M \frac{(1-a_L)^2}{a_L} + \rho_g (1 - a_L) \quad [ML^{-3}]$$

ρ_M = densité du minéral pur, la phase porteuse de l'analyte (M en indice pour le minéral)
 $[ML^{-3}]$

ρ_g = densité de la gangue $[ML^{-3}]$

l = facteur de libération = $\left(d_l/d_N\right)^{0,5}$ ($0 < l < 1$)

d_N = taille nominale correspondant à 95 % passant

d_l = diamètre de libération de l'analyte

f = facteur de forme des particules ($0 < f < 1$)

g = facteur granulométrique ($0 < f < 1$)

L'intérêt du modèle minéral tient au fait que les paramètres f , g , c et l sont censés résumer, sous la forme de valeurs moyennes représentatives, les propriétés des matériaux particuliers réels. Dans les travaux de Gy et d'autres auteurs, des expressions théoriques ont été proposées pour définir ces paramètres de manière physiquement fondée. En pratique, toutefois, l'équation de Gy a souvent été utilisée en attribuant à ces paramètres des valeurs dites typiques, plutôt qu'en les estimant à partir de leurs définitions fondamentales. Une telle simplification a mené dans plusieurs cas, à des applications discutables. En effet, il n'est pas évident qu'une distribution granulométrique puisse être décrite de manière satisfaisante par une unique valeur de g , ni que l'ensemble des morphologies particulières puisse être ramené à une seule valeur de f . Malgré ces réserves, les valeurs usuelles $g = 0,25$ et $f = 0,5$ sont fréquemment retenues.

Le facteur de libération l a d'abord été défini comme la taille de grain à laquelle les particules d'analyte incluses deviennent libres à la suite du broyage. Selon la théorie, la limite de libération est atteinte lorsque $d_l = d_N$, or pour les sols contaminés d_l demeure inconnu.

Il est toutefois possible d'estimer le facteur de libération en fonction de la teneur critique des plus gros fragments, $a_{\max}$ et de a_L

$$l = \frac{a_{\max} - a_L}{1 - a_L} \quad (1.9)$$

L'équation 1.9 indique qu'un écart important entre la teneur critique des plus gros fragments et la teneur moyenne du lot traduit une concentration préférentielle de l'analyte dans les fractions les plus grossières. Toutefois, l'hypothèse d'une matrice strictement minérale de l'analyte est souvent inadaptée aux sols, où l'analyte peut être distribué non seulement sous forme minérale, mais aussi sous forme de revêtements à la surface de particules de sol autrement inertes.

Dans les sols contaminés, il est fréquent que les fractions granulométriques les plus grossières présentent des teneurs plus faibles que les fractions fines, en raison de leur surface spécifique plus faible. Dans ce cas, il est possible que $a_{\max} < a_L$, donc $l < 0$, ce qui contredit les hypothèses menant à l'équation 1.9.

Compte tenu des difficultés associées à l'estimation de l et se basant sur le fait que la capacité de rétention des particules de sol est directement proportionnelle à leur surface et inversement proportionnelle à leur taille, la teneur critique d'une particule de sol devra être rapportée à la taille et à la densité des particules. Ce concept est illustré à la figure 1.6a-c. L'équation exprimant l'invariant de l'hétérogénéité (équation 1.10) pour tous les cas d'hétérogénéité de constitution est liée à la figure 1b et c, a été développée à partir de l'équation 1.7.

$$\begin{aligned}
 IH_L &= \sum_{\alpha} v_{\alpha} \sum_{\beta} \rho_{\alpha\beta} \left(\frac{a_{\alpha\beta} - a_L}{a_L} \right)^2 \left(\frac{M_{L\alpha\beta}}{M_L} \right) \\
 &= \sum_{\alpha} v_{\alpha} \left(\frac{M_{L\alpha}}{M_L} \right) \sum_{\beta} \rho_{\alpha\beta} \left(\frac{a_{\alpha\beta} - a_L}{a_L} \right)^2 \left(\frac{M_{L\alpha\beta}}{M_{L\alpha}} \right)
 \end{aligned} \tag{1.10}$$

où $\rho_{\alpha\beta}$ est la densité du fragment $F_{\alpha\beta}$ de la fraction de densité β à partir de la fraction de taille α , $L\alpha$ et $L\alpha\beta$ représentent la fraction de taille α et la fraction de densité β de la fraction de taille α (Dubé et Esbensen, 2022).

Lorsque analyte est entièrement contenu dans des revêtements de surface, en considérant $\rho_{\alpha\beta} = \rho_{\alpha}$ dans la mesure où le revêtement ne modifie pas de façon significative la densité des particules, du moins pour des teneurs en analyte inférieures à environ 1 %, IH_L peut être estimé

à partir de la seule distribution granulométrique (équation 1.11). Dans ce cas, la teneur critique de la classe granulométrique $L\alpha$, notée $a_{L\alpha}$, devient égale à 1 et l'équation 1.10 devient :

$$IH_L = \sum_{\alpha} v_{\alpha} \left(\frac{M_{L\alpha}}{M_L} \right) \rho_{\alpha} \left(\frac{a_{\alpha} - a_L}{a_L} \right)^2 = \sum_{\alpha} v_{\alpha} \rho_{\alpha} \left(\frac{(1 - a_{L\alpha})^2}{a_{L\alpha}} \right) \quad (1.11)$$

où $a_{L\alpha}$ est la proportion des fragments de la classe granulométrique $L\alpha$ dans le lot, et ρ_{α} la densité des particules revêtues correspondantes.

En faisant la distinction entre l'hétérogénéité de constitution portée par une classe granulométrique d'intérêt et la contribution complémentaire de la distribution granulométrique l'équation 1.11 est transformée en 1.12 :

$$IH_L = \sum_{\alpha} v_{\alpha} \rho_{\alpha} \frac{(1 - a_{L\alpha})^2}{a_{L\alpha}} = \left[d_c^3 \frac{(1 - a_{Lc})^2}{a_{Lc}} + \sum_{\alpha} d_{\alpha}^3 a_{L\alpha} \right] \quad (1.12)$$

Si $a_{Lc} < 0,05$, c'est-à-dire si la classe d'intérêt correspond à la taille nominale supérieure du matériau, ou à une taille plus grande encore, alors le terme complémentaire de l'équation 1.12 peut être considéré comme négligeable. Lorsque le matériau présente une granulométrie bien étalée et peut être séparé efficacement en plusieurs classes, il devient possible de mesurer la teneur en analyte dans chacune d'elles. La distribution de cette teneur en fonction de la taille des particules peut alors être utilisée pour obtenir une estimation plus précise du IH_L . (Dubé et Esbensen, 2022).

L'analyte peut être présent sous la forme d'un mélange de phases minérales et organiques distinctes à la surface des particules du sol, avec un degré de recouvrement pouvant varier de 0 à 100 %. Cette situation est illustrée schématiquement à la partie droite de la figure 1.6 d.

En génie de l'environnement, les échantillons sont généralement analysés en fonction de leur teneur totale en un élément ou en un composé organique donné. Il est possible d'exprimer IH_L

en fonction de la teneur totale en analyte a_α et de la densité de l'analyte ρ_α en considérant les valeurs moyennes de ces paramètres pour chaque classe granulométrique.

$$IH_L = f \sum_{\alpha} d_{\alpha}^3 \left(\frac{M_{L\alpha}}{M_L} \right) \rho_{\alpha} \left(\frac{a_{\alpha} - a_L}{a_L} \right)^2 \quad (1.13)$$

Au cas où la densité ne varie pas entre les classes granulométriques, $\rho_{\alpha} = \rho$ et l'équation 1.13 devient (Dubé et Esbensen, 2022):

$$IH_L = f \rho \sum_{\alpha} d_{\alpha}^3 \frac{M_{L\alpha}}{M_L} \left(\frac{a_{\alpha} - a_L}{a_L} \right)^2 \quad (1.14)$$

1.3.2.2 Hétérogénéité de distribution

L'hétérogénéité de distribution (HD) désigne la composante de l'hétérogénéité qui résulte non seulement de l'hétérogénéité de constitution (HC), mais également de l'organisation spatiale des fragments — ou de leurs regroupements — à l'intérieur du lot. Autrement dit, à HC (variabilité intrinsèque de composition entre fragments) se superpose une hétérogénéité liée à la manière dont ces fragments sont agrégés, triés ou structurés dans l'espace.

La HD est fortement influencée par les processus physiques qui gouvernent la structuration des matériaux granulaires: agglomération, ségrégation et stratification. Ces phénomènes peuvent être induits ou amplifiés par les contrastes de densité, de taille, de morphologie ou encore par l'association préférentielle de l'analyte à certaines phases. En contexte de sols contaminés, la présence de zones d'accumulation (hot spots) constitue une manifestation typique de cette distribution non uniforme et contribue directement à accroître la HD, avec des implications majeures sur la représentativité des prélèvements.

Un lot est composé de plusieurs groupes de fragments N_G , chaque groupe étant caractérisé par une masse M_n et une teneur a_n en analyte critique. En notant a_L la teneur moyenne du lot et

$M_n^* = M_L/N_G$, la masse moyenne d'un groupe, la contribution relative du groupe n à l'hétérogénéité peut être exprimée par :

$$h_n = \frac{a_n - a_L}{a_L} \cdot \frac{M_n}{M_n^*} = N_G \cdot \frac{a_n - a_L}{a_L} \cdot \frac{M_n}{M_L} \quad \text{avec } n = 1, 2, 3, \dots \infty \quad (1.15)$$

L'hétérogénéité de distribution du lot peut également être définie comme la variance des contributions h_n associées à l'ensemble des groupes (ou incréments) couvrant le lot et HD_L aura l'expression suivante :

$$HD_L = s^2(h_n) = \frac{1}{N_G} \cdot \sum_n h_n^2 = \frac{1}{N_G} \cdot \sum_n \frac{(a_n - a_L)^2}{a_L^2} \cdot \frac{M_n^2}{M_L^2} \quad (1.16)$$

Enfin, plusieurs auteurs indiquent que, dans un cadre d'échantillonnage correct, la HD ne devrait pas excéder la HC, autrement dit que l'organisation spatiale ne doit pas amplifier l'hétérogénéité au-delà de ce qui est imposé par la variabilité constitutionnelle du matériau (Gy, 1996 ; Gy, 2004c ; Gerlach et Nocerino, 2003 ; Petersen et Esbensen, 2005 ; Minkkinen et Esbensen, 2018). Une HD élevée indique une structuration marquée (ségrégation/stratification/hot spots) et renforce la nécessité de stratégies de prélèvement et de réduction de masse capables de neutraliser cette distribution non aléatoire — ce qui fait directement écho aux enjeux soulevés aux sections 1.2.2 (réduction de masse), 1.2.3 (grappillage) et 1.2.4 (effets liés à l'humidité naturelle).

1.3.2.3 Relation entre l'hétérogénéité de constitution (HC) et l'hétérogénéité de distribution (HD)

Tel que mentionné, l'hétérogénéité observée à l'échelle d'un lot résulte de deux composantes complémentaires: (i) une composante constitutionnelle, associée aux différences intrinsèques de composition entre fragments, et (ii) une composante distributionnelle, associée à l'organisation spatiale de ces fragments (ou de leurs groupes) dans le lot. S'il est considéré que

l'hétérogénéité compositionnelle de la matière extraite lors d'une opération de prélèvement peut être représentée par l'hétérogénéité de constitution moyenne d'un incrément, notée $\overline{HC_n}$, la relation entre les deux composantes s'écrit, à l'échelle du lot :

$$HC_L = \overline{HC_n} + HD_L \quad (1.17)$$

Il est nécessaire de mentionner que HC_L n'est jamais nulle, puisque les matériaux granulaires réels ne sont pas parfaitement homogènes. De même, pour les matériaux naturels, HD_L ne peut généralement pas être nulle : même dans un lot complètement mélangé, de légères variations persistent et produisent une variabilité spatiale résiduelle. Dans ce contexte, la relation entre les composantes des hétérogénéités (Petersen et Esbensen, 2005 ; Pitard, 2019) est :

$$HC_L \geq (HD_L)_{nat} > (HD_L)_{min} > 0 \quad (1.18)$$

où $(HD_L)_{nat}$ représente une hétérogénéité de distribution « naturelle » (inhérente à l'organisation du matériau), et $(HD_L)_{min}$, l'hétérogénéité de distribution minimale dans un lot comportant une distribution aléatoire de ses fragments constitutifs.

Soient N_F le nombre de fragments du lot et N_G le nombre de groupes (ou incréments) considérés, dans le cas idéal où la ségrégation est négligeable, le lien entre $(HD_L)_{min}$ et HC_L s'établit prenant en considération le nombre de groupes :

$$(HD_L)_{min} = \frac{N_G - 1}{N_F - 1} \cdot HC_L \quad (1.19)$$

L'influence de la taille des incréments peut être analysée par le facteur de groupement γ , qui représente l'ordre de grandeur du nombre de fragments rassemblés dans un groupe :

$$\gamma = \frac{N_F - N_G}{N_G - 1} \geq 0 \quad (1.20)$$

ou

$$\frac{1}{1 + \gamma} = \frac{N_G - 1}{N_F - 1} \quad (1.21)$$

Dans la plupart des situations pratiques, N_G est très petit comparativement à N_F , de sorte que γ est proche du nombre moyen de fragments par groupe $\overline{N_n}$. Il est faisable de considérer:

$$\gamma \cong \frac{N_F}{N_G} = \overline{N_n} \quad (1.22)$$

L'équation 1.22 montre que l'ordre de grandeur de γ est directement associé au nombre moyen de fragments par groupe (ou incrément), $\overline{N_n}$. Cette correspondance confère à γ une signification physique claire: il quantifie le degré de groupement des fragments au sein des unités prélevées, ce qui justifie l'appellation de *facteur de groupement*. En raison de ces démarches, l'équation 1.19 se transforme en 1.23:

$$(HD_L)_{\min} = \frac{N_G - 1}{N_F - 1} \cdot HC_L = \frac{1}{1 + \gamma} HC_L \quad (1.23)$$

L'interprétation de l'équation 1.23 est la suivante: si chaque incrément ne contenait qu'un seul fragment (situation théorique), alors $N_F = N_G$, $\gamma = 0$ et $(HD_L)_{\min} = HC_L$. À l'inverse, pour un incrément extrêmement large équivalent au lot (cas également théorique), $N_G = 1$, $\gamma \rightarrow \infty$ et $(HD_L)_{\min} \rightarrow 0$ (Gy, 1996 ; Pitard, 2019 ; Minkkinen et Esbensen, 2018).

Toute la théorie précédente correspond au cas idéalisé d'un lot constitué de fragments distribués de manière aléatoire et au sein duquel aucune ségrégation n'existe. Or, dans les

matériaux granulaires — et a fortiori dans les sols anthropiques — la répartition spatiale des fragments et des groupes est fréquemment affectée par des processus de ségrégation/stratification. Pour intégrer cet effet, le facteur de ségrégation ξ , est introduit tel que : $0 \leq \xi \leq 1$ et la relation 1.23 devient :

$$(HD)_L = HC_L \frac{1 + \gamma\xi}{1 + \gamma} \quad (1.24)$$

Dans le cas idéal d'une distribution aléatoire des fragments, $\xi = 0$. À l'inverse, en présence de ségrégation ou de stratification marquée, ξ tend vers 1.

Tenant compte de tous ces aspects, l'expression de l'hétérogénéité de distribution devient (Gy, 2004c ; Petersen et Esbensen, 2005 ; Pitard, 2019) :

$$HD_L = (1 + \xi\gamma)(N_G - 1) \frac{N_F}{N_F - 1} \cdot \sum_i \frac{(a_i - a_L)^2}{a_L^2} \cdot \frac{M_i^2}{M_L^2} \quad (1.25)$$

Lorsque le nombre de fragments est très grand, l'approximation $N_F/(N_F - 1) \approx 1$ peut être utilisée, ce qui simplifie l'expression en :

$$\begin{aligned} HD_L &= (1 + \xi\gamma)(N_G - 1) \cdot \sum_i \frac{(a_i - a_L)^2}{a_L^2} \cdot \frac{M_i^2}{M_L^2} \\ &= \frac{(1 + \xi\gamma)(N_G - 1)}{N_F} CH_L \end{aligned} \quad (1.26)$$

La dernière équation met en évidence que HD_L est influencée par trois facteurs: l'hétérogénéité de constitution CH_L , qui demeure constante pour un matériau et une taille des particules donnés; le facteur de groupement γ , lié à la taille des incréments (nombre moyen de fragments par incrément et le facteur de ségrégation ξ , qui reflète l'état de distribution spatiale des fragments ou des groupes dans le lot.

Une représentation schématique des relations entre hétérogénéité de constitution (HC) et hétérogénéité de distribution (HD) est présentée à la Figure 1.7. Le cas théorique d'un lot parfaitement homogène, présentant une distribution strictement uniforme où tous les éléments — et tout sous-ensemble extrait — auraient exactement la même composition (Fig. 1.7a), ne se rencontre pas dans les matériaux réels. Ce constat conduit à une conséquence fondamentale en TEMM: la HD ne peut exister sans HC.

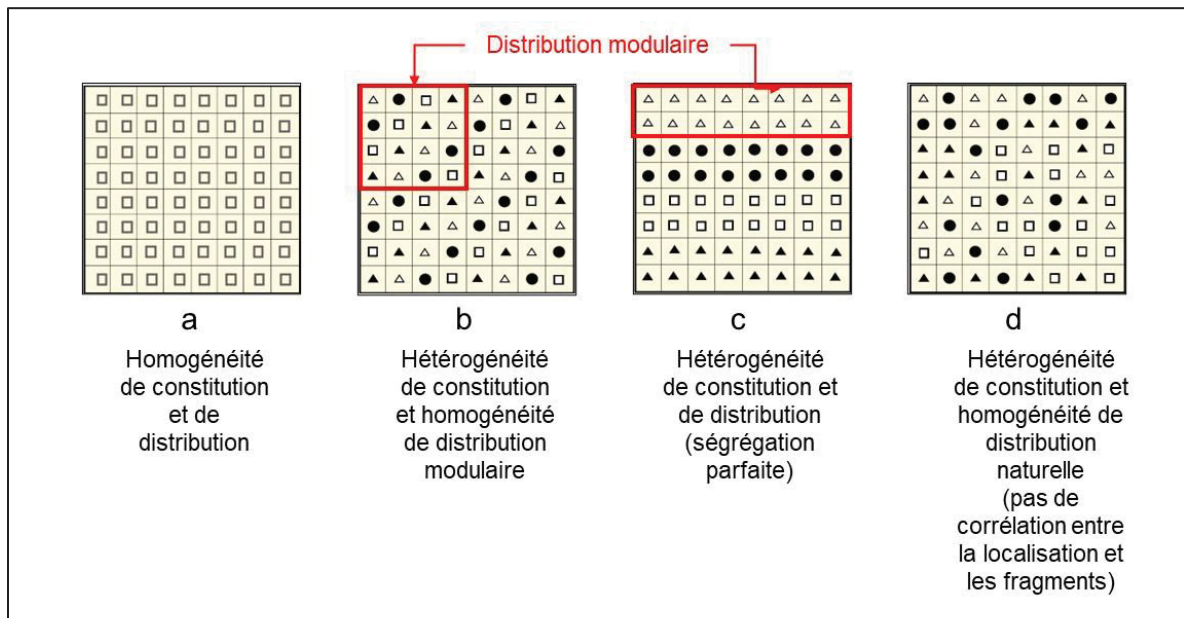


Figure 1.7 Relations entre l'homogénéité et l'hétérogénéité de constitution et de distribution
Adapté de Gy (2004c)

Une organisation structurée, analogue à celle observée dans certains cristaux idéaux (Fig. 1.7b), illustre une forme particulière d'homogénéité dite distribution modulaire homogène. La structure est constituée de modules répétitifs, composés ici de quatre éléments adjacents (horizontaux ou verticaux) présentant quatre composants distincts, mais reproduits selon un ordre strictement invariant. Bien que chaque module contienne l'ensemble des composants, l'organisation demeure hautement ordonnée et n'équivaut pas à une distribution aléatoire; elle met en évidence qu'une certaine « homogénéité » peut relever d'un motif spatial répété plutôt que d'une absence réelle d'hétérogénéité.

À l'inverse, la séparation des composants en quatre bandes horizontales (Fig. 1.7c) illustre un cas extrême de ségrégation totale : les constituants sont entièrement compartimentés en couches, produisant simultanément une HD très élevée et une expression maximale des contrastes de constitution à l'échelle des prélèvements. La présence de tels « modules de ségrégation » souligne l'un des risques majeurs des prélèvements ponctuels réalisés dans les zones les plus accessibles : selon l'endroit choisi, l'échantillon peut ne contenir qu'une fraction des composants du lot. Cette configuration constitue une illustration conceptuelle directe des biais associés au grappillage (section 1.2.3), où la probabilité d'inclusion de certains constituants devient implicitement faible, voire nulle.

Enfin, la figure 1.7d représente un état de distribution aléatoire naturelle, qui correspond à la situation recherchée par les opérations de mélange et d'homogénéisation: tendre vers une distribution où les corrélations spatiales entre constituants sont minimisées. Cet état demeure cependant idéal au sens pratique, car le mélange réel n'est jamais parfaitement efficace, en particulier dans les matériaux granulaires hétérogènes pour lesquels des mécanismes de ségrégation peuvent persister ou se réinstaller lors des manipulations (Gy, 2004c ; Pitard, 2019).

1.4 Les erreurs d'échantillonnage selon la TEMM

Bien que les erreurs d'échantillonnage constituent un élément central du contrôle qualité, elles demeurent encore trop souvent sous-évaluées au profit des seules performances analytiques. Or, comme cela a été souligné précédemment, la contribution de l'échantillonnage à l'incertitude totale peut dominer largement celle du laboratoire.

1.4.1 Décomposition des erreurs : du lot au résultat analytique

L'échantillonnage primaire (sur site) est généralement la source dominante d'erreurs. Celles-ci sont ensuite propagées et parfois amplifiées au cours des étapes de sous-échantillonnage et de préparation (Gy, 1996 ; Boudreault *et al.*, 2012 ; Esbensen, 2025). La TEMM propose précisément d'identifier les composantes d'erreur et d'agir sur celles qui sont contrôlables.

En notant a_L la teneur « vraie » (ou de référence) du lot, a_E la teneur de l'échantillon (au sens échantillonnage) et a_R la teneur rapportée par l'analyse, l'erreur globale d'estimation (EGE) est définie comme l'écart relatif entre le résultat analytique et la teneur du lot :

$$EGE = \frac{a_R - a_L}{a_L} \quad (1.27)$$

Cette erreur globale se décompose en deux termes additifs : l'erreur totale d'échantillonnage (ETE) et l'erreur totale d'analyse (ETA) :

$$EGE = ETE + ETA \quad (1.28)$$

avec, respectivement :

$$ETE = \frac{a_E - a_L}{a_L} \quad (1.29)$$

$$ETA = \frac{a_R - a_E}{a_L} \quad (1.30)$$

L'ETE peut, à son tour, être décomposée en une composante primaire (EPE), introduite lors de l'extraction de l'échantillon sur le lot, et une composante secondaire (ESE), introduite lors de l'obtention de l'échantillon analytique à partir de l'échantillon primaire :

$$ETE = EPE + ESE \quad (1.31)$$

$$EPE = \frac{a_{E_1} - a_L}{a_L} \quad (1.32)$$

$$ESE = \frac{a_{E_2} - a_{E_1}}{a_L} \quad (1.33)$$

d'où :

$$EGE = EPE + ESE + ETA \quad (1.34)$$

Sous l'hypothèse d'indépendance entre composantes aléatoires, la TEMM rappelle que les propriétés additives valent non seulement pour les erreurs, mais aussi pour leurs biais et leurs variances. Ainsi, la moyenne (biais) de l'erreur globale est:

$$m(EGE) = m(EPE) + m(ESE) + m(ETA) \quad (1.35)$$

et la variance totale

$$\sigma^2(EGE) = \sigma^2(EPE) + \sigma^2(ESE) + \sigma^2(ETA) \quad (1.36)$$

La TEMM identifie classiquement sept catégories d'erreurs, étroitement liées aux mécanismes d'hétérogénéité (HC/HD) et aux modalités de prélèvement des incréments :

1. Erreur Fondamentale d'Échantillonnage (*EFE*)
2. Erreur de Ségrégation et de Groupement (*ESG*)
3. Erreur de Sélection de courte portée : $ES_1 = EFE + ESG$
4. Erreur de Sélection de longue portée (ES_2)
5. Erreur de Sélection périodique (ES_3)
6. Erreur de Matérialisation : $EMI = EDI + EEI$
 - Erreur de Délimitation (*EDI*)
 - Erreur d'Extraction (*EEI*)
7. Erreur de Préparation (*EPI*)

Sur le plan conceptuel, ces erreurs peuvent être rassemblées en deux familles: (i) les erreurs d'échantillonnage correct, ECE, qui correspondent à la variabilité résiduelle inévitable lorsque les règles de l'échantillonnage correct sont respectées (*EFE et ESG*) auxquelles s'ajoutent les erreurs de sélection (erreurs d'hétérogénéité de fluctuation) ES_2 , ES_3 , et (ii) les erreurs d'échantillonnage incorrect, EIE, qui résultent de biais et de variabilités additionnelles introduits par un prélèvement, une préparation ou une réduction de masse non conformes aux

principes probabilistes de la TEMM (EMI, EPI) (Pitard, 1993 ; Pitard, 2019 ; Gy, 1996 ; Gy, 2004b ; Minkkinen et Esbensen, 2018).

L'erreur totale d'échantillonnage (ETE) peut ainsi être exprimée comme la somme de ces deux contributions :

$$ETE = ECE + EIE \quad (1.37)$$

$$ETE = EFE + ESG + ES_2 + ES_3 + EMI + EPI \quad (1.38)$$

1.4.2 Erreurs d'échantillonnage correct (ECE)

1.4.2.1 Erreur fondamentale d'échantillonnage (EFE)

Dans la TEMM, l'erreur fondamentale d'échantillonnage (EFE) est la composante irréductible de l'erreur d'échantillonnage au sens où elle persiste même lorsque l'échantillonnage est réalisé de manière correcte. Elle est directement liée à l'hétérogénéité de constitution (HC): tant que les fragments constitutifs d'un lot ne sont pas strictement identiques, une variabilité résiduelle demeure inévitable. À ce titre, l'EFE est souvent décrite comme l'erreur minimale associée à un matériau donné.

À la suite des démarches présentées à la section 1.3.2, l'invariant d'hétérogénéité IH_L peut être introduit dans le calcul de la variance de l'EFE. Ainsi

$$s^2(EFE) = \left(\frac{1}{M_S} - \frac{1}{M_L}\right)IH_L \quad (1.39)$$

Lorsque M_L est au moins un ordre de grandeur supérieur à M_S (p. ex. $M_L \geq 10M_S$), le terme $1/M_L$ devient négligeable et l'expression se simplifie :

$$s^2(EFE) = \frac{IH_L}{M_S} \quad (1.40)$$

Cette relation met en évidence un résultat clé : à invariant IH_L donné, la variance fondamentale décroît inversement avec la masse d'échantillon. L'EFE peut donc être réduite en augmentant M_S et/ou en diminuant IH_L , ce dernier étant principalement diminué par la réduction granulométrique (broyage/concassage) qui, plus généralement, mène à une augmentation du nombre d'unités élémentaires en diminuant leur taille caractéristique.

Enfin, l'EFE présente une particularité importante : c'est la seule composante d'erreur dont l'ordre de grandeur peut, en principe, être estimé a priori, sauf pour les sols contaminés, avant la mise en œuvre de l'échantillonnage, à partir des propriétés du matériau et de la masse visée pour l'échantillon dans les conditions suivantes : i) élimination de toutes les autres sources d'erreur; ii) prélèvement des particules individuellement et indépendamment les unes des autres et iii) prélèvement aléatoire (Pitard, 1993 ; Pitard, 2019 ; Gy, 1996 ; Gy, 2004b ; Petersen, Minkkinen et Esbensen, 2005 ; Dubé et Esbensen, 2022).

1.4.2.2 Erreur de ségrégation et groupement (ESG)

Dans le cadre de la TEMM, l'erreur de ségrégation et de groupement (ESG) traduit la variabilité additionnelle introduite par l'hétérogénéité de distribution (HD) et aux mécanismes physiques qui structurent la matière granulaire (agglomération, tri granulométrique, stratification), lesquels perturbent les probabilités d'inclusion et rendent l'échantillonnage particulièrement sensible aux conditions de prélèvement. La TEMM exprime la variance de l'ESG comme une amplification de la variance due à l'erreur fondamentale, modulée par les facteurs de groupement et de ségrégation introduits précédemment (Gy, 2004b ; Petersen, Minkkinen et Esbensen, 2005 ; Minkkinen et Esbensen, 2018 ; Pitard, 2019).

$$s^2(ESG) = \gamma \xi s^2(EFE) \quad (1.41)$$

Cette relation met en évidence un point méthodologique important: l'ESG ne peut être éliminée qu'au prix de rendre nul au moins l'un des termes γ , ξ ou $s^2(EFE)$, ce qui est irréaliste dans les systèmes granulaires réels. En effet, $s^2(EFE)$ ne peut être annulée (elle résulte de la HC) et γ ne peut être nul dès lors qu'un incrément contient nécessairement plusieurs fragments. Le seul terme pouvant théoriquement tendre vers zéro est ξ , mais une ségrégation strictement nulle est inatteignable en pratique. L'objectif opérationnel n'est donc pas l'annulation, mais la réduction de l'ESG, en agissant sur γ et ξ .

Le facteur de groupement diminue lorsqu'un grand nombre de petits incréments est privilégié plutôt que quelques incréments volumineux. Des techniques compatibles avec la TEMM — telles que le pelletage fractionné et l'augmentation du nombre d'incréments (souvent au moins 25, et davantage lorsque l'hétérogénéité est élevée) — contribuent à réduire l'ampleur du groupement. Dans les étapes de division/réduction, l'usage d'équipements recommandés (p. ex. séparateurs à chutes ou séparateurs rotatifs) permet également de limiter les effets de sélection préférentielle propres aux prélèvements manuels (Gerlach et Nocerino, 2003 ; Gy, 2004b ; Petersen, Minkkinen et Esbensen, 2005 ; Pitard, 2019).

La maîtrise de la ségrégation est généralement plus délicate, car elle est alimentée par des forces directionnelles (gravité) et par des mécanismes de tri qui peuvent se réinstaller rapidement au cours des manipulations. De plus, le « mélange » n'est pas systématiquement bénéfique: selon l'état du matériau (sec/humide), le mode d'agitation et les contrastes de taille/densité, il peut parfois accroître la ségrégation au lieu de la réduire. Ainsi, la réduction de ξ repose souvent sur une combinaison de mesures: limitation des transvasements, contrôle des vibrations, réduction des hauteurs de chute, et, lorsque possible, homogénéisation préalable du matériau dans des conditions qui minimisent le tri. En synthèse, la stratégie généralement la plus robuste consiste à réduire la masse unitaire des prélèvements, à viser un nombre élevé de petits incréments, et, lorsque les conditions le permettent, à homogénéiser le matériau avant l'échantillonnage ou avant les étapes critiques de réduction de masse (Gy, 1996 ; Gy, 2004b ; Petersen, Minkkinen et Esbensen, 2005 ; Pitard, 2019).

1.4.2.3 Les erreurs de sélection (ES₂ et ES₃)

Les erreurs de sélection ES₂ et ES₃ sont liées à la localisation des points de prélèvement dans l'espace et/ou dans le temps. Dans la mesure où la présente étude se situe principalement à l'échelle laboratoire (et/ou vise des procédures de préparation et de réduction de masse), ces erreurs ne sont pas traitées ici.

1.4.3 Erreurs d'échantillonnage incorrect (EIE)

Les erreurs incorrectes d'échantillonnage, EIE, regroupent les composantes d'erreur induites par un prélèvement, une matérialisation d'incrément ou une préparation ne respectant pas les exigences de l'échantillonnage équiprobable correct (c.-à-d. probabilités d'inclusion non nulles, délimitation et extraction rigoureuses). Contrairement aux erreurs dites « correctes », les EIE sont de nature essentiellement opérationnelle et constituent, en pratique, l'une des principales sources de biais et d'incertitude, particulièrement dans les matériaux fortement hétérogènes (p. ex. sols contaminés).

1.4.3.1 Erreur de délimitation d'incrément (EDI)

L'erreur de délimitation d'incrément survient lorsque l'outil ou la procédure de prélèvement ne définit pas correctement, en trois dimensions, le volume de matière censé constituer l'incrément. Du point de vue probabiliste, la délimitation doit garantir que tous les fragments situés à l'intérieur des limites géométriques de l'outil — et sur toute la profondeur visée — possèdent une probabilité d'inclusion non nulle (Fig. 1.8a). Lorsque la délimitation est réalisée de manière superficielle (p. ex. prélèvement uniquement en surface) ou lorsque l'outil ne pénètre pas le matériau de façon adéquate, une partie des fragments — notamment ceux affectés par la ségrégation (fines concentrées en profondeur ou, au contraire, fines perdues en surface selon les conditions) (Fig. 1.8a)— peut ne jamais être candidate à l'inclusion. La procédure devient alors intrinsèquement biaisée.

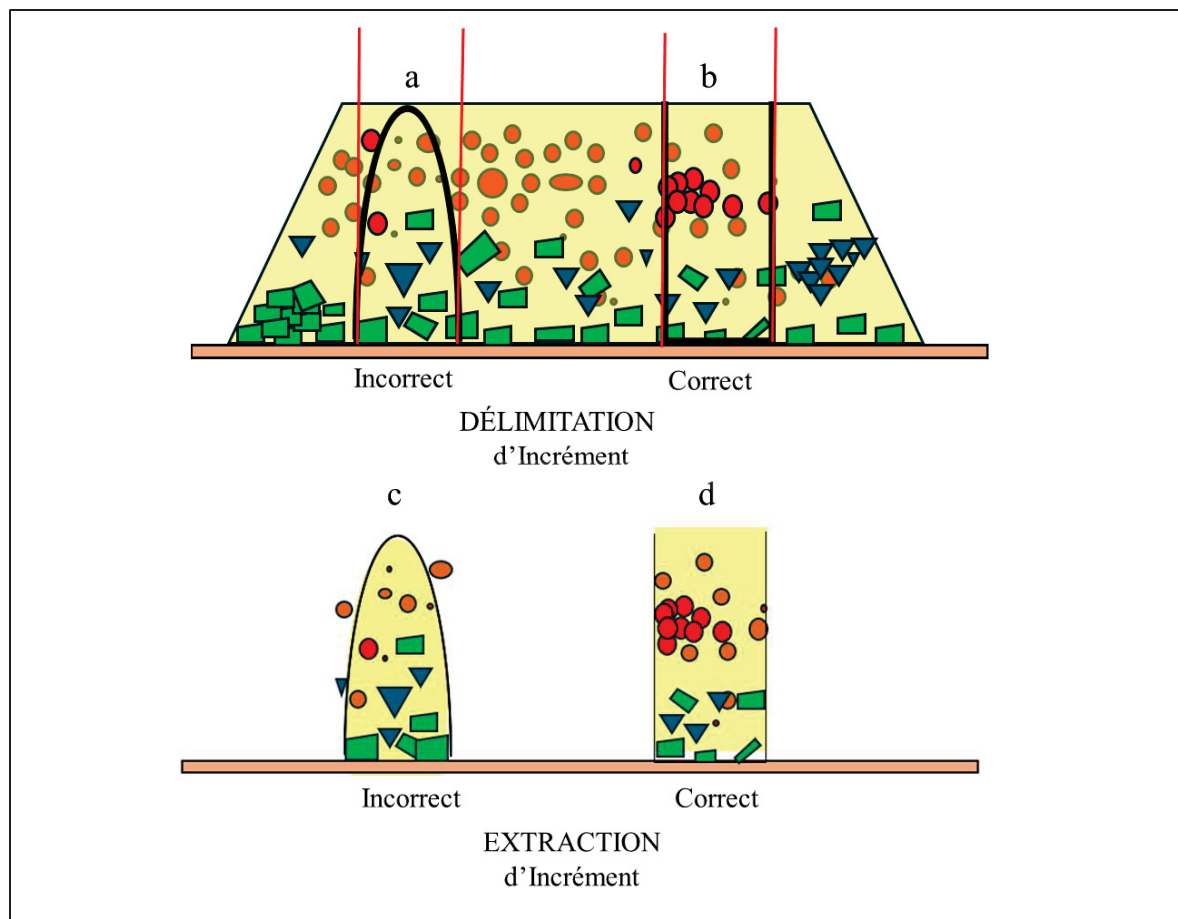


Figure 1.8 Erreur de délimitation (a et b) et d'extraction (c et d)
d'incrément
Inspiré de Pitard (2019)

Sur le plan instrumental, la TEMM recommande que l'outil de délimitation présente un fond plat et des faces tranchantes parallèles (Fig. 1.8b), de manière à définir une géométrie d'incrément stable et reproductible. La largeur minimale de l'ouverture doit également être dimensionnée en fonction de la taille nominale des fragments d afin de limiter les effets de blocage et de sélection préférentielle : une largeur d'au moins $(3 \times d)$ mm est recommandée pour les fractions très fines, et $(3 \times d + 10)$ mm pour les fractions grossières ($d \geq 3$ mm), d représentant la dimension nominale des fragments du lot (Gerlach et Nocerino, 2003 ; Gy, 2004b ; Petersen, Minkinen et Esbensen, 2005 ; Pitard, 2019 ; Minnitt, 2022).

1.4.3.2 Erreur d'extraction d'incrément (EEI)

L'erreur d'extraction d'incrément se manifeste lorsque, même si l'incrément a été correctement délimité, l'ensemble de la matière qui devrait être prélevée n'est pas effectivement récupéré. Pour que l'extraction soit correcte au sens de la TEMM, tous les fragments dont le centre de masse se situe à l'intérieur du volume délimité par l'outil doivent se retrouver dans l'incrément extrait (Fig. 1.8d). Dès qu'une partie de ces fragments est perdue (adhérence à la paroi, chute hors de l'outil, effritement, perte de fines, obstruction, écoulement différentiel), l'incrément devient biaisé (Fig. 1.8c), puisque certaines unités initialement admissibles à la sélection sont exclues a posteriori.

En contexte de sols contaminés, ce mécanisme est particulièrement critique lorsque les prélèvements sont réalisés uniquement en surface: en présence de ségrégation, les fractions fines — souvent celles qui concentrent une partie importante des contaminants — peuvent être sous-représentées, voire absentes de l'incrément. Dans ce cas, la chaîne complète d'échantillonnage, de réduction de masse et d'analyse est compromise, car le biais est introduit avant même toute étape de préparation et ne peut pas être corrigé par l'analyse (Gy, 1996 ; Gy, 2004b ; Petersen, Minkinen et Esbensen, 2005 ; Pitard, 1993 ; Pitard, 2019 ; Minnitt, 2022).

1.4.3.3 Erreur de préparation d'incrément (EPI)

L'erreur de préparation d'incrément (EPI) regroupe l'ensemble des biais et variabilités introduits après le prélèvement, lors des opérations de manipulation, de conditionnement, de conservation et de préparation en vue de l'analyse. Contrairement aux erreurs de sélection « correctes » liées à l'hétérogénéité intrinsèque, l'EPI est principalement une erreur opérationnelle, fortement dépendante des pratiques et du facteur humain. Elle peut notamment résulter : (i) d'une contamination (croisée ou externe) de l'échantillon, (ii) de modifications chimiques (oxydation, transformations de spéciation, pertes par volatilisation), (iii) d'une altération physique (ségrégation induite par les transferts, déshydratation, agglomération/fragmentation), (iv) de pertes de matière au cours des transvasements et du fractionnement, ainsi que (v) d'erreurs non intentionnelles liées aux manipulations, à la

traçabilité, ou plus rarement à des pratiques frauduleuses (Gy, 2004b ; Gy, 1996 ; Gerlach et Nocerino, 2003 ; Pitard, 1993 ; Pitard, 2019).

1.5 Notions sur la représentativité en TEMM

Comme indiqué dans la problématique, le terme représentativité est très fréquemment nommé en échantillonnage des sols, souvent comme une évidence, alors même que sa définition, ses paramètres et les moyens concrets de l'atteindre sont rarement explicités. Dans la TEMM, la représentativité n'est pas une propriété "intrinsèque" d'un échantillon pris isolément : elle est le résultat d'un *échantillonnage probabiliste correct*, c'est-à-dire d'un ensemble de règles visant à garantir l'absence de biais évitable et un niveau de dispersion (variance) contrôlé.

Dans cette perspective, un *échantillon correct* est défini comme « une partie du lot obtenue par la réunion de plusieurs incréments censés représenter le lot » (Pitard, 1993). Cette formulation souligne deux exigences complémentaires: i) l'échantillon est un assemblage d'incrément c.à.d. la représentativité ne se joue pas uniquement au moment du prélèvement final, mais dès la conception du plan d'échantillonnage (nombre, localisation, modalités de prélèvement) et ii) chaque incrément doit être "correct" au regard du lot (ou de l'unité d'échantillonnage) d'où il provient: si un incrément est biaisé (par exemple parce qu'il privilégie une granulométrie, une zone, une profondeur, un état d'humidité), ce biais peut se transmettre et se renforcer le long de la chaîne.

Même si un échantillon ne peut jamais être parfaitement identique au lot (à cause de l'hétérogénéité spatiale et de constitution, ainsi que des contraintes de masse/volume, etc.), la TEMM propose des méthodes pour obtenir un échantillon le plus représentatif possible de la composition physique et chimique du lot, tout en contrôlant les erreurs d'échantillonnage. Sinon, ces erreurs risquent de se répercuter sur toute la chaîne d'analyse — du plan d'échantillonnage au prélèvement, à la préparation, au sous-échantillonnage et à l'analyse — et de compromettre l'interprétation finale des données (Pitard, 1993 ; Gerlach et Nocerino, 2003).

1.5.1 Représentativité : synthèse de justesse et de reproductibilité

Dans la TEMM, la représentativité est définie comme une « synthèse de justesse et de reproductibilité ». Autrement dit, un échantillon ne peut être qualifié de représentatif que s'il est à la fois :

- Juste c.à.d. faiblement biaisé, donc une moyenne d'erreur proche de zéro
- Reproductible, c.à.d. associé à une variabilité contrôlée (faible dispersion, donc une variance d'erreur faible).

Soit,

$$r^2(ETE) = m^2(ETE) + s^2(ETE) \quad (1.42)$$

Dans cette équation, $r^2(ETE)$ représente la représentativité, $m^2(ETE)$, la justesse (à travers le biais relatif) et $s^2(ETE)$, la reproductibilité (par l'entremise de la variance relative). La conséquence est que la représentativité se dégrade soit parce que l'échantillonnage est biaisé, soit parce qu'il est trop variable, ou encore par combinaison des deux.

Afin d'avoir un critère de décision sur la représentativité, des seuils limites ont été établis par l'introduction de la notion de «valeur maximale tolérée»

$$r_0^2(ETE) = m_0^2(ETE) + s_0^2(ETE) \quad (1.43)$$

où m_0 est le biais maximal toléré et s_0^2 est la variance maximale tolérée. Ainsi, un échantillonnage est

- Exact si $ETE = 0$ strictement $a_E = a_L$ cas théorique jamais observé
- Strictement juste si $m(ETE) = 0$ idéal théorique
- Juste si $|m(ETE) \leq m_0|$
- Biaisée si $|m(ETE) > m_0|$
- Reproductible si $s^2(ETE) < s_0^2$
- Représentative si $r^2(ETE) \leq r_0^2$

Il est très important de souligner qu'une sélection ne sera jamais exacte étant donné que l'erreur fondamentale d'échantillonnage (EFE) — composante minimale et “naturelle” liée à l'hétérogénéité du lot — n'est jamais nulle (Gy, 2004b).

1.5.1.1 Notions sur la justesse d'échantillonnage

Le biais dû à l'ETE est associé à la condition $|m(ETE)| \leq m_0$. Toutefois, la détermination de m_0 demeure souvent difficile en pratique, notamment en contexte environnemental où les objectifs analytiques, les contraintes de terrain et les niveaux de décision varient.

Le biais d'échantillonnage $m(ETE)$ peut être décomposée de la manière suivante:

$$m(ETE) = m(ECE) + m(EIE) \quad (1.44)$$

Pour qu'un échantillonnage soit considéré correct, la condition déterminante de justesse devient l'annulation de la moyenne des erreurs incorrectes, soit.

$$m(EIE) = 0 \rightarrow m(ETE) = m(ECE) \cong 0 \quad (1.45)$$

À l'inverse, un échantillonnage est biaisé dès lors que $m(EIE) \neq 0$, ce qui conduit à :

$$m(ETE) \cong m(EIE) \neq 0 \quad (1.46)$$

Dans ce contexte, le biais peut être défini comme la valeur algébrique de $m(EIE)$ (Gy, 2004b).

1.5.1.2 Notions sur la reproductibilité d'échantillonnage $s(ETE)$

La reproductibilité est atteinte lorsque la variance relative de l'ETE demeure inférieure à une valeur maximale acceptable. La variance peut également être décomposée en termes de variance correcte et incorrecte :

$$s^2(ETE) = s^2(ECE) + s^2(EIE) \leq s_0^2 \quad (1.47)$$

$$s^2(EIE) = 0 \rightarrow s^2(ETE) = s^2(ECE) \leq s_0^2 \quad (1.48)$$

La sélection est dite non reproductible lorsque cette condition n'est pas satisfaite (Gy, 2004b).

En résumé, la variance constitue la composante aléatoire des erreurs d'échantillonnage, elle peut être atténuée par une augmentation du nombre d'incrémentes constituant l'échantillon, par l'augmentation de la masse prélevée et/ou la diminution de la taille des particules.

À l'inverse, le biais ne se réduit pas par simple accumulation de données : si la cause du biais persiste, sa signature se maintient et se répercute sur l'ensemble des résultats. Il en découle que la recherche de la représentativité ne peut se limiter à une intensification de l'effort d'échantillonnage ; elle repose d'abord sur le respect strict des conditions d'un échantillonnage correct, condition nécessaire au maintien de la justesse.

Dans cette perspective, la représentativité d'un échantillon peut être considérée comme optimale lorsque les deux exigences sont simultanément satisfaites : (i) l'échantillonnage est correct, garantissant une structure de prélèvement intrinsèquement juste, et (ii) la variance est ramenée à son niveau minimal, c'est-à-dire au plus près de la variabilité résiduelle incompressible associée au lot. À l'opposé, toute déviation par rapport aux principes de correction introduit des erreurs incorrectes susceptibles d'engendrer un biais ; ainsi, un échantillonnage incorrect doit être tenu pour biaisé, et ne peut, par conséquent, satisfaire pleinement aux critères de représentativité (Gy, 2004c).

1.6 Liens entre les dimensions des lots et les erreurs d'échantillonnage

L'obtention d'échantillons représentatifs implique nécessairement une réduction des dimensions du lot à échantillonner, mais cette réduction doit être réalisée selon un processus reproductible et probabiliste. Dans la perspective de la TEMM, un lot n'est pas seulement défini par une masse ou un volume : il est également caractérisé par une extension spatiale et,

dans certains cas, par une extension temporelle (p. ex. flux, production séquentielle). Chaque constituant du lot est ainsi associé à une position dans l'espace et/ou dans le temps. Lorsque l'une des dimensions devient négligeable par rapport aux autres, il est possible de représenter le lot par un modèle géométrique simplifié, ce qui permet d'identifier plus clairement les mécanismes d'erreur dominants et d'adapter la stratégie d'échantillonnage.

Dans le cas des lots de sols, quatre modèles conceptuels sont classiquement distingués : zéro-dimensionnel (0D), unidimensionnel (1D) – le type de lot qui a servi à cette étude, bidimensionnel (2D), et tridimensionnel (3D) (Fig. 1.9). Chacun de ces modèles est associé à des contraintes d'échantillonnage spécifiques et à des familles d'erreurs distinctives.

1.6.1 Modèle zéro-dimensionnel (0D)

Le modèle 0D (Fig. 1.9, 0D) représente un lot composé d'un grand nombre d'unités supposées de même nature et indépendantes les unes des autres, où la variabilité pertinente est principalement liée à l'hétérogénéité de constitution. Ce modèle permet d'associer au lot une variance liée à la distribution des teneurs entre unités, à condition que les fragments constituant les incréments présentent des tailles comparables (condition qui limite les effets de ségrégation et facilite l'interprétation). Dans ce cadre, les erreurs dominantes relèvent essentiellement des erreurs correctes et incorrectes d'échantillonnage (notamment EFE/ESG, ainsi que les erreurs de matérialisation et de préparation), tandis que les erreurs de sélection de type ES_2/ES_3 sont, par définition absentes.

1.6.2 Modèle unidimensionnel (1D)

Le modèle 1D concerne les lots très allongés dans l'espace (ou étendus dans le temps), lorsque deux dimensions deviennent négligeables devant la troisième (Fig. 1.9, 1D). Il est typique des systèmes en mouvement continu, tels que des flux de matériau ou des séquences de production. Dans ce cas, les erreurs pertinentes incluent : l'erreur de sélection $ES_1 = EFE + ESG$, l'erreur de sélection de longue portée (ES_2), l'erreur de sélection périodique (ES_3), ainsi que les erreurs incorrectes associées aux opérations de prélèvement, de matérialisation et de préparation.

Autrement dit, la dimension dominante (le long de l'axe 1D) devient un support privilégié pour l'apparition de corrélations spatiales/temporaires et de fluctuations structurées.

1.6.3 Modèle bidimensionnel (2D)

Un lot peut être assimilé à un modèle 2D lorsque son épaisseur est faible comparativement à ses deux autres dimensions (Fig. 1.9, 2D), le lot se comporte alors comme une couche, une nappe ou une surface quasi plane. Les mécanismes d'erreur dominants sont alors fortement associés à la variabilité spatiale à grande échelle dans le plan, ce qui renvoie principalement à l'erreur de sélection de longue portée (ES_2), liée à des tendances non aléatoires (gradients, zones, structures) au sein du lot.

1.6.4 Modèle tridimensionnel (3D)

Le modèle 3D correspond aux lots étendus selon trois dimensions comparables, typiquement une pile ou un volume de sol excavé (Fig. 1.9, 3D), comme ceux rencontrés lors de la caractérisation de sites, théoriquement, ce modèle est le plus fidèle à la réalité. Ce type de lot est particulièrement difficile à échantillonner de manière exhaustive en raison de l'accessibilité limitée, de la stratification potentielle et de la forte variabilité spatiale. Pour des raisons pratiques, il est fréquent de chercher à réduire un lot 3D vers un modèle plus simple (2D, 1D ou 0D) en segmentant le lot, en le reconfigurant (p. ex. étalement, sous-lots), ou en définissant des unités décisionnelles plus petites (Gerlach et Nocerino, 2003 ; Gy, 2004c ; Petersen et Esbensen, 2005 ; Petersen, Minkkinen et Esbensen, 2005 ; Pitard, 2019).

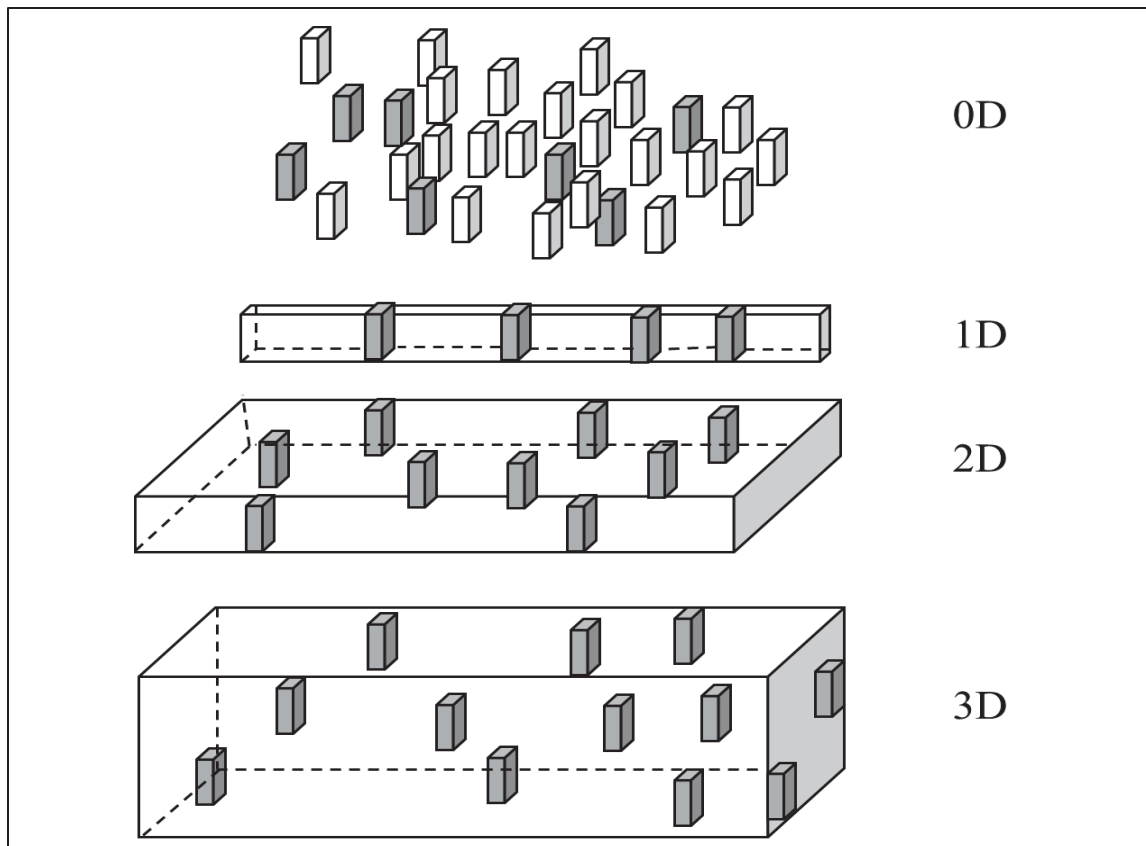


Figure 1.9 Modèles des lots
Inspiré de Petersen, Minkinen et Esbensen (2005)

1.7 Les méthodes d'échantillonnage

Dans la pratique, l'« échantillonnage » d'un sol (ou d'un lot de sol) ne se limite pas au seul geste de prélèvement. Il s'agit d'une chaîne opératoire qui comprend :

- la définition du support de décision (zone/volume/lot visé),
- la sélection des unités à prélever (plan probabiliste),
- l'extraction des incréments (outil et géométrie),
- le traitement de terrain (homogénéisation, réduction de la ségrégation),
- la réduction de masse et le sous-échantillonnage (division), puis
- la préparation et l'analyse en laboratoire. Les guides récents insistent sur le fait que la qualité des données est fréquemment limitée par : l'hétérogénéité de distribution, le nombre restreint d'échantillons analysés et la faible masse de matière effectivement

mesurée (ASTM International, 2019b ; ASTM International, 2019c ; ASTM International, 2022 ; MELCCFP, 2023 ; MELCCFP, 2025a ; MELCCFP, 2025b).

Dans la pratique, trois grandes familles de méthodes de réduction/constitution d'échantillons sont le plus connues: (1) le grappillage, (2) la division du lot, et (3) l'échantillonnage incrémentiel pour lesquels différentes techniques ont été développées (Gerlach et Nocerino, 2003 ; Pitard, 2019 ; ITRC, 2019)

1.7.1 Grappillage

Le grappillage correspond à un prélèvement de convenance, souvent réalisé à la spatule ou à la truelle à l'aide d'un nombre très réduits d'incrément, souvent un seul, , à partir d'une zone accessible (surface de pile, bord de contenant, horizon facilement atteignable). Cette approche demeure fréquente, car elle est rapide et peu coûteuse; toutefois elle repose principalement sur le jugement de l'opérateur et non sur un plan d'échantillonnage probabiliste.

Le grappillage est particulièrement précaire lorsque le sol présente une grande hétérogénéité de constitution (contrastes granulométriques, présence de fragments enrichis); une ségrégation gravitaire (les particules les plus denses ou les fragments grossiers migrent vers le bas, les fines vers le haut), et/ou une distribution spatiale en « hot spots ». Dans ces configurations, la probabilité de sélection devient non maîtrisée : certaines fractions (p. ex. fines de surface) sont surreprésentées, d'autres (p. ex. particules denses en profondeur de pile) peuvent être quasi exclues. Les conséquences attendues sont une augmentation des erreurs liées au groupement/ségrégation, à la délimitation et à l'extraction, donc une hausse concomitante du biais et de la variance (Gy, 1996 ; Gy, 2004b ; Gerlach et Nocerino, 2003 ; Petersen, Minkinen et Esbensen, 2005 ; MELCCFP, 2025b).

1.7.2 Division (réduction de masse par fractionnement)

La division (Fig. 1.10) vise à réduire la masse à analyser tout en conservant la représentativité du lot initial. En TEMM, la division n'est « correcte » que si elle respecte un principe simple :

chaque type de particule doit avoir une probabilité égale d'être retenue dans la fraction conservée. En pratique, cela dépend fortement de: l'état du matériau (sec/humide/cohésif), la granulométrie (présence de gros fragments), le niveau d'homogénéisation préalable, et le type de l'outil de division (chutes, secteurs, etc.).

1.7.2.1 Pelletage fractionné

Le pelletage fractionné (Fig.1.10a) consiste à composer plusieurs sous-piles en déposant successivement des incréments de masse comparable dans chaque fraction, jusqu'à épuisement du lot. La robustesse de cette technique dépend principalement du nombre d'incrément (plus il est élevé, plus l'effet de groupement/ségrégation est amorti) et de la capacité à traverser la variabilité du lot plutôt que de prélever une zone unique. Elle reste pertinente pour des sols humides ou cohésifs, lorsque des diviseurs mécaniques sont inadaptés, mais exige une discipline opératoire stricte (masse d'incrément constante, alternance régulière, randomisation de la fraction retenue) (Myers, 1997 ; Gerlach *et al.*, 2002 ; Gerlach et Nocerino, 2003 ; Gy, 2004b ; Petersen, Dahl et Esbensen, 2004 ; Petersen, Minkinen et Esbensen, 2005 ; ASTM International, 2019b ; Pitard, 2019).

1.7.2.2 Quartage

Le quartage (Fig. 1.10b) est simple mais faiblement contrôlable : la formation du cône, son aplatissement et la coupe en quarts favorisent la ségrégation (fines au centre, grossiers en périphérie, effets de pente). C'est une méthode à faible précision, qui a une valeur historique, mais qui est à proscrire, car moins performante que le pelletage fractionné (Gerlach *et al.*, 2002 ; Pitard, 2019).

1.7.2.3 Séparation sectorielle rotative

La séparation sectorielle rotative est une technique de division mécanique conçue pour réaliser une réduction de masse la plus proche possible d'une sélection probabiliste correcte. Le dispositif comprend généralement : une trémie alimentant le matériau, une chute vibrante ou

un alimentateur vibratoire qui régularise l'écoulement, et un godet (ou tête) rotatif divisé en secteurs radiaux identiques, chacun muni d'un contenant collecteur pour les gros (Fig. 1.11c) et les petites tailles des particules (Fig. 1.11d). Le matériau est distribué en flux continu sur la tête en rotation: la rotation « découpe » le flux en une succession de micro-incréments répartis entre les secteurs. Dans l'idéal, chaque secteur reçoit une portion statistiquement équivalente du lot, ce qui permet d'obtenir des fractions de masse comparable et de composition similaire, ce qui rend la méthode performante : au lieu de constituer un sous-échantillon à partir de quelques prises (faible n), elle repose sur un très grand nombre de micro-prises au cours du passage du flux. L'effet est analogue à une augmentation massive du nombre d'incrément, ce qui tend à réduire l'impact du groupement et de la ségrégation à petite échelle lorsque l'alimentation est bien contrôlée.

Le séparateur sectoriel rotatif est d'ailleurs décrit comme produisant typiquement un sous-échantillon plus représentatif, au prix d'un équipement plus coûteux et plus exigeant opérationnellement. Il s'agit de la méthode optimale pour matériaux secs et granulaires. Pour sols humides/cohésifs, il y a le risque de colmatage, formation d'agréats, division non aléatoire (ASTM International, 2019b ; Gerlach et Nocerino, 2003 ; Myers, 1997 ; Petersen, Dahl et Esbensen, 2004 ; Petersen, Minkkinen et Esbensen, 2005 ; Pitard, 2019).

1.7.2.4 Séparation à chutes

La séparation à chutes est une méthode classique de réduction de masse fondée sur un dispositif mécanique comportant une série de chutes alternées (en nombre pair) qui répartissent le matériau dans deux réceptacles (ou deux flux) théoriquement équivalents (Fig. 1.11d et e). L'opération peut être répétée (division séquentielle) jusqu'à obtenir une masse compatible avec la préparation et l'analyse en laboratoire.



Figure 1.10 Réduction de masse par fractionnement : (a) pelleting fractionné, (b) quartage, (c - d) séparation sectorielle rotative pour les gros et les petits tailles des particules , (e-f) séparateur à chutes pour les gros et les petits tailles des particules
Tiré de Gerlach et Nocerino (2003); GENEQ (1972)

Le principe est simple: si le matériau est alimenté uniformément sur toute la largeur du diviseur, chaque fragment est “dirigé” vers l’un ou l’autre réceptacle en fonction de la géométrie alternée des chutes. L’objectif est d’approcher une sélection probabiliste.

En pratique, l’intérêt principal du diviseur à chutes est qu’il définit géométriquement la zone de séparation (donc limite la subjectivité) et permet une réduction rapide pour des matériaux granulaires. Cependant, des guides récents en contexte environnemental soulignent que le diviseur à chutes peut introduire des erreurs importantes lorsqu’il est utilisé pour produire de petites prises analytiques, et qu’il n’est pas toujours recommandé comme méthode de sous-échantillonnage représentatif (ASTM International, 2019b ; Gerlach *et al.*, 2002 ; Gerlach et Nocerino, 2003 ; Petersen, 2004 ; Petersen, Minkinen et Esbensen, 2005 ; Pitard, 2019).

1.7.3 Échantillonnage incrémentiel

L’échantillonnage incrémentiel consiste en l’extraction d’un groupe de particules appartenant à un lot ou un échantillon par une seule opération, avec un seul outil. Ensuite les incréments (un nombre supérieur à 30) seront réunis dans un échantillon composé. Le choix de l’outil joue un rôle primordial lors de l’extraction de l’incrément . Si les outils d’échantillonnage sont corrects, ce type d’échantillonnage peut répondre aux concepts probabilistes.

Pour le lot unidimensionnel, le matériau à échantillonner est placé dans une longue pile linéaire d’homogénéisation (Fig. 1.11a), (obtenue par superposition des couches) et au moins 30 incréments dont les masses sont équivalentes, sont prélevés complètement à travers la pile, aux distances égales l’un de l’autre (Fig. 1.11b), jusqu’à ce que toute la masse nécessaire de l’échantillon soit obtenue. Si la masse totale du lot ne permet pas d’obtenir les 30 incréments, le nombre de prélèvements peut être réduit, mais dans ce cas, la variance de l’erreur fondamentale augmente, pendant que celle d’ESG diminue. Afin d’éviter cet inconvénient, l’échantillon peut être broyé (réduction de la taille des fragments qui implique une diminution de masse de l’incrément) (Gerlach et Nocerino, 2003 ; Gy, 2004b).

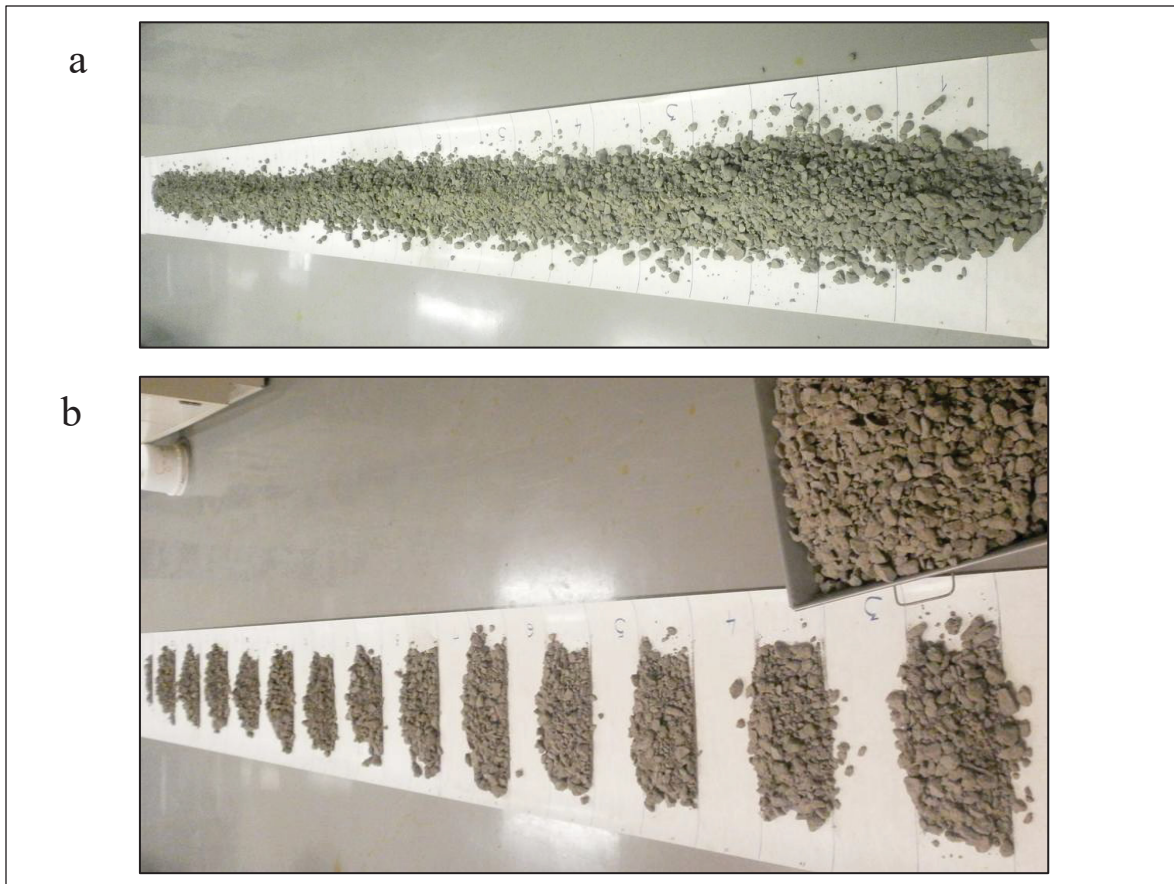


Figure 1.11 Échantillonnage incrémentiel : (a) longue pile linéaire d'homogénéisation, (b) incréments prélevés complètement à travers la pile

1.8 Historique des recherches sur la représentativité de l'échantillonnage

Jusqu'à présent, la quantification directe du biais d'échantillonnage (au sens d'un écart systématique entre la concentration mesurée et la « vraie » concentration moyenne du volume de sol visé) demeure rarement documentée en sols contaminés, principalement parce que la concentration « réelle » du contaminant dans un sol hétérogène n'est généralement pas connue et qu'elle varie fortement à petite échelle. Dans ce contexte, la littérature s'est davantage structurée autour de la précision (variance/incertitude d'échantillonnage) plutôt que de l'exactitude (biais), ce qui explique que la plupart des synthèses (Boudreault *et al.*, 2012 ; Crumblin, Griffith et Powell, 2003 ; Dubé *et al.*, 2008 ; Geelhoed, 2011 ; Gerlach et

Nocerino, 2003 ; ITRC, 2020 ; Ramsey, 1998 ; Ramsey, Ellison et Rostron, 2019) se concentrent sur la part dominante des erreurs d'échantillonnage par rapport aux erreurs analytiques : entre 95 % et 99 % de la variabilité des données générée par les erreurs d'échantillonnage et moins de 5% par les erreurs analytiques.

Cela dit, la nécessité d'identifier et de maîtriser le biais lors de l'estimation d'un degré de contamination a été clairement posée dans la continuité des travaux de la théorie de l'échantillonnage et reprise dans plusieurs contributions appliquées à l'environnement (Gerlach *et al.*, 2002 ; Gy, 1996 ; Gy, 2004b ; Gy, 2004c ; Kurfurst *et al.*, 2004 ; Vickers *et al.*, 2008). Les guides plus récents insistent aussi sur le fait que l'échantillonnage est une composante à part entière du "processus de mesure", et que son influence (incertitude et biais potentiels) doit être évaluée et, idéalement, validée.

Des essais ont été réalisés sur des matériaux artificiels (p. ex. magnétite, sable, sel, gravier; billes de verre, grains) pour quantifier explicitement un biais imputable aux méthodes de réduction de masse (grappillage, pelletage fractionné, séparateurs, etc.). Les études de (Gerlach *et al.*, 2002 ; Gerlach *et al.*, 2003 ; Minnitt, 2022 ; Petersen, Minkkinen et Esbensen, 2005) montrent surtout que certaines méthodes (notamment grappillage et pelletage fractionné) ont une représentativité faible et peuvent engendrer des écarts systématiques, surtout lorsque l'analyte est porté par des particules discrètes ou associé préférentiellement à certaines fractions granulométriques. Dans ces travaux, les masses de laboratoire (≈ 40 g à 2 kg) et les configurations expérimentales permettent d'isoler des mécanismes de biais liés (i) à la ségrégation, (ii) à la dominance de la fraction grossière, et (iii) à la distribution de l'analyte en surface vs dans la matrice.

Dans les sols contaminés naturellement (p. ex. radioéléments), l'approche classique consiste à utiliser une fraction de référence (souvent fine) et à exprimer un « facteur de biais » relatif des fractions granulométriques par rapport à la concentration du lot entier (p. ex. (Mattigod et Martin, 2001)). Cette étude met en évidence une augmentation du facteur de biais avec la diminution de taille des particules, la dépendance forte aux propriétés physico-chimiques et une variabilité spatiale pouvant multiplier le facteur de biais sur un même site.

D'autres situations (protocoles multiples sur sols certifiés; multi-opérateurs) (Buczko *et al.*, 2012 ; Kurfurst *et al.*, 2004) confirment l'idée centrale : sans "valeur vraie", la séparation entre biais et variance reste délicate, mais l'échantillonnage peut dominer l'erreur totale, et certains protocoles peuvent produire des écarts moyens (biais) supérieurs à la seule incertitude.

Depuis 2010–2020, un changement important dans la pratique est l'essor de l'échantillonnage incrémentiel (Incremental Sampling Methodology) (ITRC, 2020). L'ITRC définit l'EMI comme un protocole composite structuré, basé sur la collecte, la préparation et le sous-échantillonnage visant à réduire la variabilité et à fournir une estimation "raisonnablement non biaisée" de la concentration moyenne sur un volume de sol (unité décisionnelle), à partir de 30 à 100 incréments typiquement, combinés et traités selon des protocoles standardisés.

L'US EPA présente EMI comme une méthode permettant une caractérisation plus exacte de sols hétérogènes, sous réserve d'une conception et d'une mise en œuvre appropriées (US EPA, 2019). L'échantillon EMI est décrit comme représentant la « vraie concentration » (moyenne) de l'unité décisionnelle visée.

De même, l'ATSDR (*Agency for Toxic Substances and Disease Registry*, (ATSDR, 2022) synthétise les principes opérationnels pour l'échantillonnage incrémentiel (incrément de masse uniforme, collecte non biaisée sur l'unité, répliques pour juger la précision) et explicite le lien entre théorie de l'échantillonnage, représentativité et estimation de concentrations d'exposition (EPC) à partir de données non-discrètes.

CHAPITRE 2

HYPOTHÈSE, OBJECTIFS, AXES ET MÉTHODOLOGIE DE RECHERCHE

La revue bibliographique met en évidence qu'en matière d'évaluation de la représentativité de l'échantillonnage des sols contaminés, il y a encore des lacunes en ce qui concerne le biais d'échantillonnage. Les études disponibles abordent rarement de façon explicite le contrôle de la représentativité, et encore moins la caractérisation et l'estimation du biais d'échantillonnage. Bien que les travaux récents aient permis des avancées importantes dans la quantification et la réduction de l'incertitude d'échantillonnage, l'estimation du biais d'échantillonnage demeure encore largement inconnue car il ne peut pas être établi. La seule chose à faire est de le quantifier dans un contexte précis, qui ne sera jamais généralisable, mais qui pourra servir à des fins d'éducation concernant l'importance de l'EIE.

2.1 Hypothèse et objectifs de recherche

Comme le souligne la littérature, plusieurs facteurs — notamment les caractéristiques physiques du sol, la stratégie d'échantillonnage (choix de la méthode de prélèvement, réduction de la taille des particules, masses d'échantillon), la concentration et la distribution du contaminant, ainsi que les erreurs d'échantillonnage — interagissent entre eux. Toutefois, l'effet combiné de ces interactions n'a pas été clairement déterminé en ce qui concerne la représentativité, en particulier le biais d'échantillonnage. Ceci a mené à la question de recherche suivante :

- Dans quelle mesure la méthode d'échantillonnage (grappillage vs approche TEMM) contrôle-t-elle le biais et la variance d'échantillonnage, et comment ces performances varient-elles selon (i) l'état du sol (sec vs humide), (ii) la concentration du contaminant (faible vs élevé) et (iii) la nature du contaminant.

L'hypothèse principale est que la méthode d'échantillonnage influence significativement la représentativité: l'approche TEMM produit des estimations moins biaisées et moins variables que le grappillage. De plus, l'ampleur de cet effet dépend de l'état du sol (sec/humide), du niveau de concentration (faible/élevé) et de la nature du contaminant (chimique /physique), c'est-à-dire qu'il existe des interactions entre la méthode et ces facteurs.

Dans ce contexte, l'objectif général de cette recherche est de déterminer et quantifier les facteurs qui influencent le biais et la variance associés à l'échantillonnage, afin d'améliorer le contrôle de la représentativité lors de la caractérisation des sites contaminés, et ainsi contribuer à une gestion plus fiable et plus efficiente des sols contaminés.

Afin d'évaluer de manière contrôlée l'influence de ces facteurs, la présente recherche s'appuie sur des lots de sol artificiel préparé, permettant de définir des conditions expérimentales reproductibles (composition, état humide) et des contaminants de nature différente. Deux analytes modèles sont considérés: un contaminant chimique (sulfate de cuivre) et un contaminant physique (microsphères d'acier), chacun introduit à deux niveaux de concentration (faible et élevé), afin d'étudier l'effet du niveau de contamination sur les performances d'échantillonnage. De plus, les protocoles testés sont conçus de manière multi-étape, dans l'objectif de reproduire, à l'échelle laboratoire et avec des masses réduites, une série réaliste d'échantillonnage et de préparation jusqu'à l'analyse.

Dans ce cadre, l'étude poursuit trois objectifs complémentaires (Fig. 2.1):

1. Évaluer la représentativité de la distribution granulométrique (DG) obtenue à partir de lots de sol artificiel préparé, en comparant deux stratégies d'échantillonnage:(i) une approche probabiliste basée sur des incréments et guidée par les principes de la TEMM et (ii) une approche par grappillage. L'objectif est de déterminer dans quelle mesure la méthode employée permet de reproduire fidèlement la distribution granulométrique du lot, en considérant la variabilité entre répétitions.
2. Quantifier et comparer les performances d'échantillonnage des deux méthodes, en termes de biais, de reproductibilité et de degré de représentativité, pour les deux

analytes et aux deux concentrations utilisées (faible/élevé). Cet objectif vise à caractériser les erreurs d'échantillonnage et à établir des comparaisons robustes entre méthodes selon la nature du contaminant et la difficulté liée au niveau de concentration.

3. Déterminer l'effet de l'humidité sur la représentativité et les erreurs d'échantillonnage, en comparant des conditions de sol sec et humide, et en analysant comment cet effet varie :
 - selon la méthode d'échantillonnage (probabiliste/TEMM vs grappillage),
 - selon le type de contaminant (chimique vs physique),
 - et selon le niveau de concentration (faible vs élevé).

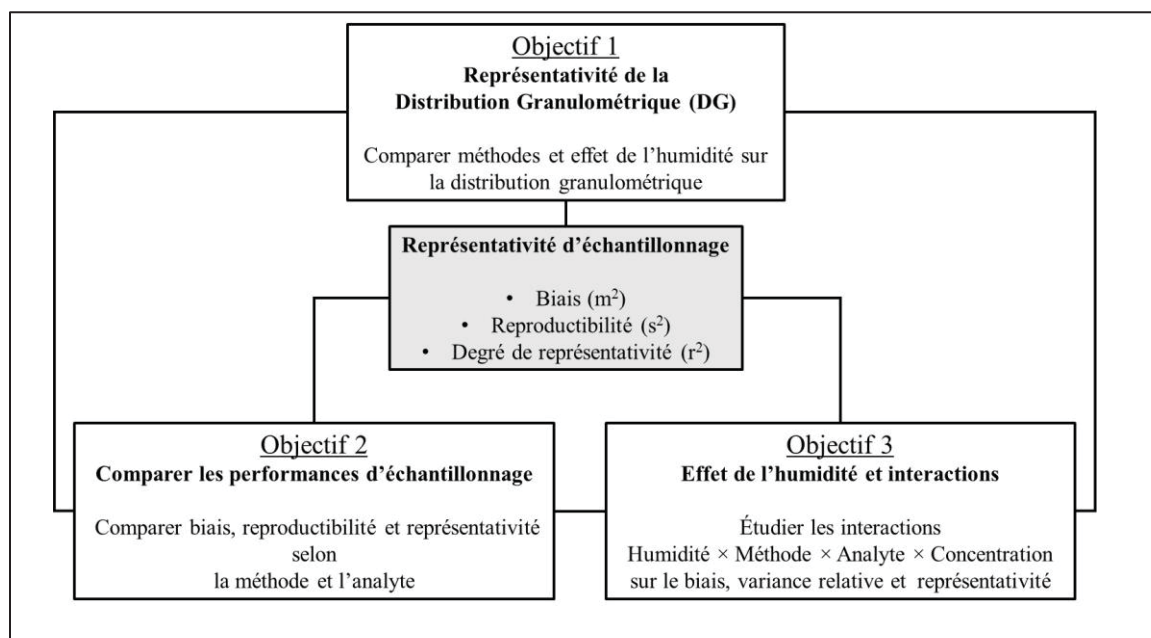


Figure 2.1 Liens entre les objectifs de recherche

L'objectif est d'identifier les conditions pour lesquelles l'humidité amplifie ou atténue les écarts de performance entre les méthodes, en mettant en évidence les interactions entre facteurs.

Ainsi, ce chapitre établit un cadre expérimental contrôlé permettant de comparer rigoureusement deux approches d'échantillonnage et d'identifier les déterminants majeurs du biais, de la reproductibilité et de la représentativité dans des systèmes particuliers, en portant une attention particulière au rôle de l'humidité et à la nature du contaminant.

2.2 Axes de recherche

Afin de répondre à la question centrale de cette étude, la recherche a été structurée autour de trois axes complémentaires, correspondant aux objectifs définis précédemment. Chacun de ces axes a été développé sous la forme d'un article scientifique, lesquels constituent les trois chapitres suivants de la thèse.

Chaque article comprend une revue de littérature ciblée, la définition de l'objectif spécifique, la méthodologie expérimentale et analytique, ainsi que la présentation des résultats, leur analyse et leur interprétation.

Les sections suivantes proposent, pour chacun des articles, l'enjeu, les lacunes et la contribution de l'étude.

2.2.1 Représentativité de la Distribution Granulométrique

Article 1 : *Influence of sampling mode and soil humidity on the reproducibility of particle size distribution*

La fiabilité d'une caractérisation environnementale dépend d'abord de la qualité de l'échantillon, et donc de sa représentativité, avant même l'analyse en laboratoire

Dans les sols et matériaux particuliers, l'hétérogénéité (granulométrie, ségrégation, agglomération) rend l'échantillonnage déterminant pour la qualité des résultats. Or, la représentativité exigée par les guides est rarement définie de façon opérationnelle, ce qui entretient l'usage du grappillage, simple mais non probabiliste et potentiellement générateur de biais et de variabilité.

Les travaux appliqués comparent surtout les méthodes d'échantillonnage sur des concentrations de contaminants. Cependant, une dimension reste souvent sous-documentée: la représentativité de la distribution granulométrique (DG) des échantillons, alors que la DG conditionne fréquemment le comportement du contaminant (association aux fines, dépendance des mesures à la fraction analysée). De plus, l'humidité peut modifier la dynamique particulaire (cohésion, agrégation), et donc la DG réellement transférée à l'échantillon.

Ce chapitre établit une base de la représentativité en évaluant la reproductibilité et la représentativité de la DG obtenue par deux approches (probabiliste/TEMM-incrémental vs grappillage), et en examinant l'effet de l'humidité (sec vs humide). Il fournit ainsi un cadre d'interprétation de l'hétérogénéité matérielle susceptible d'expliquer, dans les chapitres suivants, les différences de performances analytiques (biais/variance).

Les enseignements sur la DG et l'humidité servent ensuite de base pour aborder la représentativité au sens "analytique", en quantifiant le biais et l'incertitude lors de la mesure d'analytes dans des conditions contrôlées.

2.2.2 Comparaison des performances d'échantillonnage

Article 2: Sampling particulate matter for analysis – controlling uncertainty and bias using the Theory of Sampling

Au-delà de la variabilité entre répétitions, la question clé pour la décision environnementale est de savoir si l'échantillonnage produit une estimation juste, c'est-à-dire non biaisée.

Dans la plupart des applications, l'échantillonnage vise à estimer une teneur (contaminant) par rapport à des seuils décisionnels. Le biais est alors critique: une déviation des concentrations estimées par rapport à leur valeurs vraies peut modifier l'interprétation d'un site et la prise de décision qui en découle, et ce, indépendamment de la précision analytique. La TEMM fournit un cadre pour concevoir des protocoles probabilistes destinés à éliminer les erreurs incorrectes et à réduire les erreurs correctes.

L'évaluation du biais reste souvent limitée car, en conditions réelles, la "valeur vraie" du lot est rarement connue. En conséquence, de nombreuses comparaisons se concentrent sur la

reproductibilité (variance) sans pouvoir quantifier pleinement la justesse (biais), et sans considérer l'effet cumulé d'un protocole multi-étapes (prélèvement, sous-échantillonnage, préparation), pourtant représentatif des chaînes terrain–laboratoire.

Ce chapitre met en place un cadre expérimental permettant de quantifier et de comparer le biais, la reproductibilité et un indicateur global de représentativité entre une méthode probabiliste inspirée de la TEMM et le grappillage. L'usage de deux analytes contrastés (physique vs chimique) et de deux niveaux de concentration permet en outre d'explorer comment la performance dépend de la nature du contaminant et de la difficulté associée aux faibles concentrations. Le chapitre joue ainsi un rôle pivot : il transforme la question méthodologique (TEMM vs grappillage) en comparaison quantitative de performance.

Une fois les indicateurs et la comparaison établis, il devient possible d'isoler l'effet d'un facteur souvent présent en pratique mais peu étudié : l'humidité, et d'analyser ses interactions avec la méthode, le type d'analyte et la concentration.

2.2.3 Effet de l'humidité et interactions entre méthode, analyte et concentration sur le biais, la variance et la représentativité.

Article 3: Sampling particulate matter for analysis - The effect of moisture on sampling bias, variance and representativeness

L'humidité n'est pas un simple paramètre opératoire : elle modifie la physique des matériaux particuliers et peut donc transformer la nature et l'ampleur des erreurs d'échantillonnage.

Dans de nombreux contextes (géotechnique, environnement), l'échantillonnage est réalisé sur des matériaux humides, parfois sans possibilité de séchage. L'humidité affecte la cohésion, l'agglomération et la ségrégation, et peut donc modifier simultanément la variance et le biais générés lors du prélèvement et des étapes de préparation.

Une grande partie des connaissances TEMM et des évaluations expérimentales concerne des matériaux secs. Les études sur matériaux humides restent moins nombreuses, et l'analyse des effets combinés humidité, méthode, analyte et concentration est rarement menée dans un cadre permettant de mesurer à la fois biais et variance de façon contrôlée. De plus, le biais doit être

interprété comme un indicateur du degré de contrôle d'une méthode sur les erreurs, plutôt que comme une constante attachée à une méthode.

Ce chapitre évalue systématiquement l'effet de l'humidité sur le biais, la variance/reproductibilité et un indicateur global de représentativité, tout en évaluant les interactions avec la méthode d'échantillonnage, le type d'analyte (physique vs chimique) et le niveau de concentration (faible vs élevé). Il complète ainsi les chapitres 1 et 2 en intégrant les mécanismes physiques (cohésion/ségrégation) et les métriques quantitatives de performance, dans un cadre factoriel cohérent.

Les résultats de ce chapitre permettent de relier l'ensemble des contributions de la thèse et de dégager des implications méthodologiques: conditions critiques, robustesse des méthodes, et paramètres à considérer pour améliorer la représentativité en pratique.

Pris ensemble, les trois chapitres offrent une lecture intégrée des déterminants physiques et méthodologiques de la représentativité, et fournissent une base structurée pour orienter le choix de protocoles d'échantillonnage selon les conditions du matériau et l'objectif analytique.

Les trois articles de cette thèse s'articulent comme une progression cohérente allant des propriétés physiques du matériau vers la quantification des performances d'échantillonnage, puis vers l'analyse des interactions qui gouvernent les erreurs.

2.3 Aperçu de la méthodologie par rapport aux objectifs spécifiques

2.3.1 Lien avec l'objectif 1

Article 1 : *Influence of sampling mode and soil humidity on the reproducibility of particle size distribution*

Cet article contribue à l'objectif 1 en évaluant, selon une approche expérimentale contrôlée, l'influence du mode d'échantillonnage et de l'humidité sur la reproductibilité des distributions granulométriques. La méthodologie repose sur la comparaison de deux stratégies de prélèvement appliquées à un même matériau granulaire hétérogène, préparé dans des conditions sèches et humides : un échantillonnage probabiliste, structuré pour mieux couvrir l'ensemble du lot, et le prélèvement par grappillage, plus sensible aux hétérogénéités du

matériau. Les échantillons obtenus ont ensuite été soumis à une analyse granulométrique et comparés à l'aide d'outils statistiques permettant d'évaluer à la fois les écarts entre distributions et la variabilité intra-groupe. L'étude met ainsi en évidence que la qualité et la comparabilité des résultats granulométriques ne reposent pas uniquement sur l'analyse en laboratoire, mais aussi sur la capacité du prélèvement initial à produire un échantillon représentatif. Elle confirme donc, en lien direct avec l'objectif 1, que le contrôle des conditions d'échantillonnage constitue un facteur essentiel pour améliorer la fiabilité des mesures de distribution de taille des particules.

2.3.2 Lien avec l'objectif 2

Article 2 : *Sampling particulate matter for analysis – controlling uncertainty and bias using the Theory of Sampling*

L'étude propose une démarche méthodologique comparative pour évaluer l'effet du mode d'échantillonnage sur l'incertitude et le biais associés à l'analyse de matériaux granulaires hétérogènes. Le plan expérimental repose sur la comparaison de deux approches contrastées, soit l'échantillonnage probabiliste (PS), fondé sur les principes de la Théorie d'Échantillonnage des Matières Morcelées et l'échantillonnage par grappillage (GS), appliquées à des lots préparés avec deux types d'analytes — l'un physique, l'autre chimique — et à deux niveaux de concentration. Ce cadre expérimental permet d'estimer la robustesse des stratégies de prélèvement dans des conditions contrôlées, tout en testant leur comportement pour des analytes de nature différente.

Sur le plan méthodologique, l'approche probabiliste se distingue par une réduction progressive de la masse échantillonnée, combinée à des étapes de broyage et de division destinées à maintenir la représentativité jusqu'à l'obtention d'un sous-échantillon analytique final. Le grappillage repose pour sa part sur des prélèvements de surface et sur une réduction plus sommaire de la masse, ce qui permet une comparaison directe entre une stratégie structurée de contrôle de l'erreur d'échantillonnage et une pratique plus simple, mais moins contrôlée. Pour l'analyte chimique, cette comparaison a été prolongée jusqu'à l'étape analytique par digestion et mesure instrumentale.

L'analyse des résultats s'appuie ensuite sur des indicateurs d'erreur, de biais, de variance relative et de représentativité, ainsi que sur des tests statistiques adaptés aux distributions non normales et aux variances inégales. L'article met ainsi en évidence, en lien direct avec l'objectif 2, que la qualité des résultats analytiques dépend étroitement de la méthodologie d'échantillonnage mise en œuvre en amont de l'analyse.

2.3.3 Lien avec l'objectif 3

Article 3 : *Sampling particulate matter for analysis - The effect of moisture on sampling bias, variance and representativeness*

Cet article contribue à l'objectif 3 en examinant, selon une approche méthodologique comparative, l'effet de l'humidité sur la qualité de l'échantillonnage de matériaux granulaires. L'étude repose sur la comparaison de deux stratégies de prélèvement — l'échantillonnage probabiliste (PS) et le grappillage (GS) — appliquées à des lots secs et humides afin d'évaluer l'influence de la teneur en eau sur le biais, la variance et la représentativité.

Sur le plan méthodologique, l'article montre que l'humidité ne modifie pas seulement le matériau, mais exige aussi une adaptation de la stratégie de sous-échantillonnage. Alors que les lots secs pouvaient être traités par division rotative, les lots humides ont nécessité une approche incrémentielle en pile 1D, mieux adaptée aux phénomènes d'agglomération et de cohésion induits par l'eau (Fig. 2.2). L'échantillonnage probabiliste a ainsi été structuré comme une succession d'étapes de réduction de masse et de réduction granulométrique, avec réajustement de la teneur en eau entre certaines étapes afin de maintenir des conditions comparables tout au long du processus d'échantillonnage. Le grappillage a servi de point de comparaison avec une méthode plus simple, mais moins contrôlée sur le plan de la représentativité.

La démarche expérimentale a été appliquée à la fois à un analyte physique traçable et à un analyte chimique, ce qui permet d'évaluer la robustesse de la méthodologie dans deux contextes analytiques distincts. Les performances des approches ont ensuite été comparées à partir d'indicateurs d'erreur, de biais, de variance relative et de représentativité. L'article

répond ainsi directement à l'objectif 3 en montrant que l'humidité influence non seulement les résultats d'échantillonnage, mais aussi le choix et l'adaptation de la méthode elle-même.

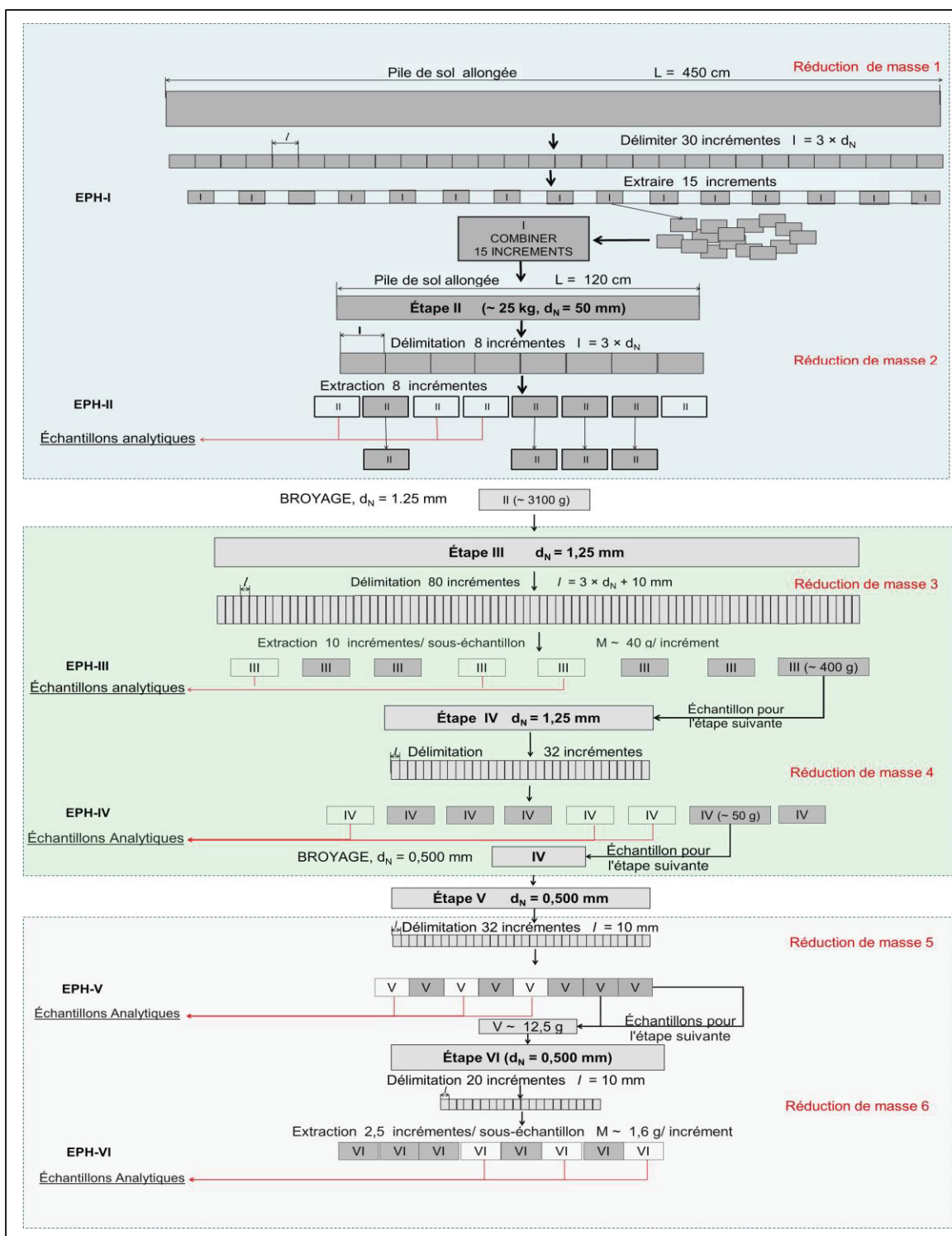


Figure 2.2 Schéma d'échantillonnage probabiliste d'un sol à l'état humide

CHAPITRE 3

INFLUENCE OF SAMPLING MODE AND SOIL HUMIDITY ON THE REPRODUCIBILITY OF PARTICLE SIZE DISTRIBUTION

Mirela Sona ^a, Jean-Sébastien Dubé ^a, François Duhaime ^a et Yannic Éthier ^a

^a Département de génie de la construction, École de technologie supérieure,
1100 Notre-Dame Ouest, Montréal, Québec, Canada H3C1K3

Article publié dans «*GeoOttawa2017 : 70th Canadian Geotechnical Conference Ottawa* »
octobre 2017 disponible au <https://espace2.etsmtl.ca/id/eprint/16717>

ABSTRACT

Soil sampling for chemical analysis is an important aspect of contaminated soil characterization. For measured contaminant concentrations to be representative of the real in situ concentrations, soil samples must also correctly represent soil characteristics, most notably particle size distribution (PSD). This paper reports on an experiment on the effects of sampling mode and soil humidity on the representativeness of PSDs. Four lots of a mixture of crushed stone and clay were prepared, namely two dry lots and two lots at a water content of 5% (w/w). All lots were sampled by nonprobabilistic grab sampling (GS) and a probabilistic sampling (PS) technique. Percent mass and its variability were determined as a function of particle size, sampling mode and humidity. Qualitative and statistical quantitative analysis of the results were conducted. Neither sampling mode, nor humidity caused significant biases between measured PSD. However, a significant reduction in PSD variability was noted when using PS with respect to GS on dry lots. Humidity also decreased PSD variability in samples obtained by GS, but had no effect on sample obtained by PS. Therefore, PS produced more representative PSDs than GS. PS seems to exert a control on representativeness independently of humidity, which is not the case for GS.

RÉSUMÉ

L'échantillonnage du sol aux fins de l'analyse chimique est un important aspect de la caractérisation des sols contaminés. Pour que les concentrations de contaminants mesurées soient représentatives des concentrations in situ, les échantillons de sol doivent être représentatifs des autres caractéristiques du sol, notamment de la distribution granulométrique (DG). Cet article présente une expérience sur l'effet du mode d'échantillonnage et de l'humidité du sol sur la représentativité de la DG. Quatre lots d'un mélange de pierre concassée et d'argile ont été préparés, deux à l'état sec et deux à une teneur en eau massique de 5%. Tous les lots ont été échantillonnés par un échantillonnage non-probabiliste par grapillage (ÉG) et par une technique d'échantillonnage probabiliste (ÉP). Le pourcentage massique et sa variabilité ont été mesurés en fonction de la taille des particules, du mode d'échantillonnage et de l'humidité. Une analyse qualitative et statistique a été réalisée. Ni le mode d'échantillonnage ni l'humidité n'a causé de biais entre les DG mesurées. Par contre, l'ÉP a réduit la variabilité des DG mesurées de manière significative comparativement à l'ÉG pour les lots secs. L'humidité a réduit la variabilité des DG mesurées pour l'ÉG, mais pas pour l'ÉP. Ainsi, l'ÉP a produit des DG plus représentatives que l'ÉG. L'ÉP semble permettre un contrôle cette représentativité indépendamment de l'humidité, ce qui n'est pas le cas pour l'ÉG.

3.1 Introduction

Environmental site assessment relies heavily on soil sampling and chemical analysis. While the representativeness of soil samples is required in most sampling guidelines, it is seldom defined. As a result, grab sampling, an easy to implement but non-probabilistic and bias-prone sampling technique, remains the most widespread sampling technique. The Theory of sampling (TOS) particulate matter defines sampling representativeness and provides a qualitative and quantitative framework for designing protocols for representative sampling.

At the heart of TOS are the notions of intrinsic particulate matter heterogeneity, sampling errors originating from this intrinsic heterogeneity and their effect on sampling representativeness. The reader is referred to the work of Pierre Gy for more detail on TOS (e.g. (Gy, 1996 ; Gy, 2004b ; Gy, 2004d ; Pitard, 1993)).

For the purpose of the present paper, it suffices to define representativeness as

$$r^2 = m^2 + s^2 \quad (3.1)$$

where r^2 is representativeness, m^2 is sampling bias squared and s^2 is relative sampling variance. In order for a sample to be representative, bias must be eliminated and variance must be minimized. To do this, TOS requires that probabilistic sampling be used. Probabilistic sampling implies that when delineating and extracting a sample of particulate matter from a lot, each type of constitutive particle of the lot has a non-zero probability of being found in the sample. This can be attained from TOS principles, most notably on required sample mass and correct sampling tools, as found in the aforementioned references.

Prior work on contaminated soil sampling has shown that grab sampling leads to non-representative samples (Boudreault *et al.*, 2012 ; Dubé *et al.*, 2015 ; Dubé *et al.*, 2014 ; Sona, Dubé et Duhaime, 2015) as it does not eliminate sampling bias and does not minimize sampling variance. Conversely, probabilistic sampling protocols based on TOS principles lead to a significant decrease in bias and variance. These studies assessed the effect of sampling mode (i.e. probabilistic vs grab sampling) on the representativeness of contaminant concentrations in soil samples. They did not assess sampling representativeness by measuring other characteristics of soil samples, such as particle size distribution. However Sona, (2011) and Dubé *et al.*, (2014) have shown that measured contaminant concentration will depend on the particle size of the sample being analyzed. Hence, to obtain representative contaminant concentration measurements, the particle size distribution of soil samples must also be representative of the lot to be characterized.

The objective of this paper is to study the representativeness of the particle size distribution of samples obtained from lots of prepared artificial soil using probabilistic or grab sampling. The effect of humidity on particle size distribution representativeness is also investigated.

3.2 Materials and method

This sampling study was performed on four lots of a mixture of granular material (crushed stone) and clay, herein termed “artificial soil”. Four 50-kg lots of artificial soil were made from a mixture of 48 kg of crushed stone (with a maximum particle size of 50 mm) and 2 kg of Champlain clay. The clay was first dried, crushed and sieved at 0.5 mm and then added to the crushed stone. Two of these lots were kept dry, i.e. at ambient relative humidity, while the other two were prepared at a water content of 5% (w/w). The mixture was prepared in a 100-L polypropylene box using a hoe. The dry mixture was thoroughly mixed by overturning the whole mass with the hoe for a minimum of five times in both longitudinal and lateral directions. For the wet mixture, a larger amount of overturning was needed than for the dry mixture to ensure a complete moistening of the material.

PS and GS were performed on four lots each, according to the scheme shown in figure 3.1.

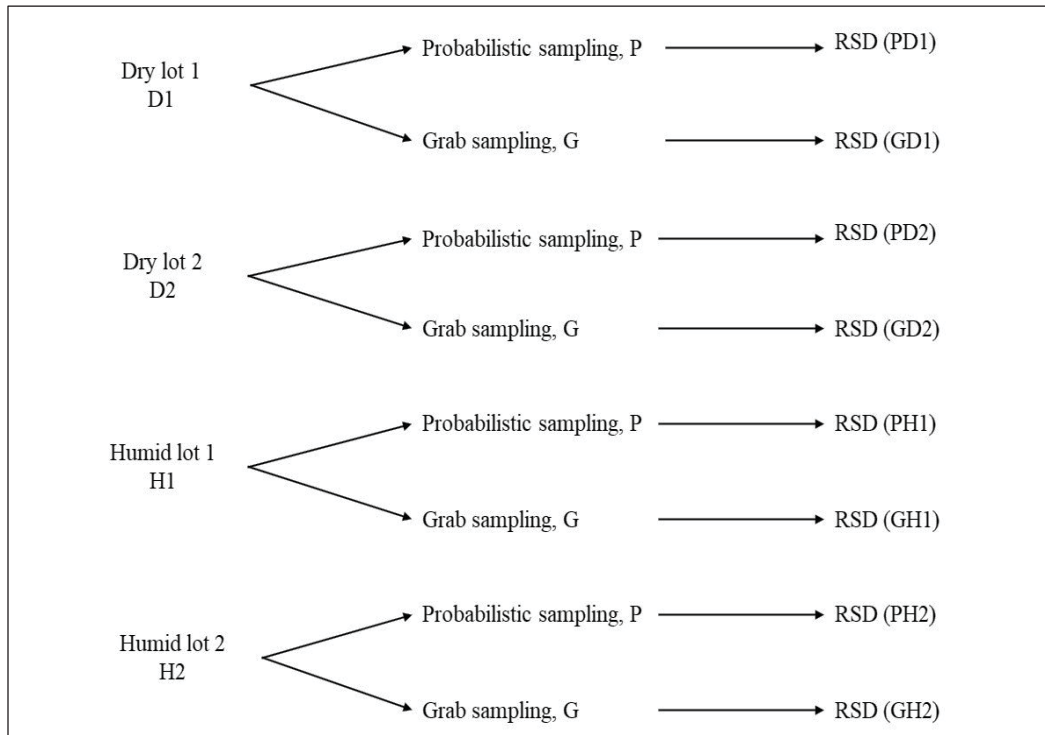


Figure 3.1 Structure of the sampling study

The particle size distribution of each sample was determined by mechanical sieving was performed with a Gilson Ro-Tap Sieve Shaker SS – 8R in accordance with (ASTM International, 2014b). All weighing was made using a Fact PR8002 balance with a readability of 0.01 g.

3.2.1 Probabilistic sampling

The PS protocol was designed agreement with TOS principles. For PS, dry and humid lots were formed into longitudinal piles 450 cm in length by 25 cm in width and 10 cm in height (See Fig. 3.2a for a dry lot and Fig. 3.2b for a wet lot). The piles were made by spreading each lot into three successive layers along the longest axis of the pile.



Figure 3.2 Probabilistic sampling : (a) dry longitudinal pile, (b) humid longitudinal pile, (c) sampling tool, (d) sample delineation, (e) sample extraction

A sampling tool was devised for delineation and extraction of samples per TOS principles. It was made from two vertical aluminum plates held parallel by spacing screws, as in Fig. 3.2c, at a spacing three times the dimension of the largest particle. As shown in Fig. 3.2d, the tool was pushed vertically down to the bottom of the pile at 18 locations along the longitudinal axis for a parallel study (see section 3.3). For this study, three samples were randomly selected amongst these 18. All material delineated by the tool over the full pile height was extracted and put on a plate for weighing (see Fig. 3.2e). Sample masses varied between 1400 g and 1800 g for dry and humid samples.

3.2.2 Grab (non-probabilistic) sampling

For GS, conical piles were formed with the material remaining from each dry or humid longitudinal pile after PS. Three samples consisting of three increments each were grabbed in different places at the surface at the top and bottom of each pile using a flat aluminium trowel of 450-mL capacity. Sample masses varied from 400 g to 1200 g for dry and humid samples.

3.2.3 Size fractioning and particle size distribution

Each sample, obtained either by PS or GS, was sieved into nine size fractions, namely more than 14 mm, 14 - 10 mm, 10 - 5 mm, 5 - 2.5 mm, 2.5 - 1.25 mm, 1.25 - 0.63 mm, 0.63 - 0.16 mm, 0.16 - 0.08 mm, and less than 0.08 mm. Before sieving, samples from the humid lots were dried in an oven at a temperature of 110 °C and then disaggregated with a wood pestle. The lots were also artificially contaminated with $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in solution for a parallel study on the effects of sampling mode and soil humidity on the representativeness of concentration measurements. The concentration of Cu in the first lot was 254 mg/kg for dry and humid soil states, while for the second; it was 25 mg/kg. It could be reasonably assumed that the presence of copper in the lots did not affect the particle size distribution and, therefore, it was not considered for purposes of data analysis herein. However, due to the presence of copper in the samples, dry sieving was performed, as wet sieving could have leached copper and thus affected the copper concentration measurements needed for the aforementioned parallel study.

3.3 Data analysis

Particle size distributions were plotted for each sample and were compared visually. Differences (and their significance) in %mass retained in each size fraction as a function of sampling mode and humidity were analyzed using balanced ANOVA with size fraction as a blocking variable. The main effects of sampling mode and humidity were investigated as well as their interaction. Tukey's pairwise comparisons were used to analyse differences between the four combinations of humidity and sampling.

ANOVA was used because of its robustness against departure from normality and homoscedasticity for equal sample sizes, which is the case herein. Anderson-Darling's test was nevertheless conducted to check the normality of datasets and 94% of them (i.e. 34 out of 36) followed a normal distribution. Anderson-Darling's test results are not reported herein.

The variability of % mass retained in each size fraction was studied by calculating coefficients of variation for each size fraction as

$$CV_i(\%) = \sqrt{\frac{s_i^2}{\bar{x}_i^2}} \times 100 \quad (3.2)$$

where s_i^2 is the variance, $\bar{x}_i$ is the average, and $CV_i(\%)$ is the coefficient of variation of % mass retained in size fraction i .

The F-test and Levene's test were used to determine if there were differences (and their significance) amongst the variances in % mass retained in each size fraction due to sampling mode and humidity. The F-test was mostly used because the majority of the datasets (94%) followed a normal distribution. Levene's test was used with the few (6%) non-normal datasets.

Statistical analysis was performed independently by two of the authors using STATGRAPHICS Centurion 16.1.18 and MINITAB 17.3.1.

3.4 Results and discussion

3.4.1 Particle size distribution and size fractions

The particle size distributions of each sample are presented in Fig. 3.3. The curves on each graph represent each of the samples taken from each lot using either sampling mode. It appears that both sampling mode produced samples having larger variability in their content of particles larger than 1 mm, with GS seemingly producing more variability than PS.

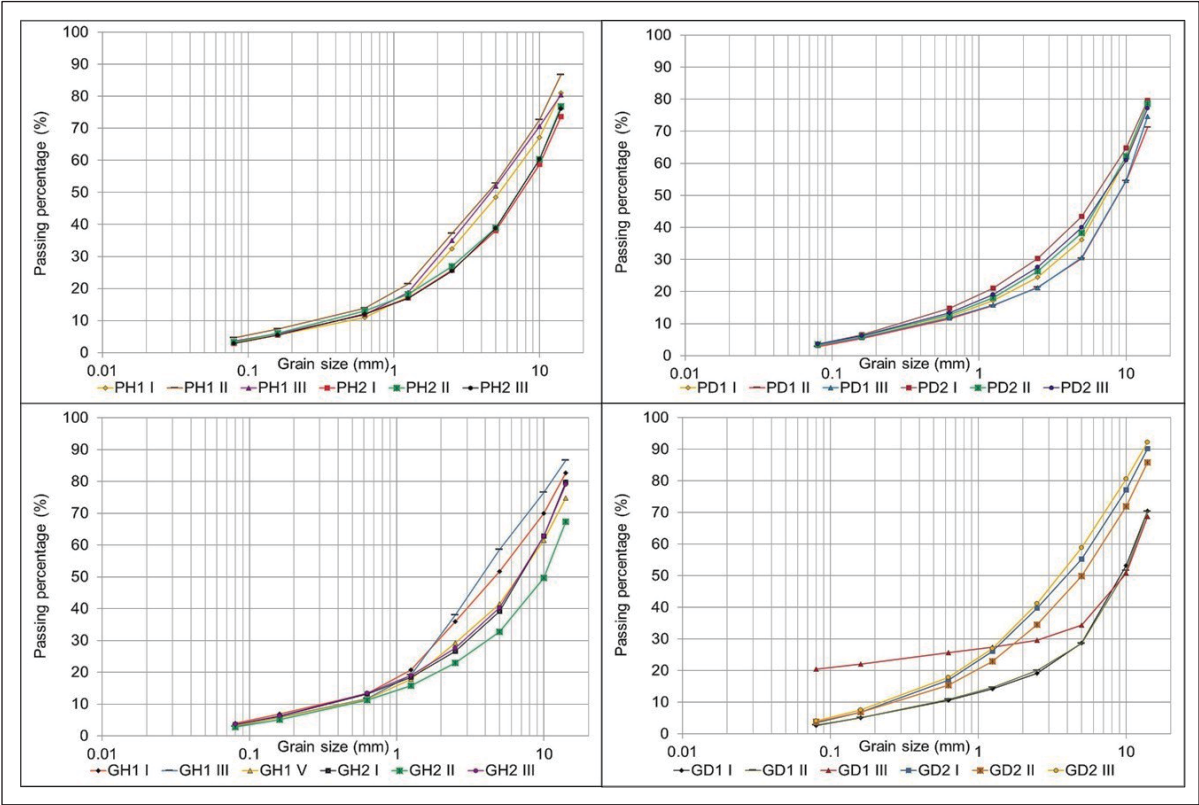


Figure 3.3 Particle size distribution for dry and humid sampling

Table 3.1 presents the average %mass in each size fraction as a function of humidity and sampling mode, while Table 3.2 presents the average %mass in each size fraction as a function of humidity combined with sampling mode. In general, the results presented in these two tables

do not seem to indicate an obvious effect of humidity, sampling mode or a combination of the two on the average %mass fractions obtained by sieving.

Tableau 3.1 Average %mass by size fraction, sampling mode and humidity

Size fraction (mm)	%mass			
	Dry	Humid	PS	GS
> 14	21.8	21.3	22.1	21.0
14 – 10	16.2	14.3	15.6	14.9
10 – 5	22.5	20.0	21.7	20.7
5 – 2.5	11.6	14.2	12.8	12.9
2.5 – 1.25	8.04	11.8	9.76	10.1
1.25 – 0.63	5.40	6.07	5.52	5.94
0.63 – 0.16	7.10	6.35	6.57	6.88
0.16 – 0.08	2.65	2.61	2.58	2.68
< 0.08	3.26	3.38	3.37	3.27

Tableau 3.2 Average %mass by size fraction and humidity combined with sampling mode

Size fraction (mm)	%mass			
	PS		GS	
	Dry	Humid	Dry	Humid
> 14	23.3	20.8	20.4	21.7
14 – 10	16.9	14.2	15.4	14.4
10 – 5	23.3	20.2	21.6	19.9
5 – 2.5	14.4	11.3	11.9	14.0
2.5 – 1.25	7.41	12.1	8.67	11.5
1.25 – 0.63	5.02	6.03	5.78	6.11
0.63 – 0.16	6.84	6.31	7.36	6.39
0.16 – 0.08	2.61	2.55	2.69	2.67
< 0.08	3.31	3.42	3.20	3.34

Table 3.3 presents the results from a more detailed analysis using ANOVA. The latter show that sampling mode alone did not have a significant effect on %mass in each size fraction. confidence in size fraction 14 – 10 mm, 10 – 5 mm, 5 – 2.5 mm, and 2.5 – 1.25 mm. Humidity decreased %mass in the first two size fractions, while it decreased it in the last two. This effect

was found to be between -2% to 4%. Results in Table 3.3 also show that humidity alone had a significant effect at more than 90%

Tableau 3.3 ANOVA on % mass in each size fraction

Size Fraction (mm)	Main effects and interaction	Difference between average %mass	p-value
> 14	Sampling mode (A) [#]	1.1	0.72
	Humidity (B) [*]	-0.57	0.84
	A*B [‡]		0.52
14 – 10	A	0.62	0.56
	B	-1.9	0.09
	A*B		0.41
10 – 5	A	1.0	0.28
	B	-2.4	0.01
	A*B		0.44
5 – 2.5	A	-0.11	0.94
	B	2.6	0.08
	A*B		0.72
2.5 – 1.25	A	-0.33	0.84
	B	3.8	0.03
	A*B		0.58
1.25 – 0.63	A	-0.42	0.58
	B	0.67	0.38
	A*B		0.65
0.63 – 0.16	A	-0.30	0.63
	B	-0.76	0.23
	A*B		0.72
0.16 – 0.08	A	-0.10	0.56
	B	-0.03	0.84
	A*B		0.91
< 0.08	A	0.10	0.67
	B	0.13	0.57
	A*B		0.96

[#] Positive %mass differences for sampling mode indicate an increase due to PS

^{*} Positive %mass differences for humidity indicate an increase due to humidity

[‡] None of the 8 possible %mass differences between the 4 interactions were reported because none were significant in any size fraction

Moreover, there was no significant interaction between humidity and sampling mode.

This interaction was further investigated using Tukey's pairwise comparisons and none revealed significant effects between the relevant comparisons, namely PD vs GD, PH vs GH, PH vs PD and GH vs GD. The results of these comparisons are not reported herein.

3.4.2 Variability

Table 3.4 presents average CVs by size fraction, sampling mode and humidity. Moreover, boxplots of %mass retained in each size fraction are presented in Fig. 3.4 for each sampling mode and humidity.

Tableau 3.4 Average CV by size fraction, sampling mode and humidity

Size fraction (mm)	CV (%)			
	PS		GS	
	Dry	Humid	Dry	Humid
> 14	13.9	22.1	53.7	30.8
14 – 10	10.2	16.6	19.0	20.4
10 – 5	7.39	6.34	12.6	13.7
5 – 2.5	15.0	14.7	41.9	27.0
2.5 – 1.25	21.4	31.9	39.8	59.7
1.25 – 0.63	17.1	18.4	54.0	20.1
0.63 – 0.16	12.1	8.43	37.5	9.42
0.16 – 0.08	7.46	9.17	26.8	8.30
< 0.08	9.16	17.8	20.9	14.0

Overall, PS appeared to decrease variability in % mass retained in each size fraction with respect to GS. Moreover, the largest variability was often observed in the samples resulting from GS on dry lots. Nevertheless, the overall effect of humidity on variability was not as straightforward as for sampling mode.

Statistical tests for equality of variances were used for a more detailed analysis, namely the F and Levene's tests. The results of these tests are presented in Table 3.5 along with differences in average CVs for the comparisons which were considered of interest. Negative differences

indicate an increase in CV (i.e. an increase in variability). For instance, the -39.8% difference in average CV for the > 14 mm size fraction between samples resulting from PS on dry lots (i.e. PD) and samples resulting from GS on dry lots (i.e. GD) means that GS increased the variability of % mass retained in that size fraction. The associated p-value indicates that there is only a 2% probability of a type I error (i.e. a false positive), namely that this difference would actually not be significant.

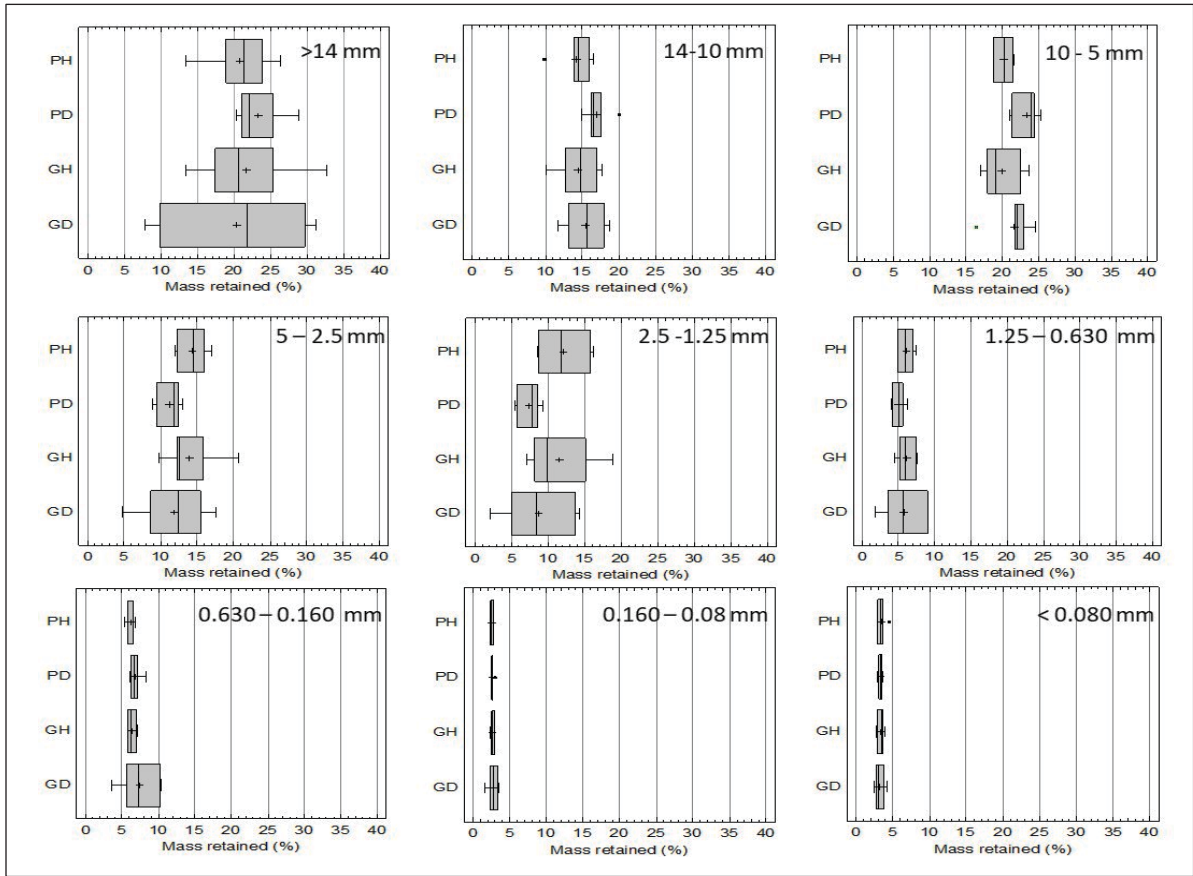


Figure 3.4 Boxplots of %mass by size fraction, sampling mode and humidity

Tableau 3.5 Test for equal variances (F-test or Levene's test results.
Latter indicated by an asterisk. Bold case indicates significant CV
differences at 95% confidence level)

Size Fraction	Comparisons	Difference between average CVs (%)	p-value
> 14 mm	PD vs GD	-39.8	0.02
	PH vs GH	-8.65	0.44
	PH vs PD	8.21	0.46
	GH vs GD	-23.0	0.30
14 – 10 mm	PD vs GD	-8.72	0.27
	PH vs GH	-3.80	0.64
	PH vs PD	6.41	0.51
	GH vs GD	1.48	0.99
10 – 5 mm	PD vs GD	-5.25	0.34
	PH vs GH	-7.32	0.12
	PH vs PD	-1.05	0.53
	GH vs GD	-1.02	0.99
5 – 2.5 mm	PD vs GD	-27.0	0.03
	PH vs GH	-12.4	0.23
	PH vs PD	-0.31	0.64
	GH vs GD	-14.9	0.56
2.5 – 1.25 mm	PD vs GD	-38.3	0.02
	PH vs GH*	-7.85	0.97
	PH vs PD*	10.6	0.00
	GH vs GD	-19.9	0.80
1.25 – 0.63 mm	PD vs GD	-39.9	0.01
	PH vs GH	-1.68	0.83
	PH vs PD	1.30	0.58
	GH vs GD	-33.9	0.06
0.63 – 0.16 mm	PD vs GD	-25.5	0.02
	PH vs GH	-1.00	0.80
	PH vs PD	-3.63	0.35
	GH vs GD	-28.1	0.00
0.16 – 0.08 mm	PD vs GD*	-19.3	0.01
	PH vs GH	0.87	0.91
	PH vs PD*	1.71	0.50
	GH vs GD	-18.5	0.02
< 0.08 mm	PD vs GD	-11.7	0.11
	PH vs GH	3.77	0.58
	PH vs PD	8.65	0.15
	GH vs GD	-6.86	0.45

Therefore, looking at Table 3.5, it can be seen that sampling mode has an effect on the variability of % mass in most size fractions of dry lots. In all cases, GS resulted in an increase in CV between 19% and 40% at confidence levels larger than 97% (i.e. $(1 - p) \times 100$). This effect between PS and GS was not observed for humid lots.

Humidity did not have such an overall effect. The presence of water in the artificial soil decreased variability in size fractions 1.25 – 0.63 mm, 0.63 – 0.16 mm and 0.16 – 0.08 mm of samples obtained from GS by 19% to 34% at confidence levels larger than 94%. It also increased variability in the 2.5 – 1.25 mm size fraction on samples obtained by PS. This latter effect was highly significant at more than 99%. However, it was 2 to 4 times smaller in magnitude than the other aforementioned effects.

3.5 Conclusion

The differences in average %mass between samples can be considered as relative biases between sampling modes or the dry or humid state of the lots. Moreover, differences in CVs correspond to differences in relative variance between these same experimental treatments. Based on these, and considering Eq. [3.1], it is possible to conclude that PS of dry lots produced more representative particle size distributions than GS.

Moreover, soil humidity improved the representativeness of size fractions between 1.25 mm and 0.08 mm in samples obtained by GS. This effect can be attributed to the apparent cohesion due to matric suction, which caused aggregation of particles and increased the probability of selecting and extracting the smaller particle sizes even when GS is used. However, humidity did not have such an overall effect on the representativeness of size fractions in samples obtained by PS. This leads to the conclusion that PS seemed to exert a control over sample representativeness independently of soil humidity, while GS seemed to be more affected by it.

CHAPITRE 4

SAMPLING PARTICULATE MATTER FOR ANALYSIS – CONTROLLING UNCERTAINTY AND BIAS USING THE THEORY OF SAMPLING

Mirela Sona ^a, Jean-Sébastien Dubé ^a

^a Département de génie de la construction, École de technologie supérieure,
1100 Notre-Dame Ouest, Montréal, Québec, Canada H3C1K3

Article publié dans «*Analytica Chimica Acta*» 1185 (2021) vol.338982, August 2021,
disponible au <https://doi.org/10.1016/j.aca.2021.338982>

ABSTRACT

Sampling particulate matter for measuring the content of an analyte is a routine operation in many fields of engineering and science. However, sampling can lead to important bias and variance in concentration estimation because of sampling errors stemming from particulate matter heterogeneity. The goal of this study was to quantify bias, reproducibility and the degree of representativeness of a probabilistic sampling (PS) technique following principles from the Theory of sampling (TOS) and grab sampling (GS). PS was designed to control sampling errors, while GS did not exert any control over them. GS also included a step of sieve screening, which is common during sampling in some fields (e.g. soil sampling). Both techniques were used with two different analytes, namely steel microspheres or copper sulfate, at two different concentrations, in order to assess sampling errors and sampling performance.

The sampling method had the most significant effect on sampling bias and relative variance, and therefore, on the degree of sampling representativeness. The most important result is the demonstration that probabilistic sampling can improve the degree of representativeness of concentrations measurements by more than two orders of magnitudes by significantly decreasing bias and relative variance. The larger heterogeneity of the lot containing the physical analyte lead to larger bias and relative variance compared to the lot containing the chemical analyte. GS was especially sensitive to variations in soil heterogeneity, which resulted in largely biased results and a poor degree of representativeness. The results have also

highlighted a significant problem associated with the screening of larger particles as performed in GS. This alteration of the primary sample decreased the variability of the resulting concentration measurements, but it also biased them significantly.

Keywords: degree of representativeness, sampling bias, probabilistic sampling, grab sampling, sampling errors, constitutional heterogeneity.

4.1 Introduction

Sampling particulate matter for measuring the content of an analyte is a routine operation in many fields of engineering and science. One such field is geoenvironmental engineering where obtaining representative samples is a key factor in the estimation of the concentration of a contaminant in soil. However, sampling can lead to important bias and variance in concentration estimation because of sampling errors stemming from particulate matter heterogeneity (Pitard, 1993 ; Pitard, 2019 ; Gy, 1996 ; Gy, 2004b ; Gy, 2004c ; Boudreault *et al.*, 2012) This paper will use the context of soil sampling for environmental analysis to illustrate the principles, experiments, and results presented herein. However, it should be noted that these can be applied to the larger context of particulate matter sampling.

The Theory of Sampling (TOS) classifies sampling errors into correct sampling errors (CSE) and incorrect sampling errors (ISE) (Gy, 2004b ; Gy, 2004c ; Pitard, 2019). The former occur due to the distributional and constitutional heterogeneities of particulate matter, while the latter occur due to improper sampling practice caused by sampling tools incorrectly designed with respect to particulate matter heterogeneity, incorrect sample preparation and conservation, sample alteration, or fraud.

Constitutional heterogeneity is due to the grain size distribution of the particulate matter and the shape of its particles as well as the concentration of the analyte, its density and the bonds, physical and chemical, it has formed with the matrix particles. Therefore, it is essentially caused by differences in the individual chemical composition and physical properties of each particle. Distributional heterogeneity is most notably caused by the effect of gravity on the segregation of particles, which can affect their spatial or temporal distribution inside a lot of

particulate matter (Pitard, 1993 ; Gy, 2004c ; Gy, 2004b ; Esbensen et Wagner, 2014a ; Esbensen et Wagner, 2014b).

CSE are random errors due to the nature of particulate matter. Therefore, they do not generate a significant sampling bias, but they can affect sampling variance if they are not controlled. On the other hand, ISE, considered systematic errors resulting from human operations, affect both sampling bias and variance if they are not eliminated as best as possible (Gy, 2004b ; Minkinen et Esbensen, 2009 ; Esbensen et Wagner, 2014a ; Esbensen, 2015). It is important to mention that the analytical error (AE) is added to CSE and ISE. However, it is acknowledged that current analytical protocols and techniques make AE inconsequential compared to CSE and ISE (Boudreault *et al.*, 2012 ; Desaulles, 2012 ; Zhang et Zhang, 2012 ; Esbensen et Wagner, 2014a ; Janssen et Benanou, 2014).

For a sample to be representative of the lot, it needs to be obtained in a probabilistic manner, i.e. by allowing all types of particles in the lot to have a uniform non-zero probability of being selected and extracted during sampling. Therefore, a representative sample preserves the physical and chemical properties of the lot by being composed of all the types of particles found in the lot and in similar proportions. If these conditions are not fulfilled, specimens are obtained rather than samples. Specimens are only representative of themselves, never of the lot (Gy, 2004b ; Pitard, 2019). The rationale for the probabilistic sampling of particulate matter should always be to eliminate ISE and to minimize CSE. ISE are eliminated by delineating and extracting increments from the lot so that each type of particles is not over or underrepresented. This can be done, for instance, by reworking the lot into a one-dimensional pile and taking increments perpendicularly to the long axis of the pile, over its whole height and width (Gerlach et Nocerino, 2003 ; Gy, 2004b ; Pitard, 2019). Using mass reduction apparatuses such as a rotary sectorial splitter also eliminates delineation and extraction errors (Gerlach *et al.*, 2003 ; Gerlach et Nocerino, 2003 ; Petersen, Minkinen et Esbensen, 2005). CSE can be first minimized by taking several increments per sample in order to eliminate errors due to particle segregation. Rotary sectorial splitting virtually eliminates the effect of segregation as each subsample thus obtained is made of a very large number of increments as the sample is nearly fed to the splitter as individual particles (Spangenberg et Minnitt, 2014). CSE can also be

minimized by taking a sufficient mass per increment, proportional to heterogeneity. The latter can be controlled, when possible, by decreasing particle size through comminution (Dubé *et al.*, 2014 ; Gy, 1996 ; Pitard, 2019). For more on sampling errors as well as how to eliminate or minimize them, the reader is referred to TOS literature and sampling experiments presented in the following works : (Mason, 1992 ; Gerlach et Nocerino, 2003 ; Gy, 2004b ; Petersen, Minkinen et Esbensen, 2005 ; Dubé *et al.*, 2008 ; Boudreault *et al.*, 2012 ; Dubé *et al.*, 2014 ; Spangenberg et Minnitt, 2014 ; Dubé *et al.*, 2015 ; Wagner et Esbensen, 2015 ; Pitard, 2019).

The impact of these errors on the quality of sampling is measured by the degree of representativeness, which is the mean square error of sampling or the sum of the square of the relative bias and the relative variance (Eq. 4.1). Equations (4.1) to (4.4) define the parameters which have been used herein to assess the degree of sampling representativeness and its components.

$$r^2(E) = m^2(E) + s^2(E) \quad (4.1)$$

$$E = \frac{a_s - a_L}{a_L} \quad (4.2)$$

$$m(E) = \frac{m(a_s) - a_L}{a_L} \quad (4.3)$$

$$s^2(E) = \frac{s^2(a_s)}{\bar{x}(a_s)^2} \quad (4.4)$$

where :

$r^2(E)$	degree of representativeness
$m(E)$	mean relative error or relative bias
$s^2(E)$	relative variance
E	relative error of sampling
a_s	measured analyte content in a given sample (mg/kg)

$s^2(a_s)$	variance of a_s
$\bar{x}(a_s)$	mean of a_s
a_L	true analyte content in the lot (mg/kg)
$m(a_s)$	mean measured analyte content (mg/kg)

Sampling protocols, which explicitly require representative samples, seldom, if ever, address errors which lead to sampling bias and variance (ASTM International, 2004 ; ASTM International, 2015a ; ASTM International, 2015b ; ASTM International, 2016 ; ASTM International, 2019b ; IAEA, 2004 ; Boudreault *et al.*, 2012 ; US EPA, 2023). This absence of clear guidelines leads to judgmental or haphazard grab sampling from the most accessible surface of the lot. Such grab sampling is common and is performed without considering the shape of the lot, the effect of segregation within the lot, or the constitutional (intrinsic) heterogeneity of the particulate matter. With grab sampling some particles thus have a zero probability of being selected and extracted from the lot, hence resulting in nonprobabilistic sampling (Gy, 2004b ; Minkinen et Esbensen, 2009 ; Spangenberg et Minnitt, 2014 ; Pitard, 2015). Several studies have investigated the performance of sampling techniques for purposes of contaminated soil analysis, and all without exception have concluded that grab sampling must be avoided due to its intrinsic incapacity in providing reproducible samples (Pitard, 1993 ; Dominy, 2010 ; Dubé *et al.*, 2014 ; Spangenberg et Minnitt, 2014). However, missing from many studies is the assessment of sampling bias because true contaminant concentrations in the sampled soils remained unknown. A notable exception are Gerlach *et al.* (2002) ; Gerlach *et al.* (2003) in which artificial model soils made of sand, magnetite and sodium chloride were used to assess sampling reproducibility and bias for mass reduction techniques, including grab sampling. In both studies, grab sampling ranked last in performance due to generating the largest variance and bias. Gerlach *et al.* (2002) ; Gerlach *et al.* (2003) studies address mass reduction techniques available for laboratory sampling. To the authors' knowledge, there is no equivalent experiment reported in the literature which uses artificial soil for assessing bias and variance through sampling stages simulating sampling from the field to the laboratory sampling for analysis.

4.2 Objectives

The goal of this study was to quantify bias, reproducibility and the degree of representativeness of two sampling techniques for particulate matter, namely a probabilistic sampling technique (PS) based on incremental sampling and following principles from TOS and grab sampling (GS). Both techniques were used with two different analytes, namely steel microspheres or copper sulfate, at two different concentrations, in order to assess sampling errors and sampling performance.

Both sampling techniques are multi-staged as a way to simulate a sampling process which would involve field and laboratory sampling. The stages included represent those that would occur in such multi-staged protocols, but the mass of the lot of particulate matter used herein was scaled down for experimental purposes. The reader is referred to (Boudreault *et al.*, 2012) for the scale of such multi-staged sampling procedures conducted on real soil, from the field to laboratory analysis.

4.3 Materials and methods

4.3.1 Experimental scheme and composition of the lots

Figure 4.1 presents the scheme of the experiment, which was conducted on four lots of granular material as described below.

The first two lots were made of 50 kg of crushed stone with a nominal diameter (d_N) of 50 mm. Steel microspheres, with a diameter of 1.4 mm, were added to these lots as a physical analyte (identified as “P” in Fig. 4.1) at two concentrations namely 100,000 ppm (mg/kg) and 10,000 ppm (identified as “+” and “-” respectively in Fig. 4.1). For each lot, the crushed stone and microspheres were combined in a 100-L polypropylene box. A hoe was used to overturn the whole lot five times in both longitudinal and lateral directions. Probabilistic sampling (PS) and grab sampling (GS) were applied to each lot resulting in four sampling scenarios: PSP+, GSP+, PSP- and GSP-.

For the other two lots, 48 kg of crushed stone ($d_N = 50$ mm) were mixed with 2 kg of dry Champlain clay. The clay was dried, ground and sieved at 0.500 mm before it was added to the crushed stone. A chemical analyte (identified as “C” in Fig. 4.1) was added to each lot by mixing the particulate material with solutions of 1000 mg/L and 100 mg/L copper sulfate ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) to obtain total copper (Cu) concentrations of 254 ppm and 25 ppm respectively (identified as “+” and “-” respectively in Fig. 4.1). The clay was added to the crushed stone to provided retention sites for Cu.

The crushed stone and the clay were mixed in a 100-L polypropylene box. The mixture was overturned with a hoe at least five times in the longitudinal and lateral directions before adding 2.5 L of the copper sulfate solution. Adding copper to the granular material from an aqueous solution was preferred to directly mixing it as a salt in order to have the copper coat the surface of particles after evaporation of the solution and to interact with clay particles. The copper sulfate solution was added in two portions of 1.25 L to the crushed stone and clay mixture. After each addition, the mixture was overturned five more times. The moist mixture was then dried at 90 °C in an oven for 96 hours.

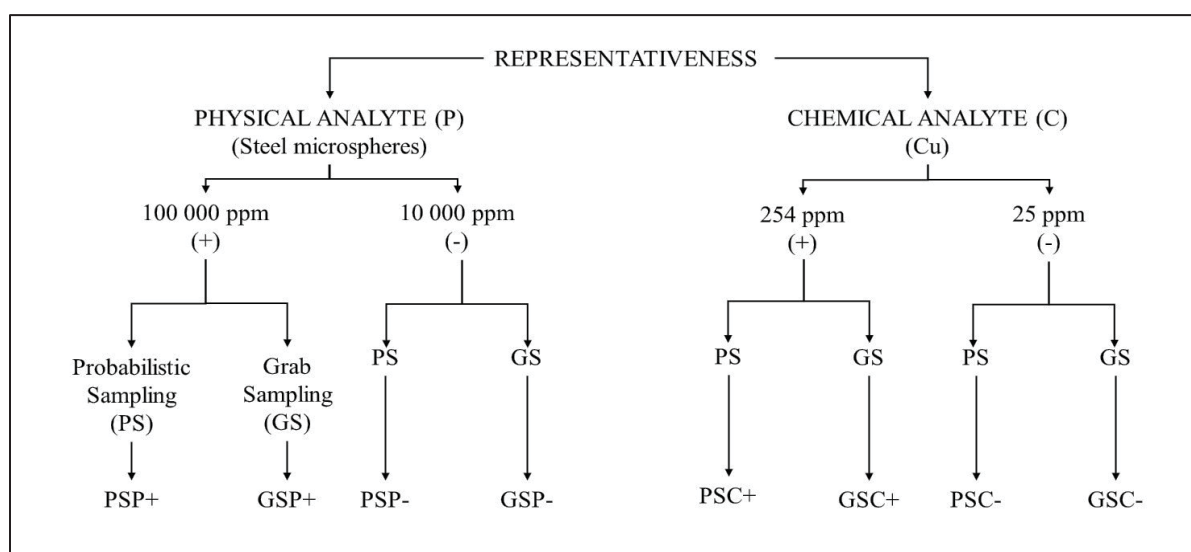


Figure 4.1 Experimental scheme

Probabilistic sampling (PS) and grab sampling (GS) were also performed on these lots, resulting in four other sampling scenarios: PSC+, GSC+, PSC- and GSC-.

For both PS and GS, the objective was to obtain an analytical sample of approximately 1 g, which is the usual mass required for the measurement of the concentration of contaminants such as trace metals

4.3.2 Sampling techniques

4.3.2.1 Probabilistic sampling (PS) – physical analyte

Probabilistic sampling was performed in seven stages of subsampling (i.e. mass reduction) and comminution (i.e. reduction of particle size). Comminution was necessary between subsampling steps to control the relative variance due to the fundamental sampling error. These stages are described below and were performed for the P+ and P- lots. Figure 4.2 shows a graphic representation of the probabilistic sampling scheme (F4, F6 and F7 follow the same steps as F1).

For the first stage (PS I), the lot was formed into a pseudo-1D lot by laying it into an elongated pile 450 cm in length, 25 cm in width and 10 cm in height (Fig. 4.3).

One-dimensional (1D) incremental sampling was used to delineate and extract fifteen (15) increments over the full height and width of the pile using a sampling tool made of two parallel aluminum plates spaced at 15 cm by screws (see Fig. 4.3). The plate spacing was determined as thrice the nominal diameter of the granular material. The tool was pushed down vertically to the bottom of the pile and each increment thus delineated in between the vertical plates of the tool was extracted (see Fig. 4.3) and put on a plate for weighing on a Fact PR8002 balance with 0.01 g readability. Sample mass ranged from 1400 g to 1900 g. Using a Gilson Ro-Tap Sieve Shaker SS – 8R, each increment was sieved for 20 minutes on a 1.25-mm sieve to separate the grain size fraction containing the steel microspheres. The latter were then recovered with a magnet. After washing and drying, the microspheres were weighed in order to measure their content and calculate the relative sampling error ($E(\text{PS I})$), sampling bias

($m(\text{PS I})$), relative sampling variance ($s^2(\text{PS I})$) and the degree of sampling representativeness $r^2(\text{PS I})$.

For the second sampling stage (PS II), the steel microspheres were reintroduced in the increments from PS I. The 15 increments were combined together in the 100 L polypropylene box, where the material was overturned again with the hoe at least five times as described before.

This 25-kg subsample was then divided into eight fractions using a 51-L capacity rotary sectorial splitter (RSS) (Gilson Accu-Max). The content of each cell of the rotary splitter was weighed and the steel microspheres were quantified as before. The mass in each cell ranged from 2748 g to 3304 g. $E(\text{PS II})$, $m(\text{PS II})$, $s^2(\text{PS II})$ and $r^2(\text{PS II})$ were determined. Four of these eight PS II subsamples were randomly chosen to proceed to the next sampling stage.

Before the third sampling stage, each PS II subsample was crushed with a Fritsch jaw crusher to decrease d_N from 50 mm to 1.25 mm. Because the 1.4-mm steel microspheres were already separated from these subsamples following PS II, they were not reintroduced to avoid damaging them during grinding. After comminution, the 1.4-mm microspheres which had been removed after PS II were replaced by an equivalent mass of 0.850-mm microspheres. This was done to simulate the comminution of the analyte without grinding the 1.4-mm microspheres.

In the third sampling stage (PS III), a small capacity RSS was used to divide each crushed PS II samples into eight fractions of 400 g. One of these fractions was randomly selected for the next sampling step. From three other randomly selected fractions, the microspheres content was quantified as before to determine $E(\text{PS III})$, $m(\text{PS III})$, $s^2(\text{PS III})$, and $r^2(\text{PS III})$.

The fourth sampling stage (PS IV) consisted in further mass reduction by RSS of samples from the previous stage. Eight fractions of approximately 50 g were obtained. Three were used to quantify $E(\text{PS IV})$, $m(\text{PS IV})$, $s^2(\text{PS IV})$ and $r^2(\text{PS IV})$. Three randomly selected fractions were combined to obtain approximately 150-g samples for the next stage.

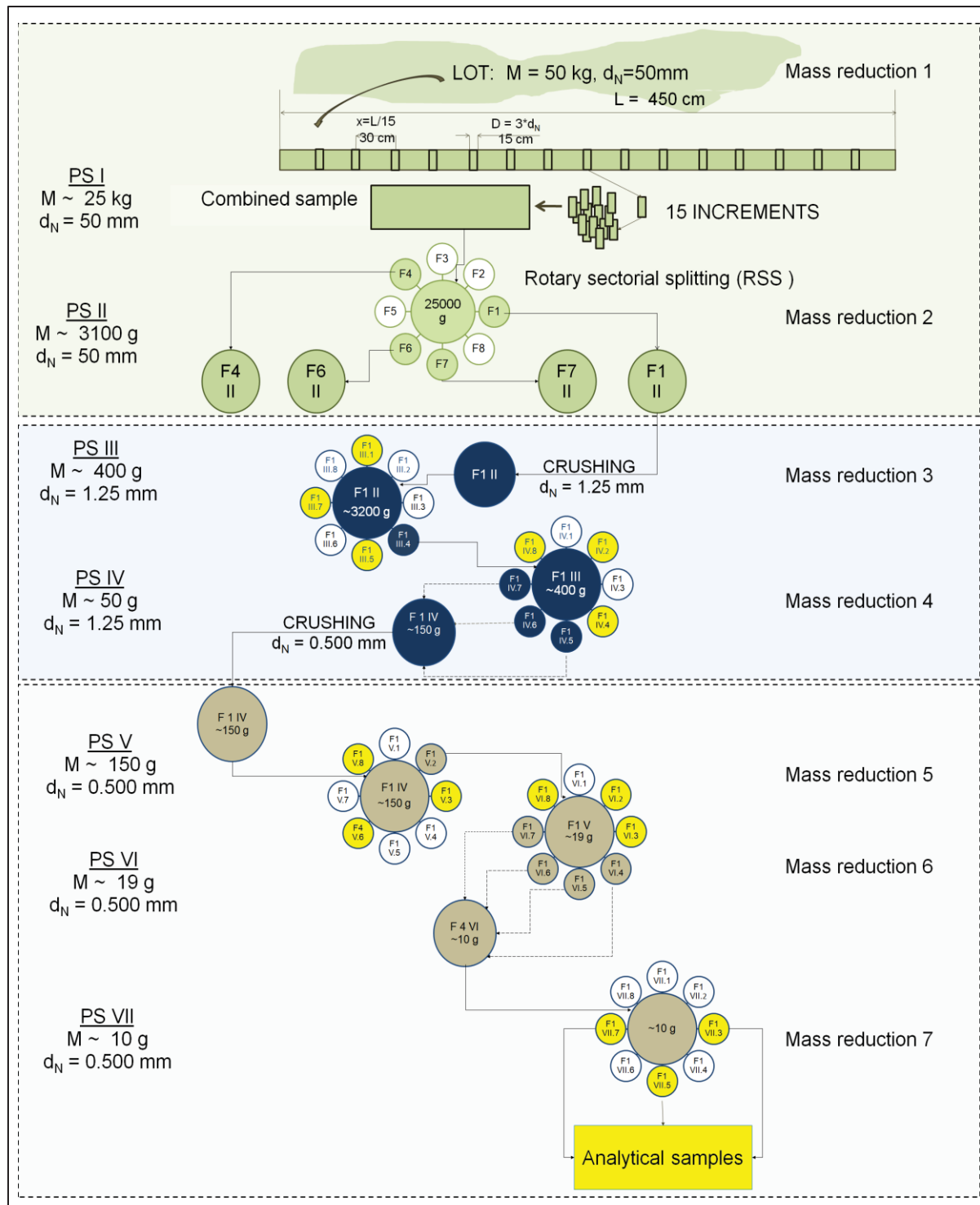


Figure 4.2 Scheme of probabilistic sampling



Figure 4.3 First stage of Probabilistic Sampling (PS I) : (a) elongated pile; (b) increment delimitation; (c) increment extraction; (d) extraction of 15 increments

A second comminution was performed between PS IV and PS V with a vibrating disc mill (Fritsch PULVERISETTE 9) to decrease the nominal diameter to 0.500 mm. After comminution, the 0.850-mm microspheres which had been removed after PS IV were replaced by an equivalent mass of 0.425-mm microspheres.

In the fifth sampling stage (PS V), the mass of each 150-g sample from the previous step was reduced by RSS to approximately 19 g. One randomly selected fraction was retained for the next sampling stage and three other randomly selected fractions were used to quantify $E(\text{PS V})$, $m(\text{PS V})$, $s^2(\text{PS V})$ and $r^2(\text{PS V})$.

In the sixth sampling stage (PS VI), the PS V subsample was divided by RSS into eight fractions of approximately 2.5 g. Three randomly selected fractions were used to quantify $E(\text{PS VI})$, $m(\text{PS VI})$, $s^2(\text{PS VI})$ and $r^2(\text{PS VI})$.

VI), $m(\text{PS VI})$, $s^2(\text{PS VI})$, and $r^2(\text{PS VI})$, while four other randomly selected fractions were combined to obtain a subsample of approximately 10 g for the final sampling stage.

For the seventh sampling stage (PS VII), the final sample was divided in eight fractions of approximately 1 g. These subsamples represented final analytical samples of the entire probabilistic sampling method. Three randomly selected PS VII 1-g fractions were used to quantify $E(\text{PS VII})$, $m(\text{PS VII})$, $s^2(\text{PS VII})$ and $r^2(\text{PS VII})$.

4.3.2.2 Grab sampling (GS) – physical analyte

For grab sampling, a conical pile of approximately 25 kg was formed from the remaining material after PS I. Four 500-g samples were taken from the conical pile by the combination of three increments. The increments were grabbed from the surface of the pile with a flat aluminum 450 mL trowel. Each sample was weighed and the mass of 1.4-mm steel microspheres was measured as described above to quantify $E(\text{GS I})$, $m(\text{GS I})$, $s^2(\text{GS I})$ and $r^2(\text{GS I})$. The samples were then sieved at 2 mm to remove the coarse particles, as required in many environmental sampling guidelines (US EPA, 1996 ; OMECPP, 2021 ; CCME, 2016a ; BCMEE, 2017 ; MELCC, 2023). This step removed 70% of the sample mass on average. Three final analytical samples of approximately 1 g were then grabbed from the surface of the sieved material using a small plastic spatula. The 1.4-mm steel microspheres were recovered from these analytical samples to quantify $E(\text{GS II})$, $m(\text{GS II})$, $s^2(\text{GS II})$ and $r^2(\text{GS II})$.

4.3.3 Sampling procedures – chemical analyte

Similar sampling procedures (i.e. PS and GS) as those used for the P+ and P- lots were used with the C+ and C- lots. One particularity for the C+ and C- lots was the need to mineralize the samples in order to quantify the concentration of Cu in each sample and at every stage of the sampling procedures. For probabilistic sampling, as for the physical analyte, 15 increments were used to make the sample for PS II, but their Cu content was not determined. Instead, 3 additional increments were used for this. At the PS II stage, no subsamples were mineralized

for determining their Cu content, while for each of the following sampling stages (PS III to PS VII), three subsamples were selected for mineralization. For grab sampling, GS I and GS II stages were conducted as for the physical analyte, but Cu concentration was measured in the GS II samples only.

Samples selected for mineralization were first crushed at a nominal particle diameter of 0.125 mm before being reduced by RSS to obtain a 1-g analytical sample. The mineralization of these analytical samples was performed according to CEAEQ method MA. 200 – Met. 1.2 (CEAEQ, 2020) which requires the digestion of 1 g of soil with 10 ml of 20% (v/v) HCl (hydrochloric acid) and 4 ml of 50% (v/v) HNO₃ (nitric acid) at 90°C, for 30 minutes in a digestion block (Varian). The mineralized samples were filtered at 1µm and the aliquots were analyzed by inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES, Vista MPX). Equation 4.5 was used to calculate Cu concentration.

$$D = \frac{(A - T) \times B}{C} \times F \quad (4.5)$$

where :

D	concentration of Cu in the sample (mg/kg)
A	concentration of Cu in the metered solution (mg/L)
T	concentration of Cu in the matrix of crushed stone and clay (mg/L)
B	final volume of the sample (mL)
C	dry weight of the sample (g)
F	dilution factor (if necessary).

4.3.4 Data analysis

Sampling error, bias, relative variances and degree of representativeness were determined for each sampling scenario, at each sampling stage. For the PS II and GS I sampling stages, Cu concentrations were not measured because concentration measurement is destructive and the

samples at these stages represented the starting point of further mass reduction. Therefore, Cu concentrations at PS II and GS I were estimated by calculating the mean of the concentrations from randomly selected subsamples produced at the following sampling stage, i.e. PS III and GS II respectively. Sampling variances at the PS II and GS I stages were calculated as the relative variances of the mean concentrations from the following stage.

Statistical analysis of the experimental results was performed to determine if there were significant differences in relative sampling error and relative variance between the following experimental treatments (Table 4.1):

Tableau 4.1 Comparisons for statistical analysis

Comparison	Difference examined
PSP vs GSP	PS vs GS
PSC vs GSC	
PSP vs PSC	P vs C
GSP vs GSC	
PSP+ vs PSP-	P+ vs P-
GSP+ vs GSP-	
PSC+ vs PSC-	C+ vs C-
GSC+ vs GSC-	

Since at least 50% of the datasets did not follow the assumptions of normality or homoscedasticity under Kolmogorov-Smirnov and Levene's tests, and since all were not of equal sizes, non parametric tests were used for inferential statistics. Therefore, the Mann-Whitney (Wilcoxon) test was used to compare medians of E datasets, while Levene's test was used to compare variances of concentration datasets. Descriptive and inferential statistics were performed using both STATGRAPHICS Centurion 17.2.07 and Minitab 17. All statistical tests were performed at a 95% confidence level.

4.4 Results

4.4.1 Analyte content

Analyte concentration, i.e. of either steel microsphere or Cu, was measured in each analytical sample as described in section 4. For PS, a total of 79 analytical samples for all sampling stages were analyzed for each of the P+ and P- lots, and a total of 66, for all sampling stages, for each the C+ and C- lots. For GS, a total of 16 analytical samples were analyzed for each of the P+ and P- lots and 12 analytical samples for the C+, and C- lots. Figure 4 presents the distribution of the measured analyte concentrations.

The dispersion of the measured concentrations was markedly larger for GS than for PS, as evidenced by SD values for both analytes and RSD values for the physical analyte. RSD values for the chemical analyte were closer for both sampling techniques because of the larger concentrations obtained with GS. The latter indicate that GS resulted in a large bias of the concentration measurements.

For GS, data dispersion was larger for the physical analyte (microspheres), i.e. for GSP+ and GSP-, than for the chemical analyte (Cu), i.e. for GSC+ and GSC-. For PS, the difference in data dispersion between the two analytes was less pronounced, especially when considering RSD values.

Bias was large for both analytes when using GS, i.e. 3 to 4 times greater than the real concentration. When using PS, a slight positive bias was observed, the largest being for PSP+.

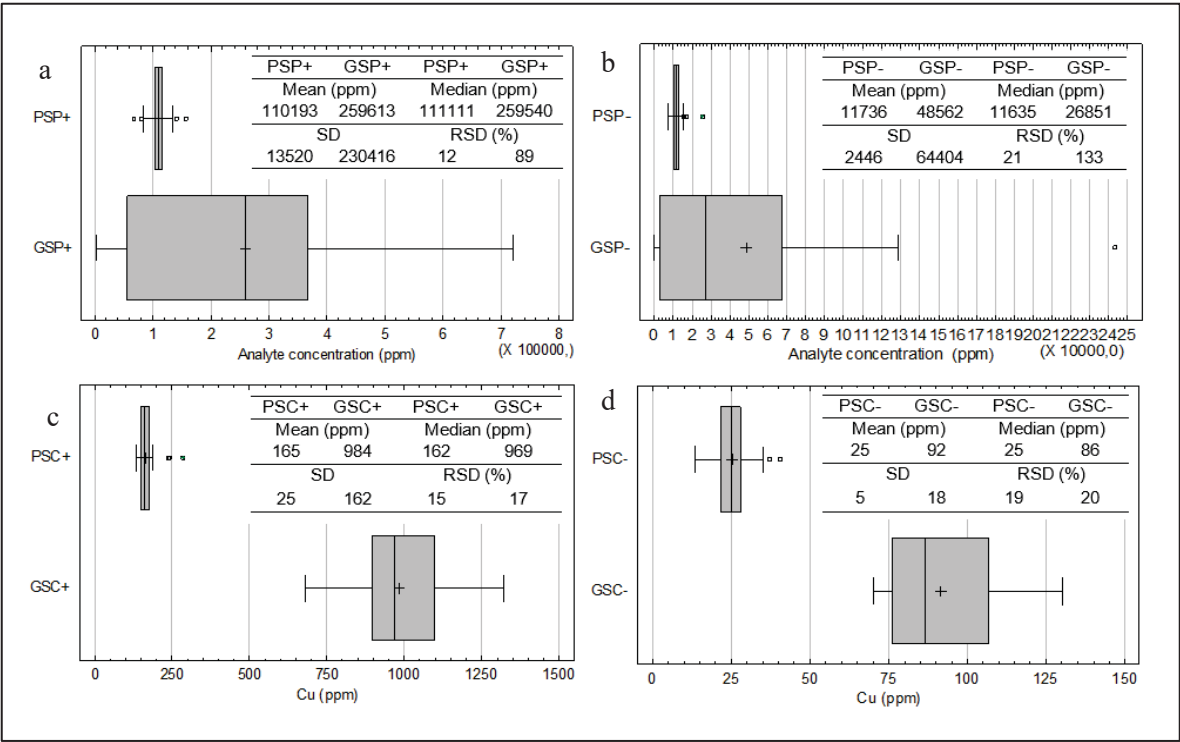


Figure 4.4 Distribution of analyte concentration (mean, median, standard deviation (SD) and relative standard deviation (RSD)) according to sampling procedure and type of analyte : (a) PS vs GS for 100,000 ppm of the physical analyte; (b) PS vs GS for 10,000 ppm of the physical analyte; (c) PS vs GS for 254 ppm of the chemical analyte; (d) PS vs GS for 25 ppm of the chemical analyte

4.4.2 Relative error of sampling

E was calculated with Eq. [4.2] for each analytical sample (section 1). Note that for the chemical analyte, the analytical error is included in E. However, it was estimated as being very small, nearly 0%, from repeated measurements on individual samples. Figure 4.5 presents E as a function of the sampling procedure and the type of analyte.

Figure 4.5a shows that irrespective of the type of analyte, GS resulted in larger E median and variability than PS. Moreover, figure 4.5b shows that the physical analyte resulted in more E variability than the chemical analyte. Figures 4.5c and 4.5d allow for a more detailed analysis.

Comparing PS and GS for either analyte shows that for PSP, E ranged from -33% to 60% with a median of 13%, while for GSP, E ranged from -100% to 2335%, with a median of 160%.

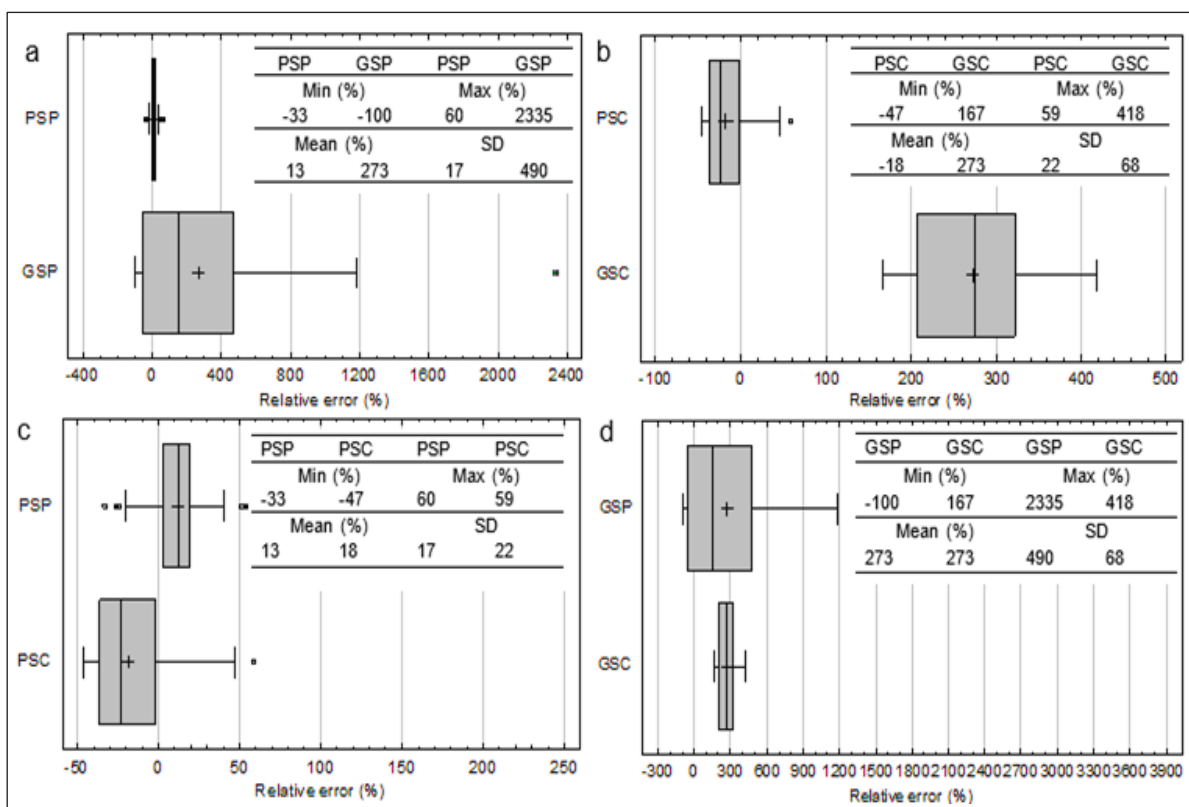


Figure 4.5 Relative sampling error (E) (%) (Min, Max, Mean and Standard Deviation (SD)) according to sampling procedure and type of analyte: (a) PS vs GS for the physical analyte, (b) PS vs GS for the chemical analyte; (c) PS of physical vs chemical analyte, (d) GS of physical vs chemical analyte

Comparing the physical and chemical analytes for either sampling technique shows that compared to PSP, E for PSC ranged from -47% to 59%, with a median of -23%. It also shows that compared to GSP, E for GSC ranged from 167% to 418%, with a median of 273%.

Figure 4.6 shows the influence of the analyte concentration on E. Figure 4.6a indicates that a lower concentration of the physical analyte generated a larger variability in E but this was not observed in figure 4.6b for the chemical analyte. Figure 4.6c shows that the increase in E variability due to a lower concentration of physical analyte is mostly due to GS.

Since the concentrations of the physical and chemical analytes were drastically different, inferential statistics were performed using the relative error of sampling, E .

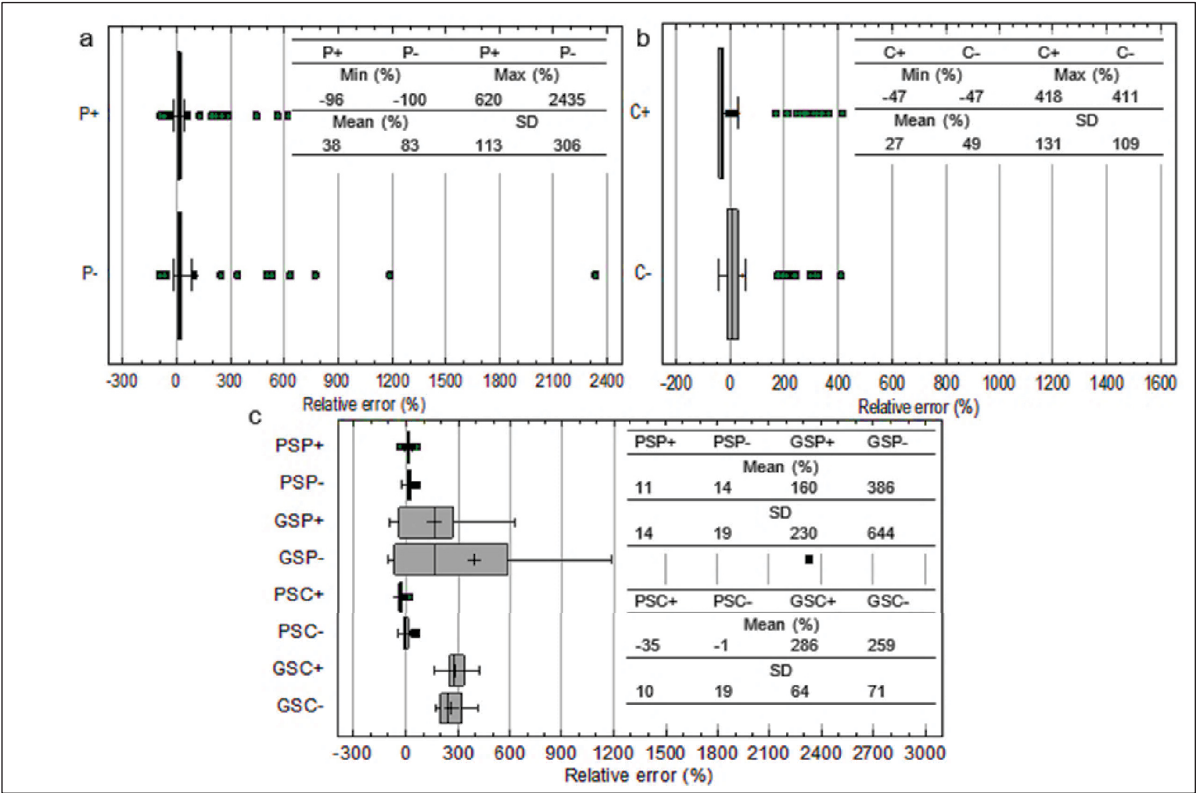


Figure 4.6 Relative sampling error (E) (%) (Min, Max, Mean and Standard Deviation (SD)) according to Higher(+) vs Lower(-) concentration of the Physical (a) and Chemical (b) analyte, as well as sampling procedure and type of analyte (c). Higher(+) vs Lower(-) concentration of the Physical (a) and Chemical (b) analyte, as well as sampling procedure and type of analyte (c)

Table 2 presents the results of the Mann-Whitney test, which was used to identify significant differences in E between experimental treatments.

Table 4.2 shows that GS largely increased the median E with respect to PS. However, this effect was statistically significant for the chemical analyte only (i.e. PSC vs GSC). The large variance caused by GSP has prevented statistical significance despite the large effect of GSP on median E .

Table 4.2 also shows that the type of analyte had a statistically significant effect on median E for PS. However, this effect was relatively small as shown in Table 4.2 and figure 4.5.

Regarding analyte concentration, Table 4.1 shows that it has no clear effect on median E . Statistically significant differences in median E were observed for PS for both analytes. However, while a decrease in concentration slightly increased E for the physical analyte, the opposite was observed for the chemical analyte

Tableau 4.2 Mann-Whitney test for equality of median E

Comparisons	Median E (%)	p-value
Probabilistic vs grab sampling		
PSP vs. GSP	13.1 vs 160	0.151
PSC vs. GSC	-27.3 vs 274	0.000
Physical vs. chemical analyte		
PSC vs. PSP	-27.3 vs 13.1	0.000
GSC vs. GSP	274 vs 160	0.073
High vs. low analyte concentration		
PSP+ vs. PSP-	11.1 vs 16.4	0.013
PSC+ vs. PSC-	-36.3 vs -2.11	0.000
GSP+ vs. GSP-	160 vs 169	0.665
GSC+ vs. GSC-	280 vs 239	0.266

4.4.3 Degree of representativeness and its components

Relative bias, $m(E)$, i.e. the mean relative error of sampling, is presented in Tables 4.3 for each stage of PS and GS. Relative bias for PS I is calculated with respect to the real concentration, while relative bias for each of the following sampling stages is calculated with respect to the

previous sampling stage. Total bias relative to the real concentration is thus the sum of all relative biases.

Relative sampling variance, s^2 , and relative sampling standard deviation, RSD are presented in Tables 4.4 and 4.5. Total relative variance is the sum of relative variances at each sampling stage. Tables 4.4 and 4.5 also present the ratios of relative variance between PS and GS. PS I was compared to GS I as both correspond to the first stage of sampling. All subsequent PS sampling stages were compared to GS II to determine how much variability each PS stage introduced with respect to the second and last GS stage. All ratios of relative variance were determined as significantly different than 1 ($p < 0.05$) using Levene's test of equality of variance.

The degree of representativeness was calculated with Eq. 4.1 and is shown in figure 4.7 with its components, $m(E)^2$ and $s^2(E)$. Figure 4.8 shows corresponding biases and relative standard deviations (RSD).

Results presented in Tables 4.3 to 4.5 as well as Figures 4.7 and 4.8 show that PS improved the degree of sampling representativeness by more than one order of magnitude, irrespective of the type of analyte and its concentration. Except for s^2 between PSC- and GSC-, $m(E)$, $m(E)^2$, s^2 , and RSD were all smaller for PS than for GS.

Grab sampling (GS) introduced far more bias than PS in the resulting concentration measurements, irrespective of the type of analyte or its concentration (Table 4.3 and Fig. 4.8). Table 4.3 shows that bias was especially large for all instances of GS, reaching values over 200%, and even close to 600% for GSP-. For PS, bias remained below $\pm 50\%$.

Tableau 4.3 Relative and total bias

Sampling stage	m(E) (%)	
	P+	P-
PS I	-1.0	1.6
PS II	-1.4	-0.5
PS III	17	16
PS IV	-0.6	-1.1
PS V	0.1	4.4
PS VI	-3.4	0.3
PS VII	11	15
PS total	22	36
GS I	-6.1	-13
GS II	236	610
GS total	230	597
Sampling stage	m(E) (%)	
	C+	C-
PS I	-9.0	-2.6
PS II	-26*	6.0*
PS III		
PS IV	-1.0	-6.0
PS V	-6.0	-3.0
PS VI	-2.0	4.0
PS VII	-3.0	-11
PS total	-47	-13
GS I	286*	273*
GS II		
GS total	286	273

* Relative bias between PS II and PS III or GS I and GS II could not be distinguished. As previously described, concentrations at PS II or GS I were estimated as the mean concentrations at PS III or GS II respectively. Therefore, the relative bias of PS III or GS II is 0 with respect to PS II or GS I respectively.

For the physical analyte, relative variance was much smaller for PS than for GS. For the chemical analyte, relative variance was more or less equivalent for the two sampling techniques applied to the lot with the smaller Cu concentration.

Tableau 4.4 Relative variance (s^2), relative standard deviation (RSD) and ratios of s^2 for sampling soil containing the physical analyte

Sampling stage	s^2 [RSD(%)]	
	P+	P-
PS I	4.0×10^{-2} [20]	2.5×10^{-2} [16]
PS II	2.6×10^{-3} [5]	1.0×10^{-3} [3]
PS III	4.1×10^{-5} [1]	1.7×10^{-4} [1]
PS IV	6.5×10^{-5} [1]	3.0×10^{-4} [2]
PS V	6.8×10^{-4} [3]	2.2×10^{-3} [5]
PS VI	1.4×10^{-3} [4]	1.4×10^{-3} [4]
PS VII	1.7×10^{-2} [13]	1.6×10^{-1} [40]
PS total	6.2×10^{-2} [25]	1.9×10^{-1} [44]
GS I	1.1 [107]	7.6×10^{-1} [87]
GS II	3.6×10^{-1} [60]	1.5 [124]
GS total	1.5 [122]	2.3 [151]
$s^2(\text{PS I})/s^2(\text{GS I})$	3.5×10^{-2}	3.3×10^{-2}
$s^2(\text{PS II})/s^2(\text{GS II})$	7.1×10^{-3}	6.6×10^{-4}
$s^2(\text{PS III})/s^2(\text{GS II})$	1.1×10^{-4}	1.1×10^{-4}
$s^2(\text{PS IV})/s^2(\text{GS II})$	1.8×10^{-4}	1.9×10^{-4}
$s^2(\text{PS V})/s^2(\text{GS II})$	3.8×10^{-3}	1.4×10^{-3}
$s^2(\text{PS VI})/s^2(\text{GS II})$	6.6×10^{-3}	9.3×10^{-4}
$s^2(\text{PS VII})/s^2(\text{GS II})$	3.1×10^{-2}	1.0×10^{-1}
$s^2(\text{PS total})/s^2(\text{GS total})$	4.1×10^{-2}	8.3×10^{-2}

This was a surprising result because, as seen with the physical analyte, PS involved grinding and RSS and thus a much better control over sampling errors caused by the constitutional heterogeneity of the soil. It was expected that GS would generate more variability than PS with

the chemical analyte also. However, GS relative variances greatly decreased with the chemical analyte.

Tableau 4.5 Relative variance (s^2), relative standard deviation (RSD) and ratios of s^2 for sampling soil containing the chemical analyte

Sampling stage	s^2 [RSD(%)]	
	C+	C-
PS I	1.1×10^{-2} [11]	4.2×10^{-2} [21]
PS II	5.3×10^{-3} [7]	8.2×10^{-3} [9]
PS III	3.9×10^{-4} [2]	8.9×10^{-3} [9]
PS IV	1.6×10^{-3} [4]	9.9×10^{-3} [10]
PS V	4.1×10^{-4} [2]	2.5×10^{-3} [5]
PS VI	3.0×10^{-3} [6]	3.4×10^{-3} [6]
PS VII	6.2×10^{-4} [2]	4.8×10^{-3} [12]
PS total	2.3×10^{-2} [15]	8.0×10^{-2} [28]
GS I	1.0×10^{-2} [10]	3.1×10^{-3} [6]
GS II	3.5×10^{-2} [19]	3.6×10^{-2} [19]
GS total	4.5×10^{-2} [21]	4.0×10^{-2} [20]
$s^2(\text{PS I})/s^2(\text{GS I})$	1.1	14
$s^2(\text{PS II})/s^2(\text{GS II})$	1.5×10^{-1}	2.2×10^{-1}
$s^2(\text{PS III})/s^2(\text{GS II})$	1.1×10^{-2}	2.4×10^{-1}
$s^2(\text{PS IV})/s^2(\text{GS II})$	4.6×10^{-2}	2.7×10^{-1}
$s^2(\text{PS V})/s^2(\text{GS II})$	1.2×10^{-2}	6.8×10^{-2}
$s^2(\text{PS VI})/s^2(\text{GS II})$	8.7×10^{-2}	9.4×10^{-2}
$s^2(\text{PS VII})/s^2(\text{GS II})$	1.8×10^{-2}	1.3×10^{-1}
$s^2(\text{PS total})/s^2(\text{GS total})$	5.0×10^{-1}	2.0

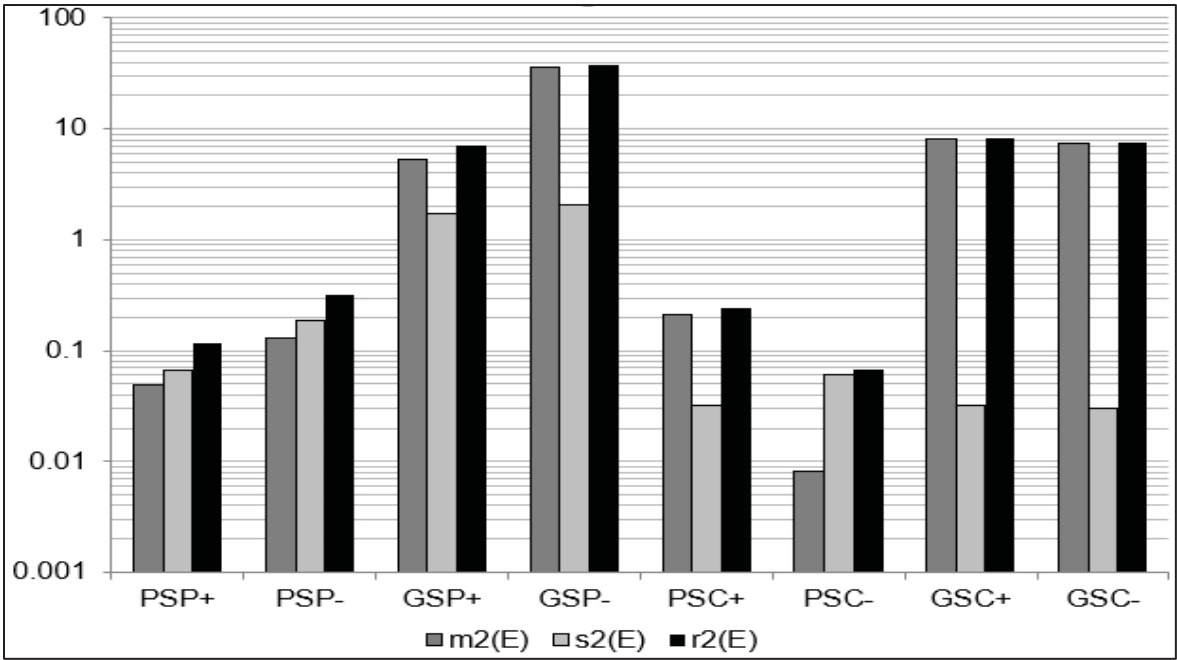


Figure 4.7 Degree of representativeness $r^2(E)$ and its components (bias squared $m^2(E)$ and relative variance $s^2(E)$)

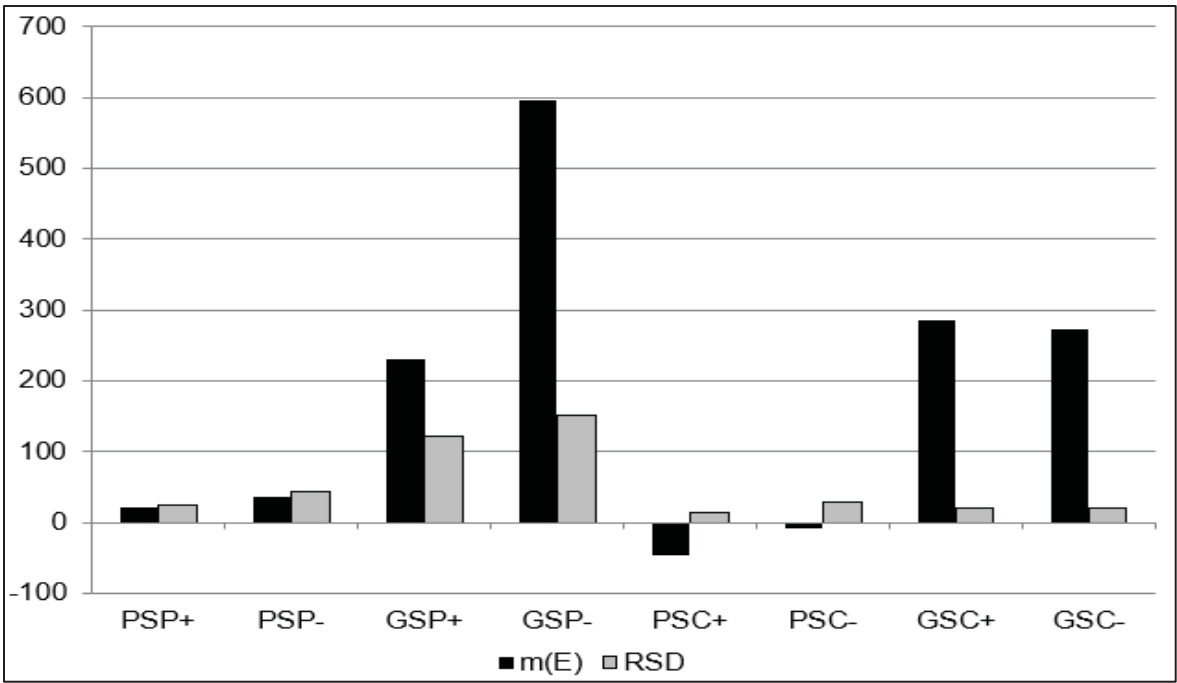


Figure 4.8 Relative bias $m(E)$ and relative standard deviation RSD

4.5 Discussion

The degree of representativeness of a sampling technique will depend on how it enables the sampler to control or eliminate sources of sampling error. The design of the sampling technique itself can be a source of error as well as the constitutional and distributional heterogeneities of the soil. The Theory of Sampling (TOS) pools sampling errors into correct sampling errors, CSEs, which stem from soil heterogeneity, and incorrect sampling errors, ISEs, which stem from incorrectly designed sampling equipment and procedures.

CSEs occur due to the diversity of particles types constituting the soil. Their various sizes, shapes, densities and contaminant contents all determine constitutional heterogeneity. The effects of gravity and water infiltration in the soil, for instance, will influence how these particles are spatially distributed and thus create distributional heterogeneity.

ISEs occur when sampling tools and procedures lead to a situation where samples are delineated and extracted so that each type of particle does not have a uniform, non-zero probability of being sampled. They also occur when the constitution of samples is altered, such as when screening for removing larger particles.

It is worthwhile to reflect on the CSEs and ISEs which have occurred in the present study. First, the constitutional heterogeneity of the soil was different between the lots containing the physical or the chemical analyte. Both were constituted using the same matrix of particles. The soil containing the chemical analyte had 4% (w/w) clay particles, but since constitutional heterogeneity largely depends on the nominal particle size, it could be assumed that the heterogeneity stemming from the soil matrix was approximately the same for both lots. The real difference in constitutional heterogeneity between the two lots was the nature of the analyte. Constitutional heterogeneity is directly proportional to the difference in density between the matrix particles and the analyte particles. For the physical analyte, this difference was larger as the steel microspheres and matrix particles had densities of approximately 7.8 g/cm^3 and 2.7 g/cm^3 respectively. For the chemical analyte, assuming that the aqueous copper sulfate recrystallized on matrix particles after drying the soil (section 4.3.1), the difference in densities could have been much smaller, i.e. approximately 3.6 g/cm^3 for copper

sulfate particles compared to 2.7 g/cm^3 for matrix particles. The constitutional heterogeneity of the soil is also directly proportional to the degree to which the analyte particles are liberated from the matrix particles. For the physical analyte, the steel microspheres were completely liberated from the matrix particles and thus constituted a distinct size fraction with a distinct density. For the chemical analyte, since it is assumed that copper sulfate recrystallized on matrix particles and coated some of them or was adsorbed on clay particles, a smaller degree of liberation was expected. These coatings of copper sulfate and adsorbed copper are unlikely to have changed the density of the coated particles because the relatively small concentrations of copper sulfate which were used in this study. By calculation, the difference in density of a matrix particle coated with copper sulfate would only be approximately 0.4% at a concentration of 10 000 mg/kg, well above the concentrations used herein.

Different concentrations of analyte were also used to create different constitutional heterogeneities for a given analyte, a smaller concentration leads to a larger constitutional heterogeneity and therefore a decrease in the probability of selecting analyte particles in each increment. In fact, based solely on analyte concentration, one could conclude that the constitutional heterogeneity of the soil containing the chemical analyte (concentrations of 25.4 and 254 mg/kg) was larger than that of the soil containing the physical analyte (1000 and 10 000 mg/kg). However, that reasoning could be misleading here since, as aforementioned the degree of liberation of both analytes was probably very different and therefore would also have had an effect on the constitutional heterogeneity.

Second, the sampling procedures themselves were more or less prone to sampling errors. To control CSEs, the mass of the primary sample must increase with constitutional heterogeneity. Moreover, the number of increments taken for constituting a sample must also increase with distributional heterogeneity. To eliminate ISEs, delineation and extraction of increments must ensure a uniform, non-zero probability of taking each type of particles. Sample alteration must also be avoided. In TOS, GS is recognized as the less representative sampling technique because it provides no means of controlling CSEs or for eliminating ISEs. It consists in taking a small mass of particulate matter in very few increments, often only one, from the accessible parts of the lot, usually its surface. Moreover, it is usually performed with tools incorrectly

designed for providing probabilistic sampling, e.g. shovel, round-bottom spoon, bottle. In the present study, GS was thus performed, which corresponds to usual practice in geoenvironmental sampling. PS, however, was designed to control CSEs and eliminate ISEs as much as possible. It involved taking a larger primary sample mass than GS, as well as comminution between mass reduction stages in order to reduce constitutional heterogeneity and, thus, control CSEs. It also involved using mass reduction tools providing correct delineation and extraction (1D pile with vertical plate extractor, RSS) as well as a large number of increments (RSS) in order to eliminate ISEs. PS also avoided the alteration of the samples as in GS, where sieving at 2 mm was performed, as usual practice in geoenvironmental sampling.

Therefore, based on these principles from TOS, the following was qualitatively expected:

- PS would provide a better degree of representativeness than GS;
- Sampling soil with the physical analyte would result in less representative results than sampling soil with the chemical analyte;
- For a given analyte, sampling soil with a smaller analyte concentration would result in less representative results.

However, the magnitudes of the difference in the degree of representativeness and its components were unknown a priori. Bias in particular was difficult to predict as it is usually not measured in soil sampling studies and TOS does not provide means to estimate it mathematically.

A large portion of the effect on the degree of representativeness came from the sampling technique. GS was especially prone to sampling errors. As sample mass was reduced from GS I to GS II, no control was exerted over either distributional or constitutional heterogeneity, since an insufficient amount of increments were taken and no comminution was used. Moreover, GS did not exert control on delineation and extraction errors, as the few increments were taken from the exposed surface of the pile with a spoon. Finally, GS introduced another sampling error by screening the soil at 2 mm and thereby, subjectively removing 70% of the mass, on average. For the lot containing the physical analyte, this meant that the steel microspheres, being smaller than 2 mm, remained in the lot, thereby increasing their

concentration and, as a result, severely biasing samples. For the lot containing the chemical analyte, it could have had a similar effect since precipitation of copper sulfate during soil preparation has probably occurred on smaller particles having larger surface area. Therefore, in both cases, bias was very large for GS compared to PS.

Through RSS and comminution, PS also exerted a better control over sampling errors caused by constitutional and distributional heterogeneities, whereas GS was particularly prone to those errors. This effect was evident in the decrease of the relative variance resulting from PS compared to GS, particularly for the physical analyte. For the chemical analyte, relative sampling variances due to PS and GS were not largely different. The constitutional heterogeneity of the soil containing the chemical analyte was smaller, but it was the case for both sampling techniques. PS further decreased the constitutional heterogeneity of the soil through comminution, but it did not decrease relative sampling variance significantly with respect to GS. A possible reason for this is that GS involved the removal of all particles larger than 2 mm, which also resulted in a decrease in constitutional heterogeneity. However, this decrease in constitutional heterogeneity implied an alteration of the primary sample. It generated a misleading gain in the degree of representativeness which was largely offset by the resulting very large bias. Comminution remains the only means of decreasing constitutional heterogeneity while avoiding primary sample alteration. This situation occurs far too often in contaminated site and soil characterization as most analytical protocols require samples from the smaller than 2 mm fractions, while foregoing comminution. Large losses in the degree of representativeness are thus introduced in site assessment studies, often unbeknownst to the analyst.

4.6 Conclusion

The purpose of this research was to quantify the degree of sampling representativeness of fundamentally opposed soil sampling techniques, namely a probabilistic technique devised from the principles of the Theory of Sampling, and grab sampling, a nonprobabilistic technique often used in practice because of its ease of implementation and low cost. The degree of representativeness was calculated from bias and relative variance in the measurement of an

analyte introduced in a granular matrix. Two distinct analytes were used at two different concentrations, namely a physical analyte, stainless steel microspheres, completely liberated from the soil particles, and a chemical analyte, a copper salt, coating the soil particles. The resulting soil heterogeneity was different for both analytes. The probabilistic sampling technique was devised for controlling as best as possible sampling errors caused by the constitutional and distributional heterogeneities of the soil. On the other hand, grab sampling did not exert any control over these errors and even introduced an additional error by sieving the largest particles from the primary sample, as is often done in geoenvironmental sampling. According to the results, the sampling method had the most significant effect on sampling bias and relative variance, and therefore, on the degree of sampling representativeness. The most important result is the demonstration that probabilistic sampling can improve the degree of representativeness of concentrations measurements by more than two orders of magnitudes by significantly decreasing bias and relative variance. This can be explained by considering the heterogeneity of each lot and how each sampling technique is designed to control and eliminate sampling errors. The larger heterogeneity of the lot containing the physical analyte lead to larger bias and relative variance compared to the lot containing the chemical analyte. GS was especially sensitive to variations in soil heterogeneity, which resulted in largely biased results and a poor degree of representativeness.

The results have also highlighted a significant problem associated with the screening of larger particles as performed in GS. This alteration of the primary sample decreased the variability of the resulting concentration measurements, but it also largely biased them. This finding is important when translating it to sampling real contaminated soil, because bias cannot be measured in this context since real contaminant concentration is never known. Therefore, when screening real contaminated soil to remove larger particles, as required in most analytical protocols, the analyst may improve reproducibility, but the risk of obtaining biased results is always present.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors would also like to acknowledge the financial support of the National Science and Engineering Research Council (NSERC) through Discovery grants (grant numbers RGPIN 249734-13 and RGPIN 2019-06227) and a Canada Research Chair awarded to Professor Dubé.

CHAPITRE 5

SAMPLING PARTICULATE MATTER FOR ANALYSIS – THE EFFECT OF MOISTURE ON SAMPLING BIAS, VARIANCE AND REPRESENTATIVENESS

Mirela Sona ^a, Jean-Sébastien Dubé ^a

^a Département de génie de la construction, École de technologie supérieure,
1100 Notre-Dame Ouest, Montréal, Québec, Canada H3C1K3

Article soumis pour publication, mai 2025

ABSTRACT

Studies on particulate matter sampling are usually performed on dry lots. A few studies performed on moist lots of particulate matter have implied that moisture can reduce sampling variability.

This study investigated the influence of moisture, analyte concentration and analyte state on the representativeness of two sampling protocols, i.e. a probabilistic sampling protocol based on the Theory of sampling and a grab sampling protocol. Moist lots of particulate matter were prepared from controlled materials and the analyte concentrations were known for each experiment. This allowed for the determination of the degree of representativeness of each protocol. The results obtained on the moist lots of particulate matter were compared to previously published results obtained on identical lots of dry particulate matter.

Results showed that sampling moist soil leads to a decrease in sampling bias, relative sampling variance and the degree of representativeness with respect to sampling dry soil. This was true for both sampling protocols. Moisture decreased distributional heterogeneity, i.e. the spatial distribution of particles in a lot. Nevertheless, grab sampling exhibited poorer representativeness than probabilistic sampling, due to its structural deficiencies in controlling and eliminating sampling errors.

Keywords: Moist particulate matter, sampling, sampling errors, distributional heterogeneity, bias, variance, representativeness

5.1 Introduction

The vast majority of studies on the Theory of sampling (TOS) have been carried out on dry materials. These studies have shed light on the influence of sampling errors on the performance of mass reduction techniques as well as the estimation of sampling variance and its components due to constitutional and distributional heterogeneities (e.g Gerlach *et al.*, 2002 ; Gerlach *et al.*, 2003 ; Petersen, Minkinen et Esbensen, 2005 ; Dubé *et al.*, 2014 ; Sona, Dubé et Duhaime, 2015 ; Sona et Dubé, 2021 ; Minnitt, 2022). However, in many cases, sampling is performed on particulate matter containing a certain amount of moisture. For example, in geotechnical and geoenvironmental engineering, field sampling is usually performed on moist particulate matter (e.g., soil or particulate waste at field capacity). Sampling moist particulate matter can also be carried out in the laboratory, particularly in cases where a drying step is prohibited, as it would lead to loss of a volatile analyte. In fact, (ASTM International, 2025) notably specifies that, for most types of soils, it is preferable to process them in a moist state, without excess or flowing water, in order to prevent the segregation of particles and loss of matter during processing. Nevertheless, the representativeness of sampling techniques for moist particulate matter has seldom been studied, Boudreault *et al.* (2012) ; Sona, Dubé et Duhaime (2015) ; Sona *et al.* (2017) being notable exceptions. These studies showed that sampling moist particulate matter results in moist samples less biased and more reproducible.

The physics of moist particulate matter provides information on the effect of capillarity on the behavior of granular materials. In the field of granulation, wet granulation is used to achieve controlled aggregation of granulates or powders in order to reduce dust generation and segregation in industrial processes. Five states of granulation are recognized according to the liquid content in the particulate matter: dry, pendular, funicular, capillary and slurry (Fig. 5.1) (Iveson *et al.*, 2001 ; Mitarai et Nori, 2006).

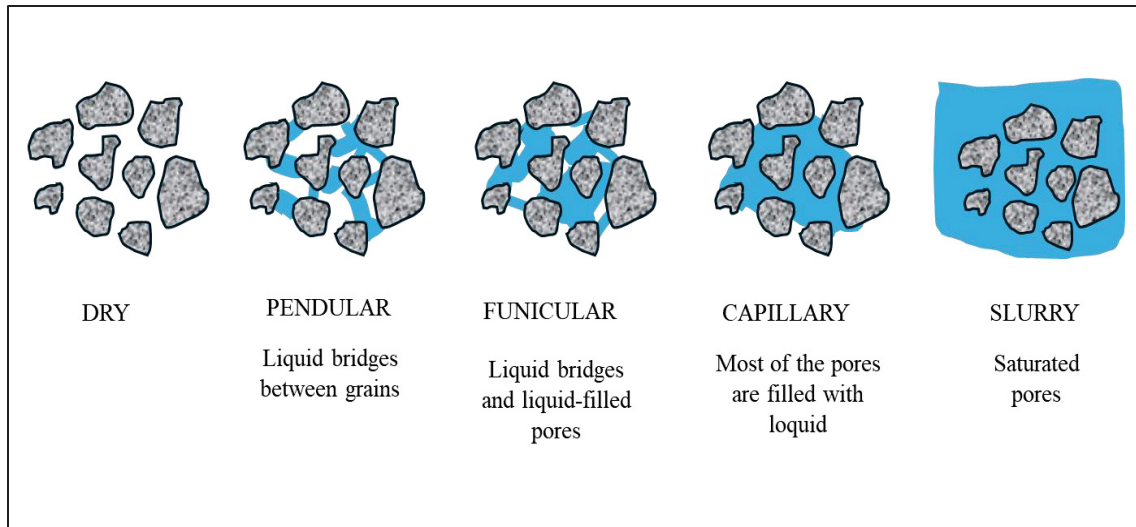


Figure 5.1 States of liquid bonds in granular media
Adapted from Iveson *et al.* (2001); Mitarai et Nori (2006)

In the dry state, material behavior is controlled by dissipative particle contact and gravity. In a lot composed of dry particulate matter, non-cohesive particles of different sizes and densities will tend to separate into different regions when undergoing vibrations or displacements (Jaeger et Nagel, 1992 ; Jaeger, Nagel et Behringer, 1996). In the pendular, funicular and capillary states, particulate matter behavior is controlled by cohesive forces caused by liquid bridges and the surface tension of liquid-gas interfaces (water-air in most cases). In the slurry state, pore pressure will be higher than atmospheric pressure, and no cohesive forces exist between grains. When sampling moist particulate matter, it will be between the pendular and capillary granulation states. The cohesive forces at play between the particles of moist particulate matter cause them to aggregate, thereby reducing their segregation when the particulate matter is handled (Heim *et al.*, 2006 ; Mitarai et Nori, 2006). The studies reported above on the sampling of moist particulate matter have highlighted the effect of these cohesive forces on the representativeness of the sample for particle size analysis. The present study continues this investigation to identify the influence of moisture on sampling representativeness.

The degree of sampling representativeness can be estimated from its components, namely the relative sampling bias and the relative sampling variance as in equations 5.1 to 5.4 (Pitard, 1993 ; Pitard, 2019 ; Gy, 2004b):

$$r^2(E) = m^2(E) + s^2(E) \quad (5.1)$$

$$E = \frac{a_s - a_L}{a_L} \quad (5.2)$$

$$m(E) = \frac{m(a_s) - a_L}{a_L} \quad (5.3)$$

$$s^2(E) = \frac{s^2(a_s)}{\bar{x}(a_s)^2} \quad (5.4)$$

where: $r^2(E)$ is the degree of sampling representativeness, $m(E)$ is the relative sampling bias or mean relative error, $s^2(E)$ is the relative sampling variance, E is the relative sampling error, a_s is the measured analyte content in a given sample, $s^2(a_s)$ is the variance of a_s , a_L is true analyte content of the lot, and $\bar{x}(a_s)$ is the mean value of a_s .

5.2 Objectives of the study

The aim of this research is to establish if moisture in particulate matter influences sampling bias, reproducibility and the degree of sampling representativeness. The influence of moisture was studied as a function of sampling procedure as well as analyte type and concentration.

It is important to note that the degree of representativeness, $r^2(E)$, as defined by TOS (Pitard, 1993 ; Pitard, 2019 ; Gy, 2004b) is the mean squared error (MSE) of the sampling process. Therefore, a sampling process which does not exert control over sampling errors will lead to a large degree of representativeness and, conversely, a probabilistic sampling process, which is purposefully designed to reduce or eliminate the effects of sampling errors, will lead to a smaller degree of representativeness. TOS defines a representative sample as having a degree

of representativeness smaller than a fixed acceptable value, which is established as being fit-for-purpose depending on the sampling objectives (e.g. sampling contaminated soil for pollutant concentrations, ore for mineral content, granular material for grainsize distribution). In this study, since the objective will be to compare the degree of representativeness obtained as a function of sampling techniques and particulate matter composition, representativeness, as defined with respect to a threshold value, will not be determined.

There are limitations to the proposed analysis, which must be discussed at this point. Sampling bias is a transient quantity. Obviously, sampling bias is not constant for a given sampling protocol applied to different lots of particulate matter, but it is also inconsistent for a given sampling protocol applied to the same lot more than once. It results from the interaction of a set of specific steps and tools with the heterogeneity pattern of the particulate matter *at the moment* the physical act of sampling takes place. The heterogeneity pattern of a lot changes once the latter has been interacted with. Therefore, sampling bias cannot be corrected for after the physical act of sampling has taken place. It can only be eliminated at the moment of sampling by following TOS principles for correct sampling. The reader is referred to TOS literature for sampling errors and their control (Pitard, 1993 ; Pitard, 2019 ; Gy, 2004b ; Gy, 2004c ; Petersen, Minkkinen et Esbensen, 2005 ; Sona et Dubé, 2021). The objective of estimating sampling bias in this study served to illustrate the relative control of each sampling method over sampling errors. However, this should not be considered an estimation of an inherent and constant sampling bias for each method, as no such systematic sampling bias exists.

5.3 Materials and Method

5.3.1 Experimental scheme and composition of the lots

Figure 5.2 presents the experimental scheme, which was conducted on eight lots of granular material as described below. The sampling experiments on the lots of dry granular material have been reported in a previous paper Sona & Dubé (2021). These results are used herein for comparison with the sampling experiment on moist granular material.

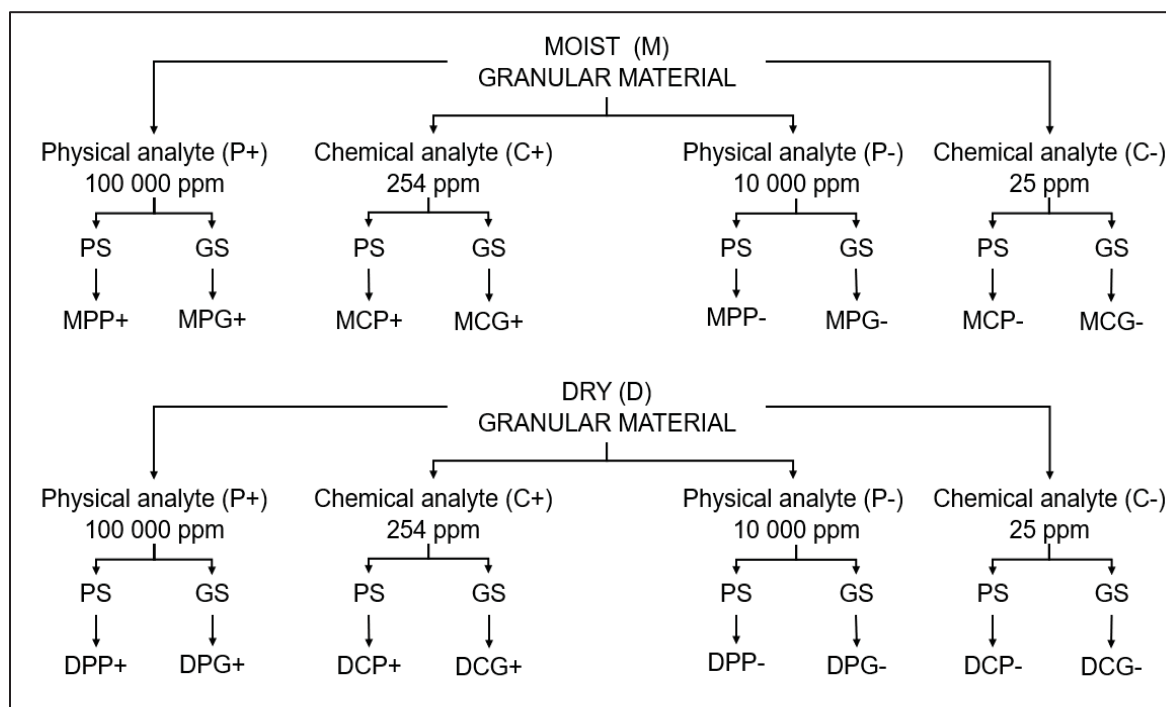


Figure 5.2 Experimental scheme

The preparation of the lots of granular material for both dry (D) and moist (M) states are identical except for the incorporation of water to the moist lots. The D lots were prepared at hygroscopic humidity and were thus considered practically dry.

The D and M lots containing steel microspheres, i.e. the “physical” analyte identified as “P” in Fig. 5.2, were made of 50 kg of crushed stone with a nominal diameter (d_N) of 50 mm. Steel microspheres, with a diameter of 1.4 mm, were added to these lots at two concentrations namely 100,000 ppm (mg/kg) and 10,000 ppm (identified as “+” and “-” respectively in Fig. 5.2). For each lot, the crushed stone and microspheres were combined in a 100-L polypropylene box. A hoe was used to overturn the whole lot five times in both longitudinal and lateral directions.

For the D and M lots containing copper sulphate, i.e. the “chemical” analyte identified as “C” in Fig. 5.2, 48 kg of crushed stone ($d_N = 50$ mm) was mixed with 2 kg of dry Champlain clay. The clay was dried, ground and sieved at 0.500 mm before it was added to the crushed stone.

The chemical analyte was added to each lot by mixing the particulate material with solutions of 1000 mg/L and 100 mg/L copper sulphate ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) to obtain total copper (Cu) concentrations of 254 ppm and 25 ppm respectively (identified as “+” and “-” respectively in Fig. 5.2).

The crushed stone and the clay were mixed in a 100-L polypropylene box. The mixture was overturned with a hoe at least five times in the longitudinal and lateral directions before adding 2.5 L of the copper sulphate solution. Adding copper to the granular material from an aqueous solution was preferred to directly mixing it as a salt to have the copper coat the surface of particles after evaporation of the solution. The copper sulphate solution was added in two portions of 1.25 L to the crushed stone and clay mixture. After each addition, the mixture was overturned five more times. The moist mixture was then dried at 90 ° C in an oven for 96 hours for the dry lots.

For moist granular material various water contents of the crushed stone were tested in the laboratory to determine the best content for the funicular state. The goal was to have macroaggregates and clods, such as natural soil in situ (Iveson *et al.*, 2001 ; Heim *et al.*, 2006 ; Mitarai et Nori, 2006). To achieve this constant state of aggregation, water content was maintained between 5% and 10% depending on the sampling stage. A water content of 5% was used for the material in its initial state, but it needed to be increased for the sampling stages following comminution. In the MP lots, 2.5 L of water was added in two 1.25 L increments (to obtain $w = 5\%$) to the crushed stone in a 100-L polypropylene box. After each addition of water, the soil was overturned at least 5 times in each direction (longitudinal and cross-sectional). For MC lots, the amount of water used to dilute the copper salt was sufficient to obtain a water content of 5% (w/w). After the addition of water, the mixtures were left to sit for 15 minutes in the covered box to allow the soil particles to moisten uniformly. The mixture was overturned again before sampling.

Probabilistic sampling (PS) and grab sampling (GS) were performed on each lot, resulting in eight sampling scenarios as shown in Fig. 5.2.

5.4 Sampling techniques

5.4.1 Probabilistic sampling (PS)

Probabilistic sampling was performed in seven stages of subsampling (i.e. mass reduction) and comminution (i.e. reduction of particle size). Comminution was necessary between subsampling steps to control the relative sampling variance.

The seven sampling stages for the D lots have been described in Sona et Dubé, (2021). The main difference between the sampling of M and D lots was the use of rotary sectorial splitting for subsampling from stage II for the D lots. This technique is known to produce representative subsamples of dry flowing material but it can be negatively affected by the stickiness of moist granular material and particle aggregation due to capillarity. For this reason, 1D incremental sampling was preferred over rotary sectorial sampling of the M lots. It was also hypothesized that capillarity would help in shaping the 1D piles. These stages apply to the lots containing the physical analyte. Specifics pertaining to the chemical analyte will be provided at the end of this description. The reader can refer to Fig. 5.3 to 5.8 for pictures illustrating each sampling stage.

For the first stage (MPS – I), the lot was formed into a pseudo-1D lot by laying it into an elongated pile 450 cm in length, 25 cm in width and 10 cm in height (Fig. 5.3a). One-dimensional (1D) incremental sampling was used to delineate and extract fifteen (15) increments over the full height and width of the pile using a sampling tool made of two parallel aluminum plates spaced at 15 cm by screws (see Fig. 5.3b). The space between the plates can be modified depending on particle size. For the present case, the plate spacing was determined as thrice the nominal diameter of the granular material. The tool was pushed down vertically to the bottom of the pile and each increment thus delineated in between the vertical plates of the tool was extracted (see Fig. 5.3b).

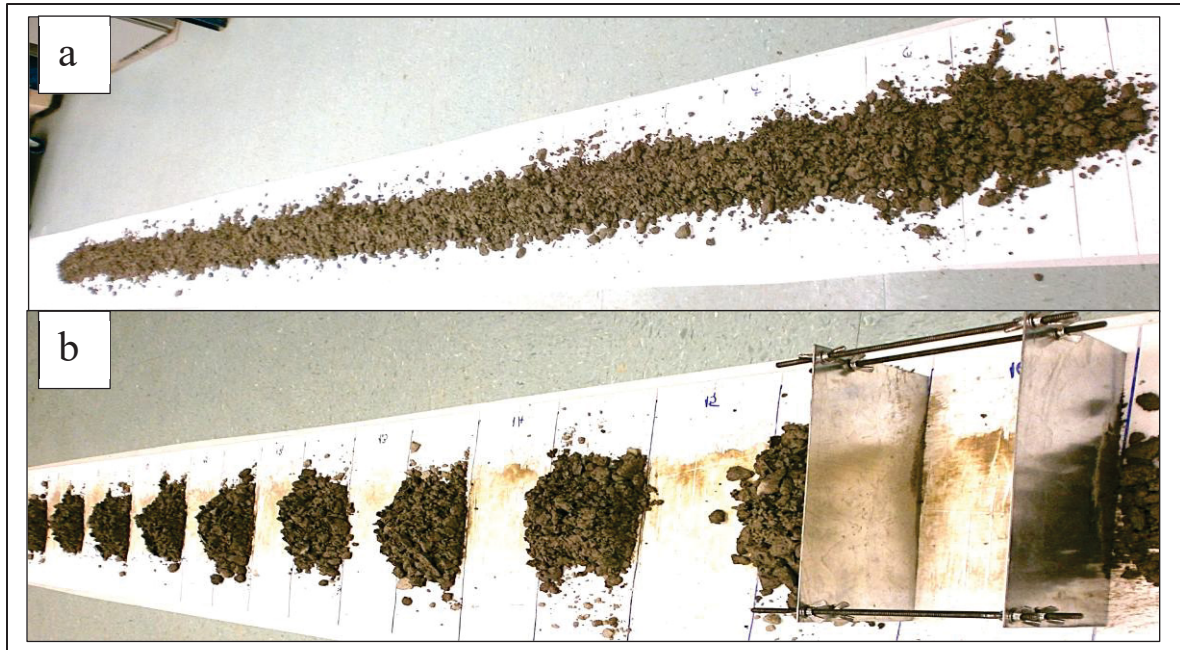


Figure 5.3 First stage of probabilistic sampling (MPS-I): (a) pseudo-1D lot, (b) increment delineated

The mass average of the samples was 1509 g. The increments were dried at 110°C for 96 hours and then aggregates were broken with a wooden pestle. Using a Gilson Ro-Tap Sieve Shaker SS – 8R, each increment was sieved for 20 minutes on a 1.25-mm sieve to separate the grain size fraction containing the steel microspheres. The latter were then recovered with a magnet. After washing and drying, the microspheres were weighed in order to calculate their content, the relative sampling error (E (MPS-I)), sampling bias (m (MPS-I)), relative sampling variance (s^2 (MPS-I)) and sampling representativeness r^2 (MPS-I).

For the second sampling stage (MPS-II), the steel microspheres were reintroduced in the increments from MPS-I. The 15 increments were combined together in the 100 L polypropylene box and the water content was readjusted to 5% (w/w). The moist material was overturned again with the hoe at least five times as described before. This composite subsample was made into a 1D pile (Fig. 5.4a) approximately 120 cm in length, 25 cm in width and 10 cm in height. From this 1D pile, eight increments were delineated using the aforementioned sampling tool and then extracted (Fig 5.4b).



Figure 5.4 Second stage of probabilistic sampling (MPS-II):
(a) 1D pile, (b) delineated and extracted increments

Each increment was put on a plate for weighing on a Fact PR8002 balance with 0.01 g readability. The mass average of the samples was 2832 g. The increments were dried at 110°C for 48 hours and then aggregates were broken with a wooden pestle. Using a Gilson Ro-Tap Sieve Shaker SS – 8R, each increment was sieved for 20 minutes on a 1.25-mm sieve to separate the grainsize fraction containing the steel microspheres. The latter were then recovered with a magnet. After washing and drying, the microspheres were weighed in order to calculate their content, E (MPS-II), m (MPS-II), s_2 (MPS-II), and r_2 (MPS-II). Four of these eight MPS-II subsamples were randomly chosen to proceed to the third sampling stage.

Before the third sampling stage, each MPS-II subsample was crushed with a Fritsch jaw crusher to decrease d_N from 50 mm to 1.25 mm. Because the 1.4-mm steel microspheres were already separated from these subsamples following MPS-II, they were not reintroduced to avoid damaging them during grinding. After comminution, the 1.4-mm microspheres which had been removed after MPS-II were replaced by an equivalent mass of 0.850 mm microspheres. This was done to simulate the comminution of the analyte without actually

grinding the 1.4-mm microspheres. This intermediate comminution stage was used to reproduce an identical comminution stage performed during the PS of the D lots (Sona et Dubé, 2021). This was done to ensure the same control over constitutional heterogeneity for both M and D lots. If comminution would have been performed after adding moisture to adjust the water content of the MPS-II subsamples, as described in the third sampling stage below, the degree of comminution would have been different than for the D lots because of soil stickiness and aggregation, thence not providing an equivalent control over constitutional heterogeneity.



Figure 5.5 Third stage of probabilistic sampling (MPS-III): (a) 1D pile, (b) delineate and extract increments on the line pattern using an aluminum plate

In the third sampling stage, the mass average of the samples was 356 g (MPS-III), (Fig. 5.5a) and water was added to each of the four previously selected MPS-II subsamples to adjust their water content. The line pattern was used to delineate increments using an aluminum plate (Fig. 5.5b). Eighty increments were thus delineated perpendicular to the longitudinal axis of the pile and extracted across its whole width and height. These 80 increments were then

randomly composited into 8 subsamples. One subsample was randomly selected for the next sampling step. From three other randomly selected subsamples, the microspheres content was quantified as before to determine E (MPS-III), m (MPS-III), s^2 (MPS-III), and r^2 (MPS-III).

The fourth sampling stage (MPS-IV) consisted in further mass reduction by 1D (Fig. 5.6a) incremental sampling from the previous stage. The MPS-III subsample with an average mass of 46 g was laid perpendicular to the aforementioned line pattern in a 1D pile 41.6 cm in length, 3 cm in width and 3 cm in height (Fig. 5.6b).



Figure 5.6 Fourth stage of probabilistic sampling (MPS-IV): (a) 1D pile, (b) delineate and extract increments on the line pattern

Since particle size was not modified between MPS-III and MPS-IV, the line spacing was not changed on the sampling surface. Therefore, 32 increments were delineated and extracted as previously described, and randomly composited into 4 subsamples. One was randomly selected for the next sampling stage, while three other randomly selected subsamples were used to quantify E (MPS-IV), m (MPS-IV), s^2 (MPS-IV), and r^2 (MPS-IV) as described previously.

For the same reasons previously described, a second comminution was performed between MPS-IV and MPS-V with a vibrating disc mill (Fritsch PULVERISETTE 9) to decrease the nominal particle diameter to 0.500 mm. After comminution, the 0.850-mm microspheres which had been removed after MPS-IV were replaced by an equivalent mass of 0.425 mm microspheres.

In the fifth sampling stage (MPS-V), water was added to the MPS-IV subsample to adjust its water content to 10% (w/w) as discussed previously. Since, particle size had been reduced, a new sampling surface was prepared with parallel lines spaced at 10 mm (Fig. 5.7).

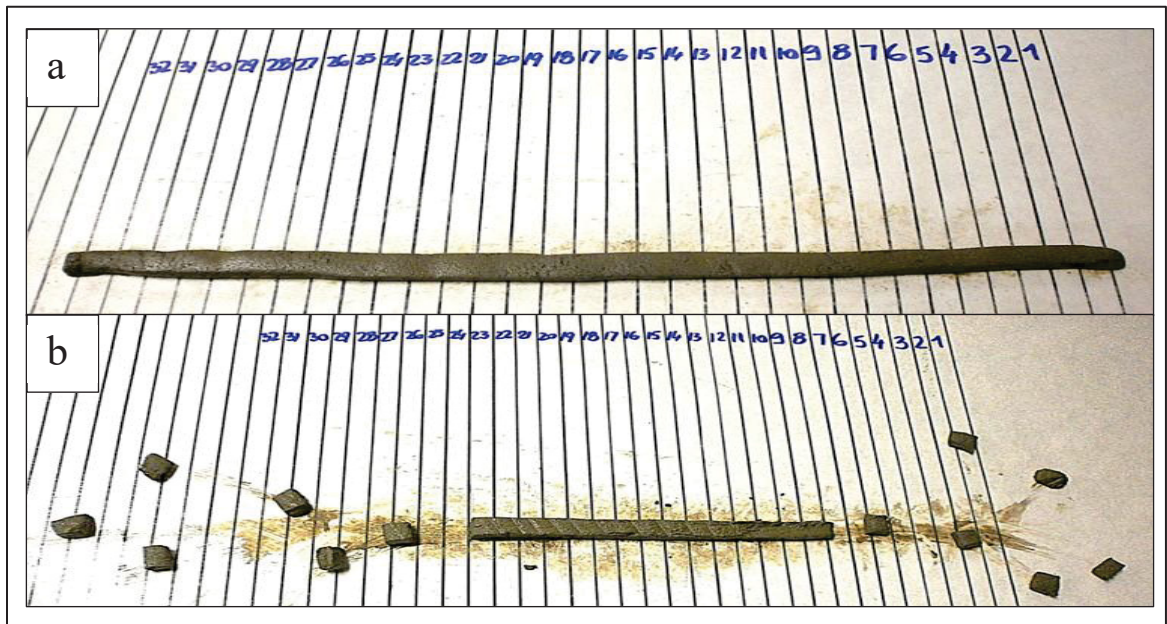


Figure 5.7 Fifth stage of probabilistic sampling (MPS-V): (a) 1D pile, (b) delineated and extracted increments

The moist MPS-IV subsample was then laid perpendicular to the lined pattern in a 1D pile 32 cm in length, 2 cm in width and 1.5 cm in height (Fig. 5.7a). From this pile, 32 increments were delineated and extracted (Fig. 5.7a). was previously described. These increments were then randomly composited into 8 subsamples of about 5 g. Two randomly selected subsamples

were combined for the next sampling stage. Three others were randomly selected for the quantification of E (MPS-V), m (MPS-V), s^2 (MPS-V), and r^2 (MPS-V).

In the sixth sampling stage (MPS-VI), the MPS-V subsample was worked into a 1D longitudinal pile 20 cm in length, 1 cm in both width and height, and perpendicular to the line pattern of the sampling surface (Fig. 5.8a). Twenty increments were delineated and extracted from this pile as previously described (Fig. 5.8b).

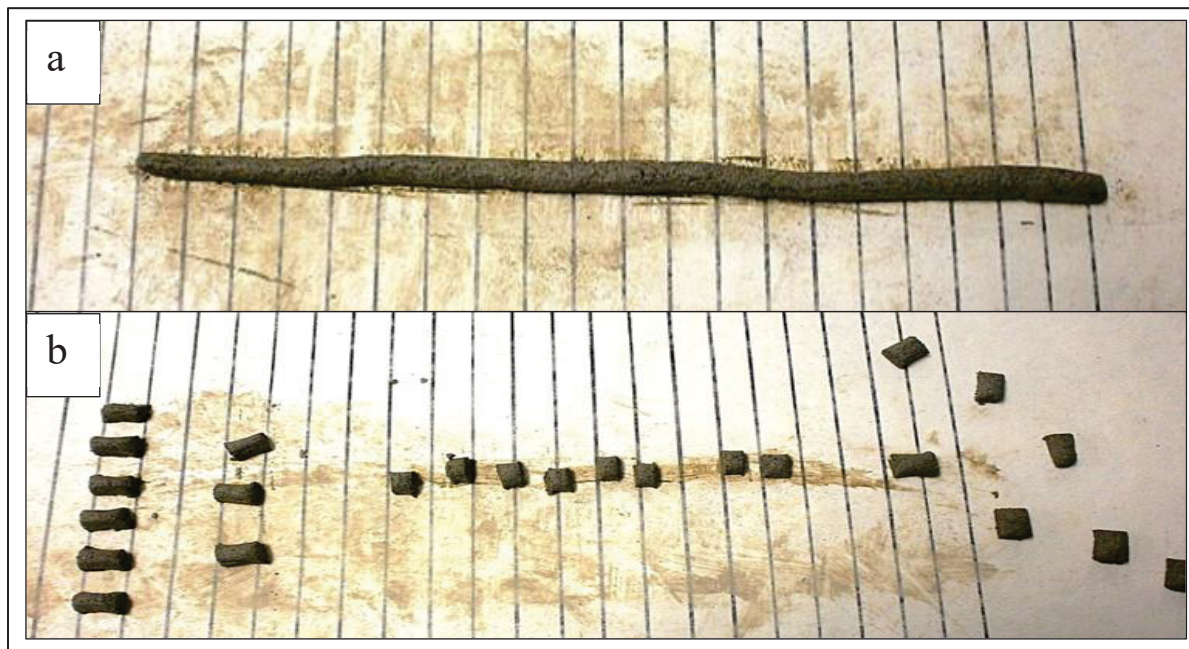


Figure 5.8 Sixth stage of probabilistic sampling (MPS-VI): (a) 1D pile
(b) delineated and extracted increments

Four increments were divided in two fractions and eight analytical subsamples composed of two and a half increments were obtained. After drying, the microspheres were washed, dried and quantified in three subsamples. E (MPS-VI); m (MPS-VI), s^2 (MPS-VI) r^2 (MPS-VI) were calculated.

5.4.2 Grab sampling (GS)

For grab sampling, a conical pile of approximately 25 kg was formed from the half of the lot remaining after MPS-I. Four 597-g samples average were taken from the conical pile by the combination of three increments. The increments were grabbed from the surface of the pile with a flat aluminum 450-mL trowel. The samples were dried at 110°C for 48 hours and lightly disaggregated with a wooden pestle. Then each sample was sieved as described for PS to recover the steel microspheres and quantify E (GS-I), m (GS-I), s^2 (GS-I), and r^2 (GS-I).

The microspheres were reintroduced in each GS-I samples, which were then sieved at 2 mm to remove the coarse particles, as required in many environmental sampling guidelines (US EPA, 1996 ; CCME, 2016a ; MELCCFP, 2020 ; OMECPP, 2021). The water content of each GS-I subsample was readjusted at 5% (w/w), the moist sample was well mixed and three final analytical subsamples of approximately 1 g were then grabbed from the surface of the sieved moist material using a small plastic spatula. The 1.4-mm steel microspheres were recovered from these analytical samples as previously described quantifying E (GS-II), m (GS-II), s^2 (GS-II) and r^2 (GS-II).

5.4.3 Chemical analyte

For the MC lots, sampling procedures were similar to those used for the MP lots except for the need to mineralize the samples, a destructive process, in order to quantify the concentration of Cu in each sample and at every stage of the sampling procedures. This led to less measurements of the analyte content since mineralized samples were removed from the sampling process.

The mineralization of samples was performed according to CEAEQ method MA. 200 – Met. 1.2 (MELCCFP, 2020) which requires the digestion of 1 g of soil with 10 ml of 20% (v/v) HCl (hydrochloric acid) and 4 ml of 50% (v/v) HNO₃ (nitric acid) at 90° C, for 30 minutes in a digestion block (Varian). The mineralized samples were filtered at 1µm and the aliquots were analyzed by inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES, Vista MPX). Equation (1) was used to calculate Cu concentration.

$$D = \frac{(A - T) \times B}{C} \times F \quad (5.5)$$

where:

- D: concentration of Cu in the sample (mg/kg)
- A: concentration of Cu in the metered solution (mg/l)
- T: concentration of Cu in the matrix of crushed stone and clay (mg/l)
- B: final volume of the sample (ml)
- C: dry weight of the sample (g)
- F: dilution factor (if necessary).

5.5 Data analysis

At each sampling stage and for each sampling scenario, sampling error, bias, relative variances and representativeness were determined. Descriptive and inferential statistics were performed using both STATGRAPHICS Centurion Version 18 and Minitab 17.

Since the chemical analysis to determine the Cu concentration is destructive and the PS II and GS I samples formed the basis for subsequent sampling, the concentrations for these steps were calculated as averages of the concentrations of steps PS III and GS II.

Statistical analysis of the experimental results was performed to determine if there were significant differences in the aforementioned parameters between the following experimental treatments:

The comparison for PS and GS between dry and wet soil (Table 5.1) was performed based on analytical samples and with data from the Sona et Dubé, (2021) study for dry soil.

The Mann-Whitney (M-W) test was used to compare medians E datasets. All statistical tests were performed at 95% confidence.

Tableau 5.1 Comparisons for statistical analysis

Comparison	Difference examined
MPP vs MPG MPC vs MGC MPP+ vs MGP+ MPP- vs MGP- MPC+ vs MGC+ MPC- vs MGC-	PS vs GS
MPC vs MPP	P vs C
MGC vs MGP	
MPP+ vs MPP-	P+ vs P-
MGP+ vs MGP-	
MPC+ vs MPC-	C+ vs C-
MGC+ vs MGC-	
DPP+ vs MPP+	D vs H
DPP- vs MPP-	
DGP+ vs MGP+	
DGP- vs MGP-	
DPC+ vs MPC+	
DPC- vs MPC-	
DGC+ vs MGC+	
DGC- vs MGC-	
DPP vs MPP	
DPC vs MPC	
DGP vs MGP	
DGC vs MGC	

5.6 Results

5.6.1 Sampling of moist lots

5.6.1.1 Analyte content and relative error

For PS, 71 samples were analyzed for each of the P+ and P- lots and 55 samples, for C+ and C-. For GS, 16 samples were analyzed for each P+, P-, C+, and C- lots. Figure 5.9 presents the distributions of measured analyte concentrations for all experimental factors. Figure 5.10 presents the distributions of the relative sampling error, E, for all experimental factors. Using E facilitates the analysis of the effect of the analyte concentration on sampling variability and bias, because it normalises the measured concentrations which are largely different, by design, between both analytes. Note that for the chemical analyte, the analytical error is included in E. However, it was estimated as being negligible from repeated measurements on individual samples.

For the physical analyte (steel microspheres), Figures 5.9 and 5.10 show that the dispersion of measured concentrations and E for GS is much larger than that for PS. SD and RSD values highlight this disparity. Measured concentrations for GS range from 0 to more than 50 000 mg/kg for MGP- and from 76 000 mg/kg to more than 385 000 mg/kg for MGP+, while the measured concentrations for PS are much closer to the real concentrations. Similar observations can be made from the distributions of E.

For the chemical analyte (copper), the dispersion of concentration measurements and E are similar for both sampling techniques unrelatedly of the analyte concentration.

However, for both analytes, and irrespective of their concentration, the mean concentration for PS is close to the real concentration, while the mean concentration for GS is 3 to 4 times larger than the real concentration. These correspond to average relative biases of 13% for PS and 152% for GS.

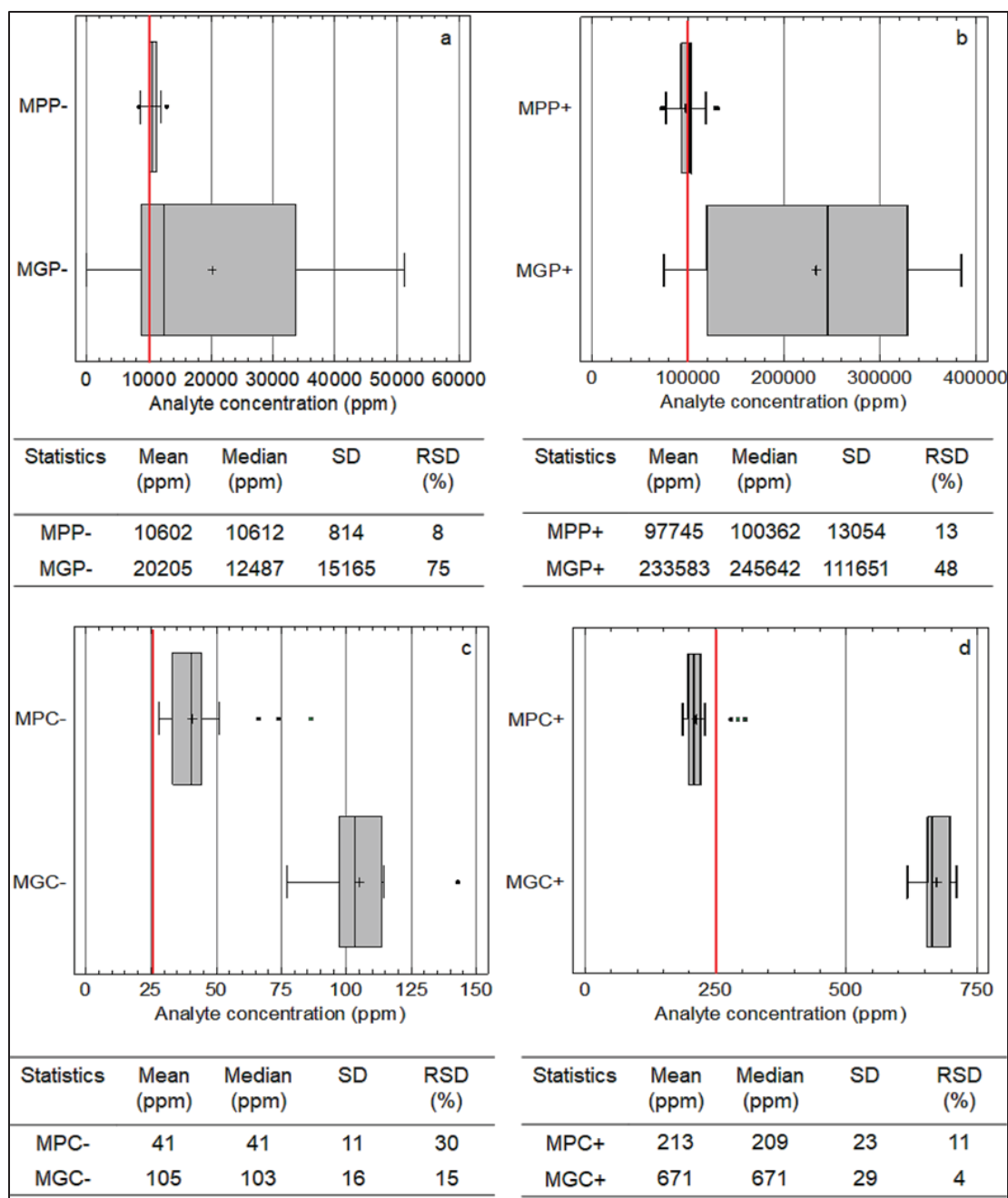


Figure 5.9 Boxplots of analyte concentration according to sampling procedure (P vs G) and type of analyte (P vs C). The mean concentration is represented by the cross symbol inside the interquartile box. (a)-(b): Physical analyte at 10 000 mg/kg and 100 000 mg/kg, and (c)-(d) Chemical analyte (copper) at 25.4 mg/kg and 254 mg/kg

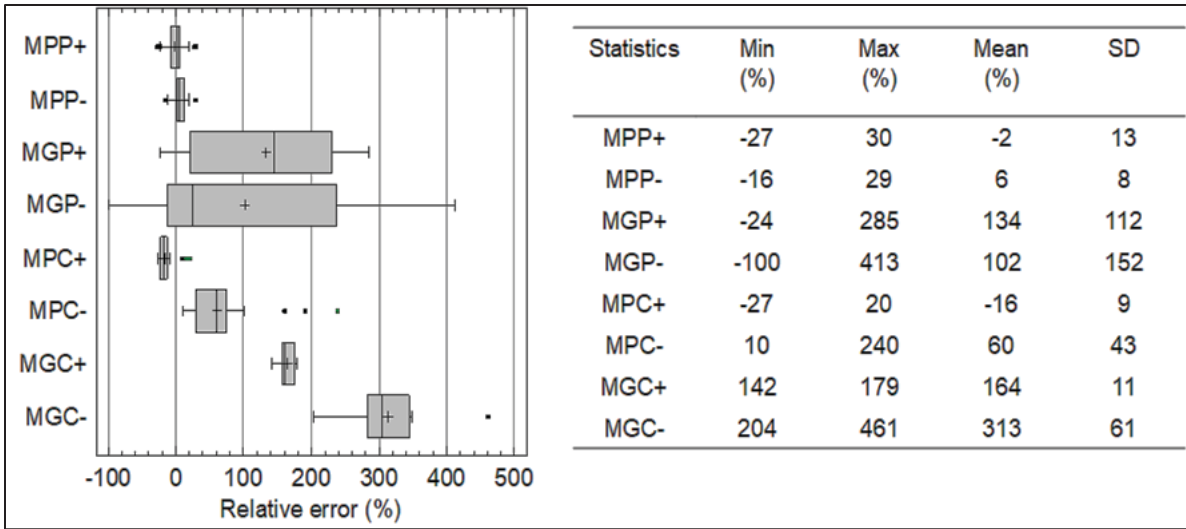


Figure 5.10 Boxplots of relative sampling error (E) for each experimental treatment. The mean relative error (bias) is represented by the cross symbol inside the interquartile box.

Analyte concentration also influenced variability and bias, but mostly for the chemical analyte as shown in Figure 5.9c and 5.9d. Thus, a smaller chemical analyte concentration led to larger SD values (Fig. 5.10) as well as a larger relative bias (mean E), irrespective of the sampling technique.

Finally, the type of analyte did not have an overall clear effect as it interacted with sampling technique. For instance, for GS, the physical analyte led to a larger variability, but to smaller biases than for the chemical analyte. For PS, the physical analyte corresponded to smaller variability and smaller relative bias.

The above observations on relative bias were supported by the M-W test results shown in Table 5.2. Globally, GS led to a statistically significant and much larger median E than PS. The type of analyte did not have a statistically significant effect for PS, but the chemical analyte led to a statistically significant larger median E for GS. A smaller analyte concentration led to a statistically significant larger median E, except for GS on the lots containing the physical analyte, for which variability was too large for the M-W test to discriminate between treatment medians.

Tableau 5.2 Mann - Whitney (M-W) test for equality of median

Comparisons	Median E (%)	p-value
Probabilistic vs grab sampling		
MPP vs MGP	2.835 vs 124.3	0.001
MPC vs MGC	11.85 vs 191.7	0.000
Chemical vs physical analyte		
MPC vs MPP	11.85 vs 2.835	0.153
MGC vs MGP	191.7 vs 124.3	0.000
High vs. low analyte concentration		
MPP+ vs MPP-	0.362 vs 6.120	0.000
MPC+ vs MPC-	-17.98 vs 59.41	0.000
MGP+ vs MGP-	145.6 vs 24.87	0.559
MGC+ vs MGC-	160.5 vs 304.9	0.000

5.6.2 Degree of representativeness and its components

Relative bias, $m(E)$, i.e. the mean relative error of sampling, is presented in table 5.3 for each experimental factor and each sampling stage. Relative bias for PS I were calculated with respect to the real concentration, while relative bias for each of the following sampling stages was calculated with respect to the previous sampling stage. Total bias relative to the real concentration is thus the sum of all relative biases.

The relative sampling variance, $s^2(E)$, and relative sampling standard deviation, $RSD(E)$, are presented in Tables 5.4 and 5.5 for each stage of PS and GS. Ratios of relative sampling variance are also presented for each sampling stage. PS I was compared to GS I as both correspond to the first stage of sampling. All subsequent PS sampling stages were compared to GS II to determine how much variability each PS stage introduced with respect to the second and last GS stage.

Tableau 5.3 Relative bias for each sampling stage

Sampling stage	m (E) (%)	
	P+	P-
PS I	-1.3	6.5
PS II	0.6	2.1
PS III	-3.0	0.1
PS IV	-2.4	-5.6
PS V	5.2	3.8
PS VI	2.4	-2.1
PS total	1.5	4.7
GS I	-16.5	-1.1
GS II	183.6	136.4
GS total	167.1	135.3
Sampling stage	m (E) (%)	
	C+	C-
PS I	14.8	196.8
PS II	-28.8*	-50.4*
PS III		
PS IV	0.3	4.8
PS V	-1.6	2.2
PS VI	2.4	-2.0
PS total	-12.9	151.4
GS I	156.5*	313*
GS II		
GS total	156.5	313*

The degree of representativeness was calculated with Eq. (5.1) and is shown in Fig. 5.11 with its components, $m(E)^2$ and $s^2(E)$. Fig. 5.12 shows corresponding biases and relative standard deviations (RSD)

Tableau 5.4 Relative variance (s^2), relative standard deviation (RSD) and ratios of s^2 for sampling lots containing the physical analyte

Sampling stage	s^2 [RSD(%)]	
	P+	P-
PS I	3.9×10^{-3} [6]	3.1×10^{-3} [6]
PS II	1.0×10^{-2} [10]	1.1×10^{-3} [3]
PS III	3.1×10^{-4} [2]	5.4×10^{-4} [2]
PS IV	6.6×10^{-4} [3]	2.3×10^{-3} [5]
PS V	1.8×10^{-3} [4]	1.4×10^{-2} [12]
PS VI	8.4×10^{-3} [9]	5.5×10^{-3} [7]
PS total	2.5×10^{-2} [16]	2.7×10^{-2} [16]
GS I	7.0×10^{-3} [8]	1.5×10^{-3} [4]
GS II	9.0×10^{-2} [30]	3.9×10^{-1} [63]
GS total	9.7×10^{-2} [31]	3.9×10^{-1} [63]
$s^2(\text{PS I})/s^2(\text{GS I})$	5.6×10^{-1}	2.1
$s^2(\text{PS II})/s^2(\text{GS II})$	1.1×10^{-1}	2.9×10^{-3}
$s^2(\text{PS III})/s^2(\text{GS II})$	3.5×10^{-3}	1.4×10^{-3}
$s^2(\text{PS IV})/s^2(\text{GS II})$	7.4×10^{-3}	5.9×10^{-3}
$s^2(\text{PS V})/s^2(\text{GS II})$	2.0×10^{-2}	3.6×10^{-2}
$s^2(\text{PS VI})/s^2(\text{GS II})$	9.3×10^{-2}	1.4×10^{-2}
$s^2(\text{PS total})/s^2(\text{GS total})$	2.6×10^{-1}	6.8×10^{-2}

Results presented in Tables 5.3 to 5.5, as well as Figs 5.9 and 5.10 show that PS improved the degree of sampling representativeness by more than one order of magnitude, irrespective of the type of analyte and its concentration. This was caused by PS being significantly less biased than GS. In fact, the large bias introduced by GS accounted for more than 80% of the degree of representativeness of that sampling technique.

Tableau 5.5 Relative variance (s^2), relative standard deviation (RSD) and ratios of s^2 for sampling lots containing the chemical analyte

Sampling stage	s^2 [RSD(%)]	
	C+	C-
PS I	2.1×10^{-3} [5]	1.8×10^{-2} [14]
PS II	4.3×10^{-3} [7]	5.2×10^{-2} [23]
PS III	3.6×10^{-4} [2]	8.0×10^{-3} [9]
PS IV	2.5×10^{-3} [5]	2.2×10^{-3} [5]
PS V	8.3×10^{-4} [3]	3.8×10^{-3} [6]
PS VI	4.3×10^{-4} [2]	1.1×10^{-3} [3]
PS total	1.0×10^{-2} [10]	8.5×10^{-2} [29]
GS I	1.2×10^{-3} [3]	4.2×10^{-3} [6]
GS II	1.3×10^{-3} [4]	2.4×10^{-2} [15]
GS total	2.5×10^{-3} [5]	2.8×10^{-2} [17]
$s^2(\text{PS I})/s^2(\text{GS I})$	1.8	4.4
$s^2(\text{PS II})/s^2(\text{GS II})$	3.2	2.2
$s^2(\text{PS III})/s^2(\text{GS II})$	2.7×10^{-1}	3.4×10^{-1}
$s^2(\text{PS IV})/s^2(\text{GS II})$	1.9	9.4×10^{-2}
$s^2(\text{PS V})/s^2(\text{GS II})$	6.3×10^{-1}	1.6×10^{-1}
$s^2(\text{PS VI})/s^2(\text{GS II})$	3.3×10^{-1}	4.7×10^{-2}
$s^2(\text{PS total})/s^2(\text{GS total})$	4.2	3.1

For the physical analyte, relative variance was much smaller for PS than for GS. However, for the chemical analyte, relative variance was globally larger for PS than for GS for both analyte concentrations. PS allowed for a much better control over sampling errors caused by the constitutional heterogeneity of the particulate matter using grinding and RSS. Nevertheless, relative variances for GS were smaller than the relative variances for PS in the first two sampling stages, albeit by less than an order of magnitude.

Tables 5.3 to 5.5 also allow for a more detailed analysis of relative bias and relative variance on a stage-by-stage basis. This shows that for PS on lots containing the physical analyte, there is no specific sampling stage responsible for a significantly larger relative bias or relative variance. However, the second sampling stage of GS generated most of the total relative bias and total relative variance. For the lots containing the chemical analyte, relative bias and relative variance were mostly generated in the first two stages of PS and the second stage of GS.

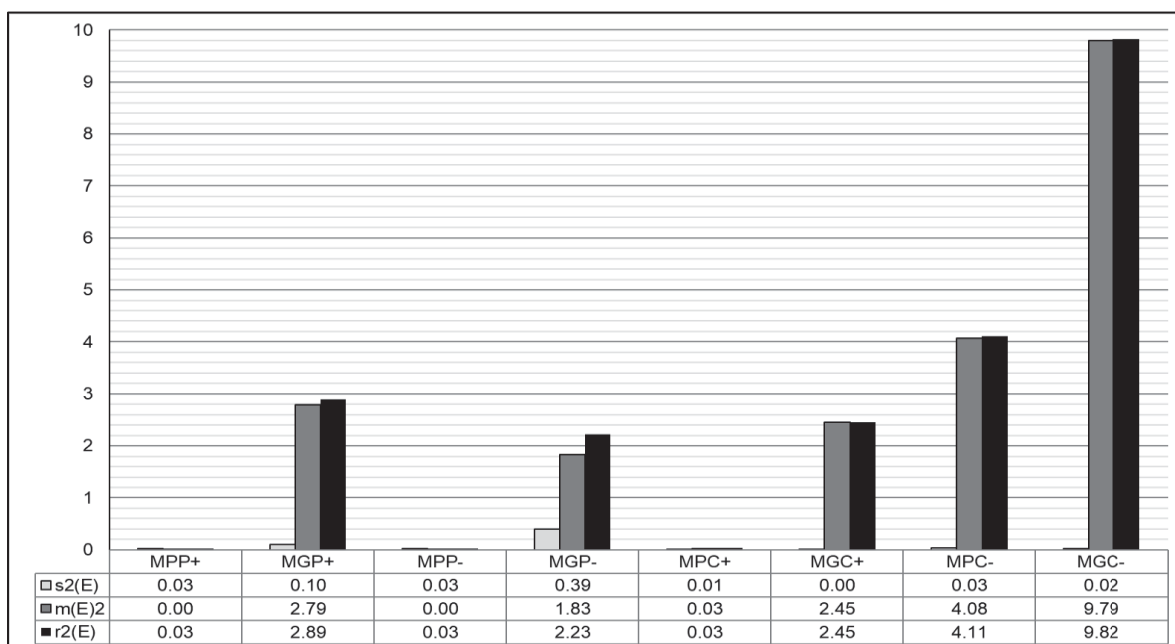


Figure 5.11 Degree of representativeness for each experimental treatment

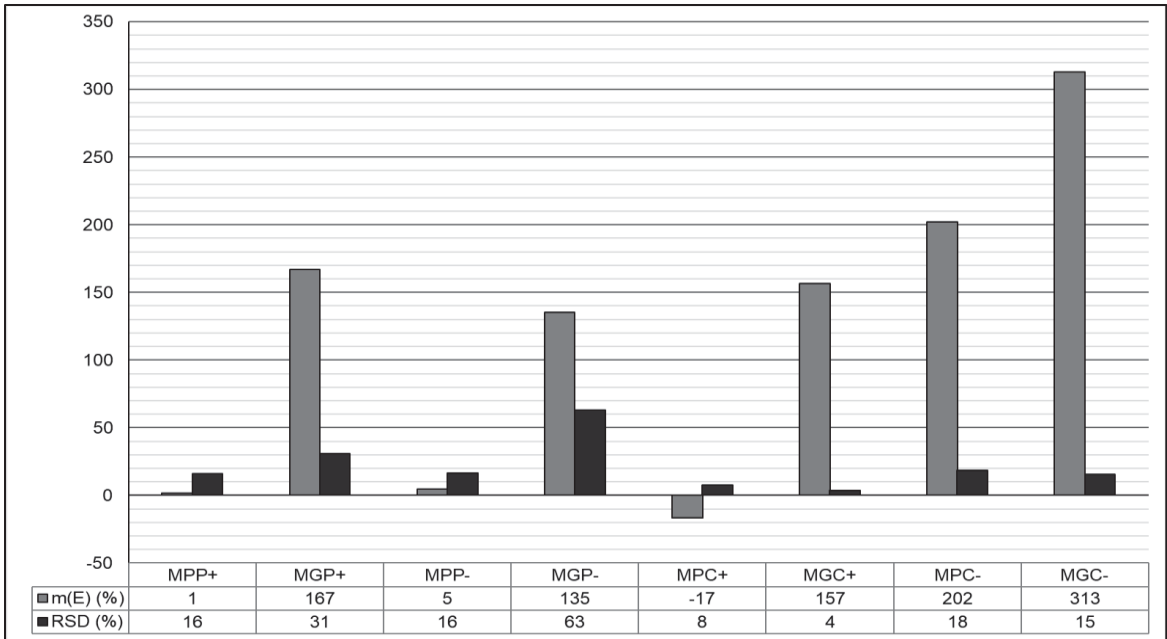


Figure 5.12 Relative bias and relative standard deviation for each experimental treatment

5.7 Sampling dry vs moist particulate matter

In this section, the results of sampling moist particulate matter, presented in section 4.1, are compared to results of sampling the same lots of particulate matter albeit in dry state. The latter results were reported in Sona et Dubé, (2021).

5.7.1 Analyte content and relative error

Figure 5.13 presents the distribution of the measured analyte concentrations and their corresponding descriptive statistics for the moist (M) and dry (D) lots according to each experimental factor. Figure 5.14 presents the distribution of the relative error associated with these concentration measurements.

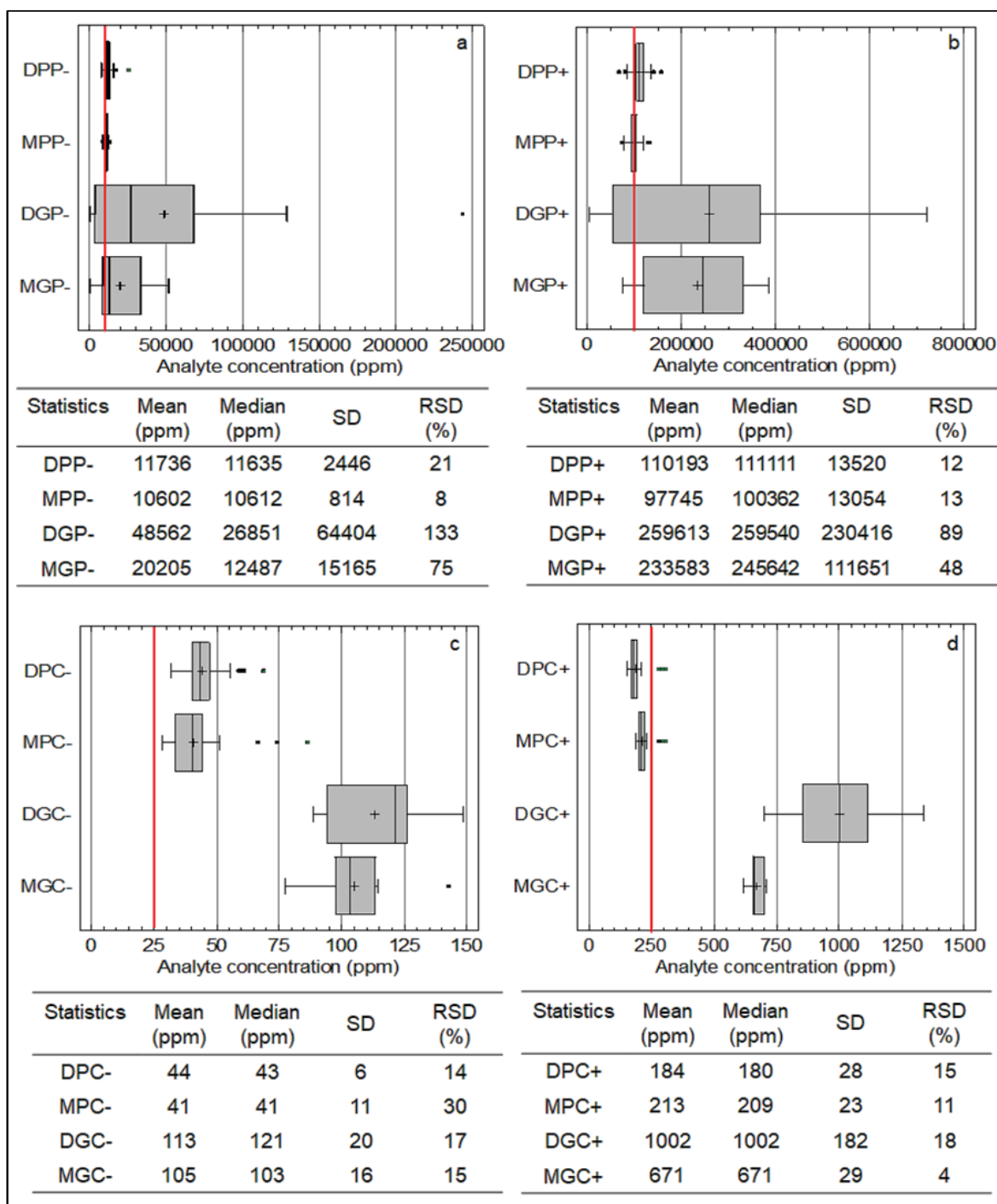


Figure 5.13 Distribution of physical (a) 10 000 ppm and (b) 100 000 ppm and chemical (c) 25 ppm and (d) 250 ppm) analyte concentration (mean, median, SD and RSD) according to the soil state, sampling method and concentration of analyte. The red line shows the initial concentration of the analytes in the lot

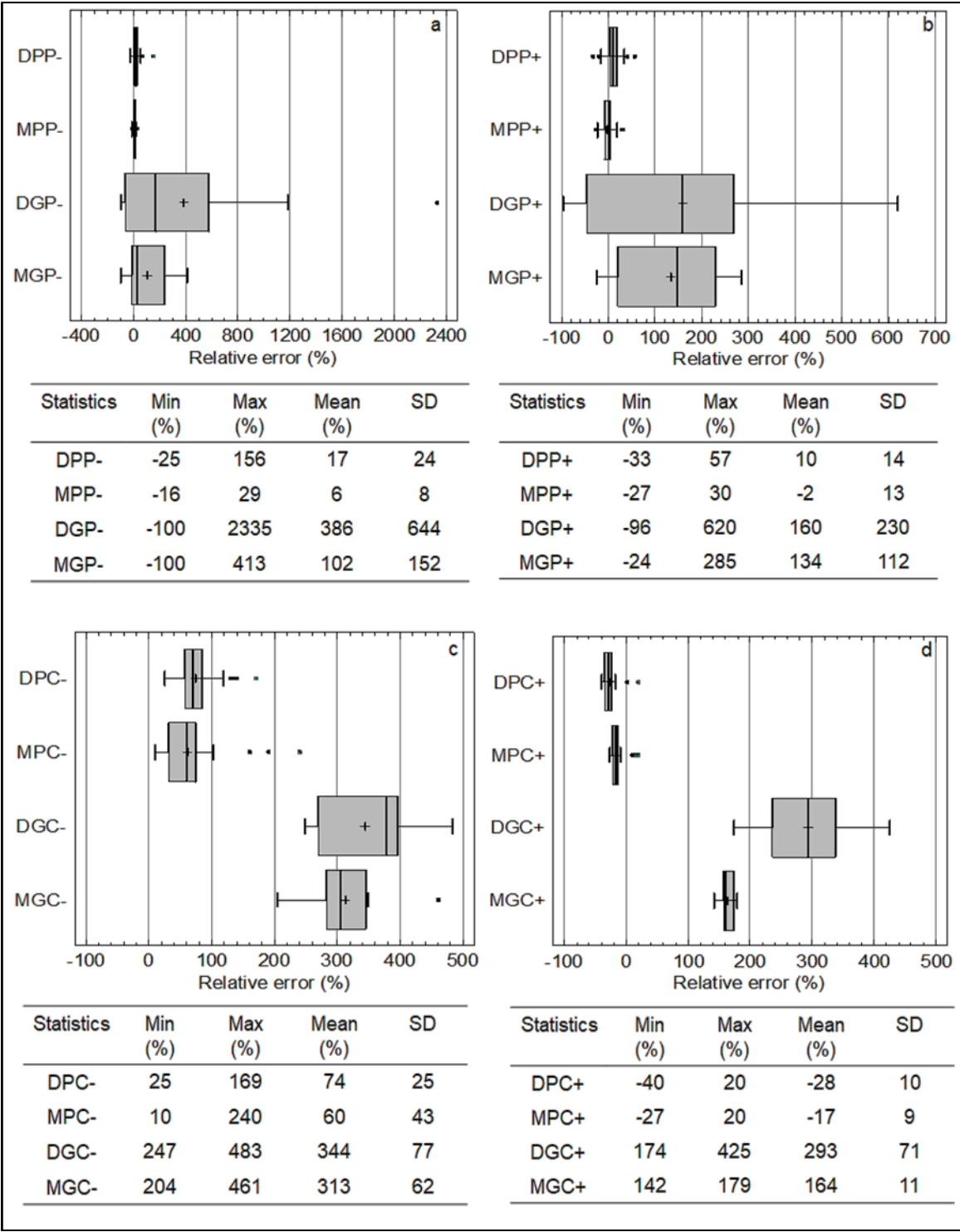


Figure 5.14 Relative error and standard deviation of physical analyte based on soil state and sampling method. Lot analyte concentration: (a) 10 000 ppm, (b) 100 000 ppm, (c) 25.4 ppm, (d) 254 ppm

The results show that for lots containing the physical analyte, sampling moist particulate matter generally decreased variability as well as relative bias (e.g. mean relative error in Figure 5.14a-b) for both sampling techniques and analyte concentrations. The size of these effects was variable, but it was the most pronounced for GS. Figure 1.14 shows a decrease in average SD values for *E* from 644% to 152% as well as a decrease in average relative bias from 386% to 102% when using GS on moist lots compared to dry lots. For PS on dry lots (Fig. 5.15a-b), average SD and average relative bias were already much smaller than for GS, but were nevertheless decreased further under moist soil sampling, i.e. SD values and relative bias decreased respectively from 20% to 12% and from 55% to 50%.

For the lots containing the chemical analyte (Fig. 5.14c-d), sampling moist particulate matter decreased variability for GS mainly, while decreasing relative bias for both sampling techniques albeit more appreciably for the larger analyte concentration.

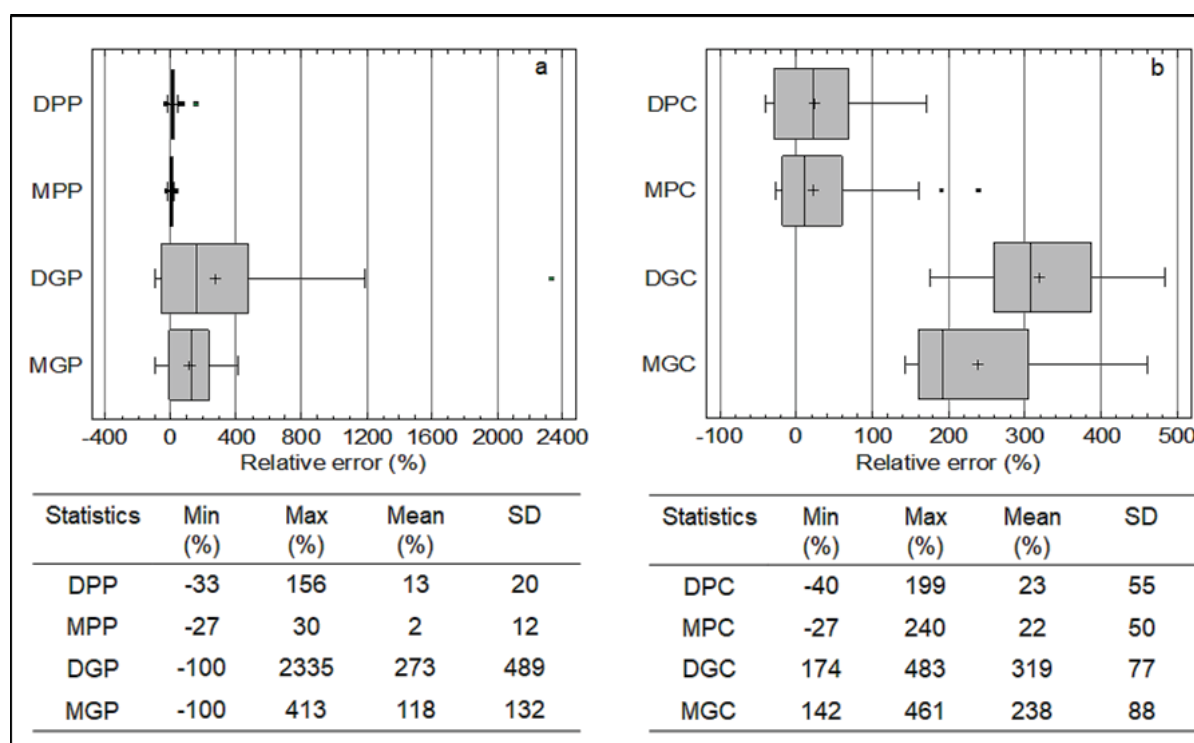


Figure 5.15 Global relative error and standard deviation of physical and chemical analyte based on soil state and sampling method. (a) Physical analyte, (b) Chemical analyte

5.7.2 Degree of representativeness of moist and dry sampling

Figures 5.16 and 5.17 present the degree of representativeness and its components. These results show that sampling moist particulate matter led to a smaller degree of representativeness than sampling dry particulate matter. The absolute decrease in the degree of representativeness was more pronounced for GS than for PS, the latter already having much smaller $r^2(E)$ values even for dry particulate matter. From both figures, it is also evident that relative bias dominated the degree of representativeness, especially for GS, for both states of particulate matter (dry or moist). Moisture decreased the relative sampling variance for GS to values in the same order of magnitude to those for PS, but GS of moist particulate matter still suffered from significant structural bias compared to PS.

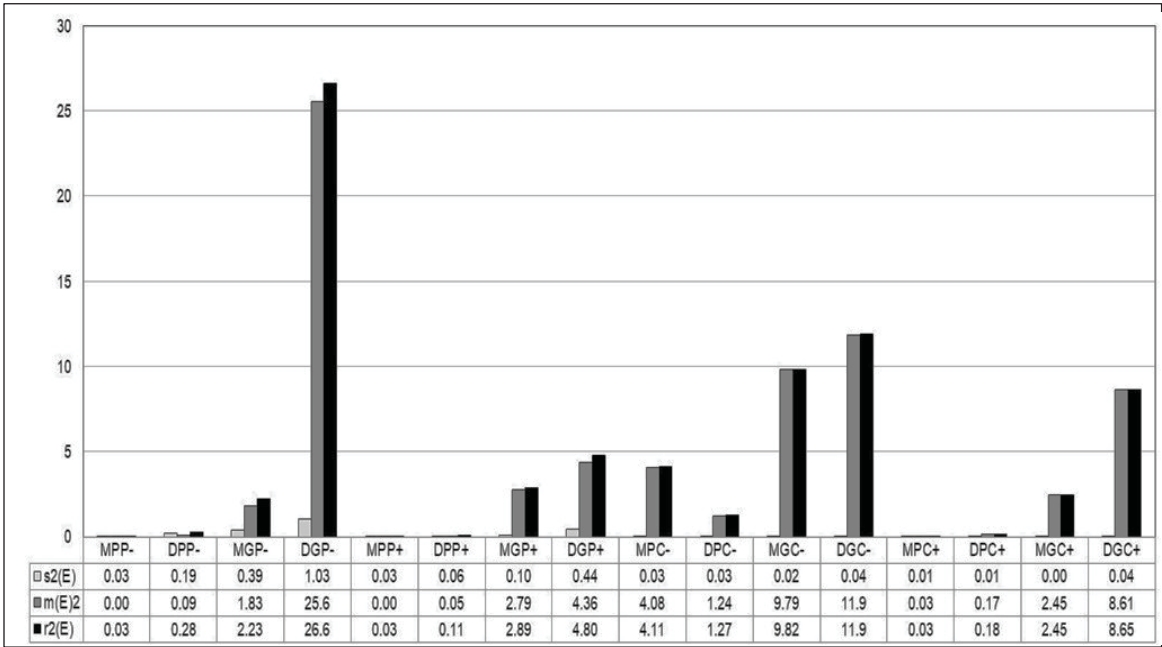


Figure 5.16 Degree of representativeness $r^2(E)$, relative variance $s^2(E)$ and bias squared $m^2(E)$ for DRY (D) and Moist (M) sampling according to analyte concentration and sampling method

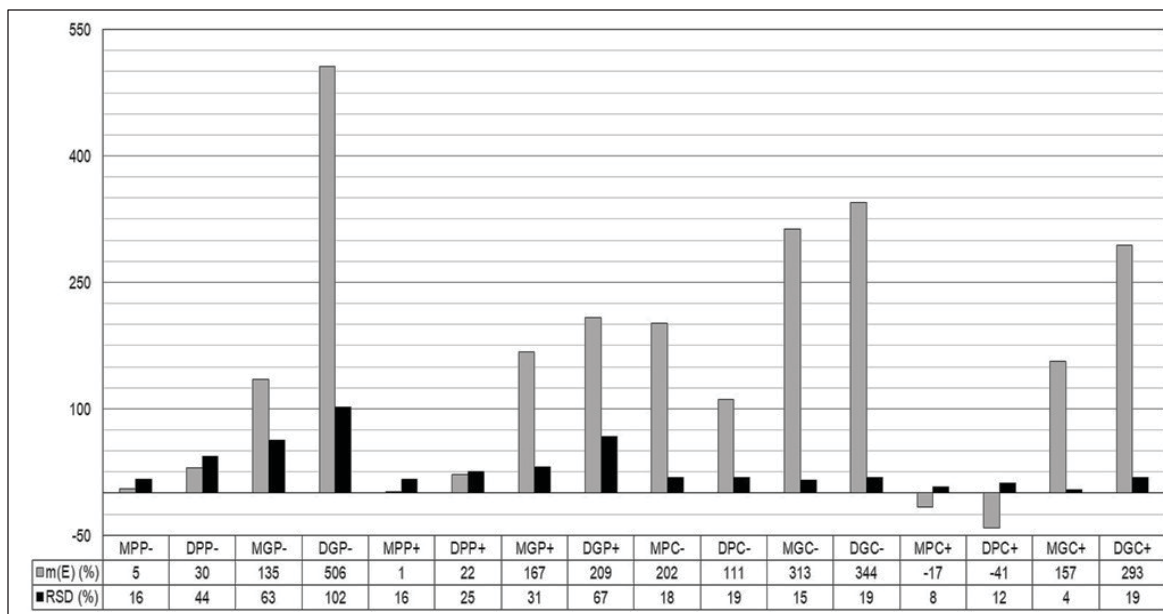


Figure 5.17 Relative bias $m(E)$ and relative standard deviation RSD of physical and chemical analyte for DRY and Moist sampling according to analyte concentration and sampling method

5.8 Discussion

The Theory of sampling divides sampling errors into two categories, namely correct and incorrect sampling errors. The former stems from heterogeneity in the composition and the distribution of particles in a lot of particulate matter. The latter results from incorrectly designed sampling equipment and practices. The reader is referred to aforementioned TOS literature for more details on sampling errors

Sona et Dubé, (2021) discussed the influence of sampling errors when sampling lots of dry particulate matter having the same composition as those sampled herein in a moist state. Similar observations on the influence of sampling errors due to compositional heterogeneity can be made for the latter. Sona et Dubé, (2021) explain that despite the small clay fraction added to the lots of particulate matter containing the chemical analyte, the initial particle size distribution (PSD) of the different lots could be assumed as having a similar effect on PS or GS. However, modifications to the PSD can occur during sampling and influence sampling

results. In PS, comminution, between stages II and III as well as between IV and V, decreased particle size significantly, thereby theoretically reducing the effect of the PSD on sampling variance. For GS, sieving before the second sampling stage also reduced the effect of the PSD on sampling variance, but contrary to comminution, which generated finer particles from coarser fractions, it did so by altering the composition of the soil by removing the coarsest fractions. In TOS, such alterations are defined as incorrect sampling errors and a source of sampling bias, as evidenced by the results.

Sona et Dubé, (2021) also state that the main difference in compositional heterogeneity between the lots of particulate matter was the nature of the analytes, i.e. physical or chemical, and their concentrations. According to TOS (e.g Pitard, 1993 ; Pitard, 2019 ; Sona et Dubé, 2021 ; Dubé et Esbensen, 2022) sampling variance caused by constitutional heterogeneity is directly proportional to particle density. Therefore, with a larger density difference with respect to crushed stone and clay particles, the physical analyte (i.e. steel microspheres) should have had a larger contribution to the sampling variance than the chemical analyte, through larger contributions to the constitutional and distributional heterogeneities. The latter is particularly influenced by segregation in the lot between particles exhibiting large density differences.

However, these constitutional factors do not explain the difference in the degree of representativeness between the results of dry and moist soil sampling since the composition of the lots of particulate matter which were used in this study and in Sona et Dubé, (2021) was identical. Therefore, since the characteristics of the lots were identical, factors of discrepancy between dry and moist soil sampling which remain were due to differences in the sampling protocols as well as the presence of moisture in the M lots.

While the grab sampling protocol was identical between dry and moist sampling, the probabilistic sampling protocol was modified for moist soil sampling. The phases of the protocol relying on rotary sectorial splitting (RSS) for mass reduction were changed to 1D incremental sampling because moist soil cannot be divided by RSS due to its stickiness. Shoveling methods, like 1D incremental sampling, are known to be less representative than sectorial splitting (Petersen, Minkinen et Esbensen, 2005). Nevertheless, moist soil sampling led to a general decrease in the degree of representativeness compared to dry sampling,

implying that the presence of moisture had a more significant effect on the degree of representativeness than the modifications to the sampling protocol.

Moisture in an unsaturated soil will be held inside the soil pores against gravity by capillary forces and thus at a pressure below atmospheric pressure or matric suction. This will cause an apparent cohesion, even between particles of cohesionless soil, and generate particle aggregation. Aggregation is a process by which particles clump together often creating grouping of smaller particles around larger ones. If a cohesive fraction is present in the soil, as in the case of the lot containing the chemical analyte, aggregation will also be caused by cohesive forces. Moisture, through particle aggregation had a significant effect in decreasing sampling variance with respecting to sampling dry soil.

Therefore, moisture would not modify the constitutional heterogeneity of a soil lot, as it is based on the differences in the composition of each particle in the lot, but it could modify its distributional heterogeneity, through particle aggregation, by changing how particles are affected by segregation caused by the interplay between gravity and particle density, size, and shape. In TOS terms, the contribution to relative sampling variance caused by distributional heterogeneity is described as the combination of a grouping factor and a segregation factor. The grouping factor essentially refers to the number for particles in the lot divided by the number of per increments (groups of particles) making up a sample. Therefore, a large number of small increments will decrease the grouping factor. The segregation factor is not explicitly defined but varies between 0 and 1, 0 corresponding to minimum unstable state of natural distribution heterogeneity inside the lot and 1, to a perfectly segregated lot.

Therefore, large grouping or segregation factors will lead to larger relative sampling variances. These principles can be applied to the results presented herein, to formulate hypotheses on the influence of moisture on distributional heterogeneity in the M lots with respect to the D lots. It can be assumed that the grouping factor was the same for GS on both D and M lots. For PS, however, the grouping factor would have been small for the D lots due to mass reduction with RSS and would have been larger for the M lots due to mass reduction with 1D incremental sampling. Nevertheless, relative sampling variance decreased for PS on the M lots, indicating

that moisture, in fact, may have had a more significant effect on relative sampling variance by mainly decreasing the segregation factor.

The reduction of segregation caused by particle aggregation could also be responsible for the decrease in sampling bias for GS and PS on the M lots.

5.9 Conclusion

The purpose of this study was to document the influence of soil moisture on sampling soil for analysis.

The influence of moisture was studied with respect to two sampling methods: a grab sampling protocol and a sampling protocol devised using TOS. Soil lots were prepared with two different analytes: a completely liberated physical analyte, i.e. steel microspheres, and a chemical analyte, i.e. particle coating of copper sulfate, at two concentrations each.

The lots were sampled and sampling bias, relative sampling variance and the degree of representativeness were determined and compared to the same parameters measured on dry lots having the same composition as the moist lots.

Results indicated that sampling moist soil leads to a decrease in sampling bias, relative sampling variance and the degree of representativeness with respect to sampling dry soil. This is true for GS and PS. However, GS still exhibits much poorer representativeness than PS due to its structural deficiencies in controlling and eliminating sampling errors. Therefore, sampling moist soil should never be used to warrant the use of grab sampling.

Soil moisture influences the distributional heterogeneity of a lot, i.e. the spatial distribution of particles in a lot, rather than its constitutional heterogeneity, i.e. the diversity in the composition of its constitutive particles. By inducing aggregation, soil moisture will decrease distributional heterogeneity mostly by decreasing particle segregation caused by gravity, thus decreasing particle regionalization inside the lot. Lots composed of particles having a wide range of particle sizes and large density contrasts will therefore exhibit more segregation and in turn will benefit more significantly from being sampled in a moist state.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) for its financial support, through the Discovery Grant to Professor Dubé (RGPIN 249734-13) as well as the Canada Research Chair program (CRSNG 950-218003).

CHAPITRE 6

ESTIMATION DE LA VARIANCE RELATIVE DE L'ERREUR FONDAMENTALE D'ÉCHANTILLONNAGE $s^2(EFE)$ POUR LES SOLS CONTAMINÉS

6.1 Introduction

L'estimation de la variance relative de l'erreur fondamentale d'échantillonnage, $s^2(EFE)$, constitue un enjeu central de la TEMM. Cette grandeur correspond, sur le plan conceptuel, à la composante minimale, irréductible et incompressible de la variance d'échantillonnage attribuable à l'hétérogénéité de constitution du lot, à la condition expresse que l'échantillonnage soit probabiliste et que les erreurs incorrectes d'échantillonnage aient été évitées. Dans le cas des sols contaminés, cette question présente une importance particulière, car la distribution du contaminant entre les fractions granulométriques, de même que sa possible association à des mécanismes de revêtement, d'adsorption, de précipitation ou de complexation, confère au matériau une structure hétérogène dont la représentation dépasse largement le cadre des modèles développés initialement pour des systèmes minéraux simples.

Dans cette perspective, le présent chapitre s'intéresse à l'estimation de $s^2(EFE)$ à partir de données granulochimiques obtenues sur des lots de sols contaminés échantillonnés de manière probabiliste. L'objectif n'est pas seulement de calculer une variance théorique, mais de mettre à l'épreuve, sur une base expérimentale, la pertinence des modèles actuellement disponibles pour décrire l'hétérogénéité de constitution réelle de ces matériaux. Cette démarche s'inscrit directement dans la continuité des travaux ayant montré les limites de l'équation classique de Gy pour les sols contaminés Boudreault *et al.* (2012), ainsi que dans le prolongement de l'approche proposée par Dubé et Esbensen (2022), fondée sur la distribution de l'analyte entre classes granulométriques. Le présent chapitre vise ainsi à relier la théorie, la mesure expérimentale et l'interprétation de l'hétérogénéité dans un cadre cohérent avec les exigences de la TEMM.

Dans les articles 2 et 3 de cette thèse, il a été mentionné que, lors de la première étape d'échantillonnage, pour chaque lot, dix-huit incréments avaient été extraits d'une pile allongée

selon un protocole probabiliste. Parmi ces incréments, quinze de chaque lot ont été utilisés pour les essais réalisés sur le sol sec et, respectivement, sur le sol humide, tandis que les trois autres ont été réservés aux analyses granulochimiques. Il importe de préciser que, dans le cadre du présent chapitre, le lien avec les articles 2 et 3 est exclusivement méthodologique et concerne uniquement le mode de prélèvement probabiliste des échantillons. Les résultats analytiques, statistiques ou comparatifs présentés dans ces articles ne sont pas désignés dans les calculs développés ici. L'analyse proposée repose uniquement sur les données granulochimiques produites dans le cadre du présent travail.

Il convient également d'établir, de manière explicite, le périmètre méthodologique de cette analyse. Bien qu'une méthode de grappillage ait aussi été considérée dans les travaux antérieurs, celle-ci ne correspond pas à un échantillonnage probabiliste au sens de la TEMM. Elle constitue, au contraire, une technique structurellement incorrecte, dans la mesure où elle ne garantit pas à l'ensemble des particules du lot une probabilité de sélection compatible avec la définition même de l'erreur fondamentale d'échantillonnage. Par conséquent, les résultats qu'elle produit ne sont pas admissibles pour le calcul de $s^2(EFE)$. Pour cette raison, la méthode par grappillage ne fait pas l'objet de l'analyse présentée dans ce chapitre, lequel porte exclusivement sur les lots échantillonnés par méthode probabiliste, soit en condition sèche (PSD) et en condition humide (PSM).

Cette délimitation est essentielle, car elle garantit que l'estimation de $s^2(EFE)$ s'inscrit dans un cadre conceptuel rigoureusement compatible avec la TEMM. Elle permet également de distinguer clairement l'objectif du présent chapitre de ceux poursuivis dans les chapitres précédents : il ne s'agit plus ici de comparer des procédures d'échantillonnage dans leur ensemble, mais d'estimer, à partir d'un protocole probabiliste validé, la composante minimale de variance associée à l'hétérogénéité de constitution du matériau.

Dans la TEMM, EFE est considérée irréductible, dans la mesure où elle découle directement de l'hétérogénéité de constitution du matériau, c'est-à-dire de la répartition inégale de l'analyte entre les particules du lot. Ainsi, même dans des conditions idéales où les erreurs incorrectes d'échantillonnage auraient été éliminées, une part résiduelle de variance demeure inévitable

du seul fait que toutes les particules ne portent pas la même teneur en analyte. L'hétérogénéité de constitution est synthétisée, dans la formulation de Gy, par l'invariant d'hétérogénéité du lot, noté IH_L . Cette grandeur exprime la contribution globale des différences de concentration entre fragments à la variance minimale d'échantillonnage. L'équation simplifiée (éq.1.40) de $s^2(EFE)$ est présentée au premier chapitre ($s^2(EFE) = IH_L/M_s$) et cette relation montre que la variance minimale d'échantillonnage dépend directement de deux éléments : d'une part, l'hétérogénéité de constitution du lot, exprimée par IH_L , et, d'autre part, la masse du prélèvement probabiliste sur laquelle cette hétérogénéité s'exprime. La détermination de IH_L constitue donc l'étape centrale du raisonnement théorique.

Dans son expression pratique la plus connue, Gy a proposé de relier l'invariant d'hétérogénéité à un ensemble réduit de paramètres décrivant le matériau particulaire $IH_L = c l f g d^3$ (voir équation 1.8). Cette expression repose sur une représentation particulière de l'hétérogénéité de constitution, dans laquelle l'analyte est implicitement supposé porté par une phase particulaire distincte, assimilable à un constituant enrichi et libérable. Dans le cas des faibles teneurs, le facteur minéralogique c , est généralement approché par $c \approx \rho_M/a_L$ où ρ_M est la densité de la phase porteuse supposée de l'analyte et a_L la concentration moyenne du lot. Dans le présent travail, deux variantes ont été considérées pour illustrer l'effet du choix de la phase porteuse sur les calculs théoriques : une première fondée sur le cuivre métallique, notée $Gy(Cu)$, et une seconde fondée sur le sulfate de cuivre, notée $Gy(CuSO_4)$. Dans les deux cas, le facteur de libération a été pris égal à 1, conformément à une pratique fréquemment rencontrée dans les applications simplifiées de la formule de Gy (voir Gerlach et Nocerino (2003))

L'intérêt historique de cette formulation réside dans sa capacité à fournir une estimation a priori de IH_L , donc de $s^2(EFE)$, à partir d'un nombre limité de paramètres physiques. Toutefois, comme l'ont montré les travaux consacrés aux sols contaminés, dont ceux de Boudreault *et al.* (2012) et plus récemment de Dubé et Esbensen (2022), cette simplification devient problématique dès lors que la contamination n'est pas portée par une phase minérale distincte au sens strict. Dans ces matériaux, l'analyte peut en effet être réparti à la surface des particules, adsorbé sur certaines fractions fines, ou encore distribué de manière complexe entre différentes classes granulométriques. Dans de telles conditions, selon Dubé et Esbensen (2022)

l'équation classique de Gy tend à produire des estimations irréalistes de IH_L , par conséquent, de $s^2(EFE)$.

La principale limite du modèle de Gy, dans le cas des sols contaminés, réside dans le fait qu'il considère que l'hétérogénéité portée par l'analyte est principalement corrélée à une phase minérale enrichie ayant une masse volumique distincte de la gangue. Il s'agit d'une hypothèse fondamentale à l'obtention de l'équation (1.8), mais qui ne rend pas compte explicitement de la distribution d'un contaminant dans un sol contaminé où l'hétérogénéité portée par l'analyte est autant sinon davantage corrélée à sa distribution entre les classes granulométriques.

La validité de l'équation de Gy est également limitée par le caractère incertain de plusieurs paramètres lorsqu'elle est appliquée aux sols contaminés. Le facteur minéralogique c dépend d'une densité de phase analyte qui n'est pas toujours physiquement définissable de manière unique. Le facteur de libération l , souvent fixé arbitrairement à 1, ne repose pas nécessairement sur une réalité mesurée du matériau. Enfin, le facteur granulométrique g suppose une forme de distribution des tailles qui peut ne pas être adéquate pour un lot réel. Il en résulte un risque important de produire des valeurs de $s^2(EFE)$ surévaluées, parfois de plusieurs ordres de grandeur, comme cela a été mis en évidence dans les études portant sur les sols contaminés Boudreault *et al.* (2012), Dubé et Esbensen (2022).

L'approche proposée par Dubé et Esbensen (2022) repose sur une reformulation de l'invariant d'hétérogénéité adaptée aux matériaux pour lesquels l'analyte est corrélé premièrement à la fois à la taille et, ensuite, à la densité des particules. Dans la forme retenue ici, IH_L , correspond à l'équation (1.14) du chapitre 1.3, soit une version supposant une corrélation simple entre l'hétérogénéité portée par l'analyte et sa distribution granulométrique.

L'apport fondamental de cette équation réside dans le terme $(a_\alpha - a_L)^2 / a_L^2$ qui exprime directement la contribution de chaque fraction granulométrique à l'hétérogénéité globale du lot. Lorsque la concentration d'une fraction est proche de la concentration moyenne pondérée, sa contribution à IH_L demeure faible. À l'inverse, lorsqu'une fraction est fortement enrichie ou appauvrie en analyte par rapport à la moyenne, sa contribution devient importante.

Cette structure mathématique permet donc d'intégrer explicitement l'information granulochimique réelle du matériau, ce que ne permet pas l'équation classique de Gy.

Dans le cadre du présent travail, cette approche présente un intérêt méthodologique déterminant, puisqu'elle repose sur des paramètres mesurés expérimentalement plutôt que sur des facteurs minéralogiques et de libération supposés. Elle permet ainsi de relier directement la structure granulométrique du lot à son hétérogénéité de constitution, ce qui en fait une formulation particulièrement adaptée à l'étude des sols contaminés.

Le présent chapitre vise ainsi à exploiter cette information afin de comparer la capacité de l'équation classique de Gy et du modèle de Dubé et Esbensen (2022) à représenter l'hétérogénéité de constitution de sols contaminés, et à montrer en quoi les résultats obtenus contribuent à l'amélioration des pratiques d'échantillonnage probabiliste dans le contexte québécois.

6.2 Méthodologie

Après l'étape de prélèvement, tel qu'il a été spécifié aux chapitres 2 et 3, les échantillons humides ont été séchés à l'étuve à 110 °C pendant 48 heures, puis désagregés au moyen d'un pilon en bois. L'ensemble des échantillons a ensuite été soumis à un tamisage mécanique de 20 minutes à l'aide d'un Gilson Ro-Tap Sieve Shaker SS-8R, conformément à la norme ASTM (ASTM International, 2014b), de manière à produire neuf fractions granulométriques. Les classes ciblées étaient les suivantes : 50–14 mm, 14–10 mm, 10–5 mm, 5–2,5 mm, 2,5–1,25 mm, 1,25–0,63 mm, 0,63–0,16 mm, 0,16–0,08 mm et < 0,08 mm.

Après tamisage, chacune des fractions a été broyée jusqu'à un diamètre nominal de 0,08 mm au moyen d'un broyeur Fritsch Vibrating Disc Mill PULVERISETTE 9. Des réductions successives de masse ont ensuite été effectuées à l'aide d'un diviseur rotatif conçu au LG2-ÉTS, jusqu'à l'obtention d'un échantillon de 1 g. Pour chaque classe granulométrique, trois sous-échantillons ont été sélectionnés aléatoirement pour analyse.

L'ensemble des étapes réalisées après le fractionnement granulométrique visait à réduire autant que possible la variabilité d'échantillonnage subséquent, de manière à minimiser l'effet de l'hétérogénéité de constitution propre à chacune des fractions sur les résultats obtenus. Le broyage à une granulométrie nominale fine, les réductions successives de masse au moyen d'un diviseur rotatif, ainsi que la sélection aléatoire de sous-échantillons avaient ainsi pour objectif de limiter la variabilité introduite après le prélèvement initial. Dans ces conditions, la variabilité observée entre les concentrations mesurées a pu être attribuée essentiellement à l'hétérogénéité de constitution du lot telle qu'elle existait au moment du prélèvement initial, et non aux étapes ultérieures de préparation en laboratoire.

Les calculs relatifs aux distributions granulométriques ont été présentés dans l'article 1. Les concentrations totales des échantillons ont, pour leur part, été déterminées selon le même protocole analytique que celui utilisé dans les articles 2 et 3. La performance analytique a été évaluée à partir des paramètres usuels de contrôle de qualité. La limite de détection a été calculée comme trois fois l'écart-type de dix échantillons identiques ($LOD = 3s$), soit 0.055059 mg/kg, tandis que la limite de quantification a été établie comme dix fois ce même écart-type ($LOQ = 10s$), soit 0.183529 mg/kg conformément aux recommandations du CEAEQ, (2015). L'erreur analytique, estimée comme l'écart-type de dix répliqués d'un même échantillon, a été évaluée à 0,02 %.

Sur la base des développements précédents, deux approches théoriques ont été mobilisées dans ce chapitre pour l'estimation de $s^2(EFE)$.

La première correspond à l'approche classique de Gy, où IH_L est calculé à partir de l'équation (1.8), puis introduit dans l'équation (1.40) ($(s^2(EFE) = IH_L/M_s)$) afin d'obtenir la variance relative minimale. Deux variantes ont été considérées, selon que l'analyte est assimilé au cuivre métallique ou au sulfate de cuivre.

La seconde correspond à l'approche de Dubé et Esbensen (2022) où le calcul de IH_L est basé sur l'équation (1.14), puis introduit dans l'équation (1.40) pour estimer $s^2(EFE)$.

Cette double approche permet de comparer, sur une base expérimentale identique, la capacité respective des deux modèles à représenter l'hétérogénéité de constitution des sols contaminés étudiés.

Cette double approche permet de comparer, sur une base expérimentale identique, la capacité respective des deux modèles à représenter l'hétérogénéité de constitution des sols contaminés étudiés.

Les calculs ont été effectués séparément pour chacun des quatre cas étudiés (*voir* section 3.4), soit PSD+, PSD-, PSM+ et PSM- et reposent sur les étapes suivantes :

- détermination des masses des fractions granulométriques $M_{L\alpha}$
- mesure des concentrations a_α par fraction granulométrique ;
- calcul de la concentration moyenne pondérée a_L^{EXP}
- calcul de IH_L selon l'équation (1.8) (Gy) ou (1.14) Dubé et Esbensen (2022)
- calcul final de $s^2(EFE)$.et du coefficient de variation (CV) associé.

Les calculs de distribution granulométrique ayant déjà été présentés dans l'article 1, ils ne sont pas repris ici en détail. Le diamètre moyen de chaque classe granulométrique, noté d_α , a été déterminé par la moyenne géométrique des ouvertures supérieure et inférieure des tamis correspondants.

Pour chaque fraction granulométrique, trois sous-échantillons ont été analysés. La concentration a_α retenue dans les calculs correspond à la moyenne des trois résultats analytiques obtenus pour cette fraction. Cette moyenne a été considérée comme représentative de la concentration de la fraction entière, compte tenu de la finesse du broyage, de l'utilisation d'un diviseur rotatif pour les réductions de masse, et de la très faible erreur analytique mesurée.

À partir des masses relatives des fractions granulométriques dans le lot et des concentrations par fraction granulométrique, la concentration moyenne pondérée du lot, notée a_L^{EXP} , a été calculée selon l'équation (6.1) :

$$a_L^{EXP} = \sum_{\alpha=1}^n a_{\alpha} \left(\frac{M_{L\alpha}}{M_L} \right) \quad (6.1)$$

Cette grandeur constitue la concentration de référence utilisée dans les calculs de l'invariant d'hétérogénéité. Elle joue également un rôle central dans l'interprétation des résultats, puisqu'elle permet de comparer la concentration reconstruite du lot à la concentration nominale initiale. La distinction entre concentration initiale et concentration pondérée observée est particulièrement importante dans le cas des sols contaminés, où une répartition inégale de l'analyte entre fractions granulométriques peut entraîner des écarts significatifs entre ces deux valeurs.

6.2.1 Calcul de l'invariant d'hétérogénéité selon Dubé et Esbensen (2022)

L'estimation de IH_L selon l'approche de Dubé et Esbensen (2022) a été réalisée à partir de l'équation (1.40) telle qu'introduite au chapitre 1. Pour chaque fraction granulométrique, une contribution partielle à l'invariant a été calculée. L'invariant total du lot a ensuite été obtenu par sommation des contributions de l'ensemble des fractions.

$$IH_L = \sum_{\alpha=1}^n IH_{L,\alpha n} \quad (6.2)$$

Dans le cadre du présent travail, le facteur de forme $f = 0.5$ (Pitard, 2019), et la densité moyenne des particules $\rho = 2.746 \text{ g/cm}^3$. L'intérêt principal de cette approche réside dans le fait qu'elle repose sur des grandeurs mesurées directement sur le matériau réel, plutôt que sur des paramètres indirects ou supposés. Seul le facteur de forme demeure dans cette dernière catégorie.

6.2.2 Calcul de l'invariant d'hétérogénéité selon la formule classique de Gy

À des fins comparatives, l'invariant d'hétérogénéité a également été estimé à partir de la formulation classique de Gy (*voir* équation 1.8). Dû aux concentrations faibles de l'analyte $a_L < 0.1$ (souvent a_L est exprimée en pourcentage) (Pitard, 2019), le facteur minéralogique c a été calculé, selon l'approximation

$$c = \frac{\rho_M}{a_L} \quad (6.3)$$

où ρ_M représente la densité de la phase porteuse supposée de l'analyte. Deux variantes ont été considérées : l'une où l'analyte est assimilé au cuivre métallique, avec $\rho_M = 8,96 \text{ g/cm}^3$, et l'autre où il est assimilé au sulfate de cuivre, avec $\rho_M = 3,6 \text{ g/cm}^3$. Ces deux variantes ont été notées respectivement Gy(Cu) et Gy(CuSO₄).

Le facteur de libération a été fixé à $l = 1$ (Gerlach et Nocerino, 2003), le facteur de forme à $f = 0,5$, et le facteur granulométrique $g = 0,25$ (Pitard, 2019).

6.2.3 Comparaison avec les résultats expérimentaux de granulochimie

Les estimations théoriques obtenues par les deux approches ont finalement été comparées aux résultats expérimentaux issus de la granulochimie. Dans ce contexte, la variance expérimentale relative a été calculée à partir de la variance observée entre les résultats analytiques, normalisée par le carré de la concentration moyenne.

La comparaison entre $s^2(EFE)$ théorique et s^2 expérimental constitue l'un des points d'appui principaux de l'analyse. Dans une perspective conforme à la TEMM, la variance théorique de l'erreur fondamentale doit être interprétée comme une borne minimale. Il s'ensuit que les valeurs théoriques ne devraient pas excéder les valeurs expérimentales. L'un des intérêts majeurs de la démarche développée ici est précisément de vérifier si cette hiérarchie est respectée par chacune des deux approches théoriques, et, le cas échéant, de discuter la validité de leur application aux sols contaminés étudiés. Les valeurs théoriques de $s^2(EFE)$ obtenues

dans ce chapitre doivent être comprises comme des estimations minimales, dont l'intérêt principal réside dans leur comparaison critique avec les résultats expérimentaux.

Dans cette optique, la présente démarche ne cherche pas à établir une équivalence stricte entre théorie et expérience, mais plutôt à évaluer la cohérence physique des modèles mobilisés et leur capacité respective à représenter l'hétérogénéité de constitution des sols contaminés étudiés. C'est à cette condition que les résultats peuvent être mobilisés pour orienter une réflexion méthodologique sur l'amélioration des pratiques d'échantillonnage probabiliste des sols contaminés

6.2.4 Résultats

Le tableau 6.1 présente, pour chacun des quatre lots étudiés DPC+, DPC-, MPC+ et MPC- les valeurs des concentrations initiales et les concentrations pondérées reconstruites à partir de la granulochimie, la variance relative (s^2) et des coefficients de variation (CV) associés. Les résultats sont comparés selon trois cadres de calcul distincts : i) l'approche de Dubé et Esbensen (2022), fondée sur la distribution de l'analyte entre les fractions granulométriques ; ii) l'approche classique de Gy, appliquée en considérant le cuivre métallique comme phase porteuse de l'analyte ; iii) la même approche de Gy, appliquée cette fois en considérant le sulfate de cuivre comme phase porteuse. Ces résultats théoriques sont ensuite comparés aux valeurs expérimentales issues de la granulochimie.

La structure du tableau présente une double lecture. D'une part, elle rend possible une comparaison verticale, c'est-à-dire, pour un même lot, entre les différentes approches théoriques et la réponse expérimentale. D'autre part, elle permet une comparaison horizontale entre conditions expérimentales, soit entre sol sec et sol humide, d'une part, et entre concentration élevée et concentration faible, d'autre part. Cette double lecture met en évidence non seulement les écarts de performance entre modèles, mais aussi l'effet de l'état humide et du niveau de concentration sur l'hétérogénéité observée.

De manière générale, les résultats montrent d'emblée une opposition nette entre l'approche de Dubé et Esbensen (2022) et les deux variantes de l'équation classique de Gy. Alors que les

valeurs de $s^2(EFE)$ calculées selon Dubé et Esbensen (2022) demeurent faibles et donnent lieu à des coefficients de variation de l'ordre de 1 à 6 %, les valeurs obtenues avec l'équation de Gy sont très élevées, voire excessives, avec des coefficients de variation allant de plusieurs centaines à plus de mille pour cent. Les résultats expérimentaux de granulochimie, pour leur part, occupent une position intermédiaire : ils sont nettement supérieurs aux valeurs théoriques issues de Dubé et Esbensen (2022), mais très largement inférieurs aux estimations produites par Gy. Cette structure des résultats constitue un élément d'analyse majeur, puisqu'elle permet d'évaluer la cohérence physique de chacune des approches théoriques au regard de la définition même de l'erreur fondamentale d'échantillonnage.

Tableau 6.1 Variance relative (s^2) et coefficient de variation (CV) des lots échantillonnés selon quatre approches

Approche	PSD+	PSD-	PSM+	PSM-
	s^2			
Dubé et Esbensen (2022)	$3,2 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$3,7 \cdot 10^{-4}$
Gy (Cu)	$4,9 \cdot 10^1$	$1,9 \cdot 10^2$	$4,2 \cdot 10^1$	$1,6 \cdot 10^2$
Gy(CuSO ₄)	$2,0 \cdot 10^1$	$7,4 \cdot 10^1$	$1,7 \cdot 10^1$	$6,3 \cdot 10^1$
Expérimental	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$3,4 \cdot 10^{-2}$	$7,8 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-1}$
	CV (%)			
Dubé et Esbensen (2022)	6	1	5	2
Gy (Cu)	698	1 360	649	1250
Gy(CuSO ₄)	442	862	411	792
Expérimental	10	19	9	40

6.2.5 Résultats obtenus selon l'approche de Dubé et Esbensen (2022)

Les valeurs de $s^2(EFE)$ obtenues selon l'approche de Dubé–Esbensen sont respectivement de $3,2 \cdot 10^{-3}$ pour PSD+, $1,9 \cdot 10^{-4}$ pour PSD–, $2,3 \cdot 10^{-3}$ pour PSM+ et $3,8 \cdot 10^{-4}$ pour PSM–. Les coefficients de variation correspondants sont de 6 %, 1 %, 5 % et 2 %. Ces résultats présentent plusieurs caractéristiques importantes.

Premièrement, les ordres de grandeur obtenus sont faibles et demeurent compatibles avec ce que l'on est en droit d'attendre d'une variance minimale d'échantillonnage. Ils ne traduisent donc pas une impossibilité pratique d'échantillonnage, mais plutôt une estimation plausible de la composante irréductible de variance imputable à l'hétérogénéité de constitution du lot. Deuxièmement, les différences entre les quatre lots restent relativement modestes, ce qui suggère que, du point de vue strict de l'hétérogénéité de constitution reconstruite à partir des distributions granulométriques, les variations entre conditions sèche et humide, ou entre niveaux de concentration, demeurent d'amplitude limitée.

Cette relative stabilité des valeurs théoriques peut être interprétée à la lumière de l'équation 12 de Dubé et Esbensen, (2022). En effet, l'invariant IH_L dépend ici du terme $(a_\alpha - a_L)^2 / a_L^2$ c'est-à-dire de l'écart relatif entre la concentration de chaque fraction et la concentration réelle du lot. Lorsque les concentrations des fractions ne s'éloignent pas fortement de la moyenne, les contributions à IH_L restent limitées, même si le matériau demeure globalement hétérogène. Les résultats suggèrent donc que, dans les lots étudiés, l'hétérogénéité de constitution mesurée par granulochimie n'est pas dominée par une seule fraction exceptionnellement enrichie, mais par une distribution plus diffuse de l'analyte entre plusieurs classes granulométriques.

6.2.6 Résultats obtenus selon l'équation classique de Gy

À l'opposé, les calculs réalisés à partir de l'équation classique de Gy conduisent à des valeurs de $s^2(EFE)$ extrêmement élevées. Dans le cas de Gy(Cu), les valeurs obtenues sont de l'ordre de $4,2 \cdot 10^1$ à $1,9 \cdot 10^2$, ce qui correspond à des coefficients de variation allant de 649 % à 1 360 %. Dans le cas de Gy(CuSO₄), les valeurs sont légèrement plus faibles, étant donné la masse volumique plus faible de l'analyte, mais demeurent très élevées, avec des coefficients de variation compris entre 411 % et 862 %.

Ces résultats appellent deux commentaires fondamentaux. D'une part, ils montrent que les estimations obtenues par la formule classique de Gy sont de plusieurs ordres de grandeur supérieures à celles issues de l'approche de Dubé et Esbensen (2022) pour les sols contaminés, la raison étant que l'équation (1.8) suppose que la plus grande contribution à $s^2(EFE)$ provient

des plus gros fragments de la phase minéral enrichie d'analyte. Or, selon l'approche de Dubé et Esbensen (2022), ce n'est pas systématiquement le cas. D'autre part, et surtout, elles dépassent très largement les valeurs expérimentales observées, ce qui soulève un problème conceptuel majeur. En effet, si $s^2(EFE)$ représente la variance minimale théorique attribuable à l'hétérogénéité de constitution, elle ne devrait pas excéder la variance effectivement observée dans un protocole réel, laquelle intègre nécessairement, en plus de l'EFE, d'autres sources de variabilité. Lorsque la variance théorique devient massivement supérieure à la variance expérimentale, l'interprétation physique du modèle devient donc intenable.

Cette incohérence rejoint directement les conclusions formulées par Dubé et Esbensen, (2022) à propos de l'inadéquation du modèle minéral pour les sols contaminés. Dans cette étude, cette inadéquation apparaît de manière particulièrement nette. Le simple fait de remplacer la densité du cuivre métallique par celle du sulfate de cuivre modifie fortement les résultats, sans pour autant restaurer leur cohérence physique. Cela montre que la sensibilité de la formule de Gy au choix de la phase porteuse supposée est telle que les résultats deviennent largement dépendants d'une hypothèse minéralogique dont la pertinence, dans un sol contaminé, ne peut être tenue pour acquise.

6.2.7 Comparaison avec les résultats expérimentaux de granulochimie

Les valeurs expérimentales de variance relative obtenues par granulochimie sont de $1,1 \cdot 10^{-2}$ pour PSD+, $3,4 \cdot 10^{-2}$ pour PSD-, $7,8 \cdot 10^{-3}$ pour PSM+ et $1,6 \cdot 10^{-1}$ pour PSM-. Les coefficients de variation correspondants sont de 10 %, 19 %, 9 % et 40 %. Ces résultats sont nettement supérieurs aux valeurs théoriques calculées selon Dubé et Esbensen (2022) mais extrêmement inférieurs à celles obtenues avec la formule de Gy.

Cette configuration constitue précisément la structure attendue si l'approche de Dubé et Esbensen fournit une estimation réaliste de la composante minimale de variance, tandis que les résultats expérimentaux reflètent, en plus de l'hétérogénéité de constitution, d'autres effets de variabilité inhérents à la réalité matérielle du lot et à la chaîne de préparation. En ce sens, la relation observée entre théorie et expérimentation est cohérente avec les principes de la

TEMM : la variance expérimentale est plus grande que la variance fondamentale théorique, mais reste dans un ordre de grandeur physiquement plausible.

L'inverse est observé avec la formule de Gy, pour laquelle les valeurs théoriques excèdent massivement les valeurs expérimentales. Une telle situation correspond à ce que Dubé et Esbensen (2022) qualifient implicitement d'état impossible, c'est-à-dire un cas où le modèle théorique perd sa signification opérationnelle. Les résultats appuient donc de manière empirique l'idée que l'équation classique de Gy, dans sa forme usuelle, n'est pas adaptée aux lots de sols contaminés étudiés ici.

6.3 Discussion

Pris dans leur ensemble, les résultats montrent que l'approche de Dubé et Esbensen (2022) fournit, pour les lots étudiés, une estimation de $s^2(EFE)$ compatible avec la logique de la TEMM, tandis que la formule classique de Gy conduit à des valeurs qui ne sont pas physiquement défendables. Cette différence ne relève pas d'un simple ajustement paramétrique, mais d'une différence plus profonde dans la manière de représenter l'hétérogénéité de constitution du lot. Là où la formule de Gy repose sur un modèle global minéralogique, l'approche de Dubé et Esbensen (2022) intègre explicitement la distribution réelle de l'analyte entre les fractions granulométriques.

En ce sens, les résultats ne se limitent pas à illustrer l'échec d'une formule théorique ; ils montrent surtout que les données granulochimiques produites dans cette thèse permettent de documenter l'hétérogénéité de constitution des sols contaminés sur une base expérimentale mesurée, ce qui demeure encore rare dans la littérature.

Ils montrent ensuite qu'une meilleure caractérisation de l'hétérogénéité passe par la prise en compte explicite de la distribution du contaminant entre les fractions granulométriques, ouvrant la voie à des protocoles mieux calibrés sur la structure réelle du matériau.

CHAPITRE 7

CONTRIBUTIONS DE LA RECHERCHE, LIMITES ET PERSPECTIVES

La présente recherche apporte une contribution originale à la compréhension, à l'évaluation et à l'amélioration de la représentativité en échantillonnage des matériaux granulaires et des sols contaminés. En réunissant les résultats des trois articles et du chapitre consacré à la granulochimie, elle montre que la représentativité ne peut être appréciée ni à partir de la seule proximité des moyennes observées avec la valeur du lot, ni à partir de la seule répétabilité des mesures. Elle doit plutôt être saisie dans sa double dimension, soit le biais et la variance, en tenant compte des propriétés physiques du matériau, des conditions d'humidité, de la distribution de l'analyte dans la matrice et des effets propres aux étapes successives de prélèvement et de préparation.

7.1 Contributions de la recherche

La première contribution majeure de cette thèse réside dans l'élargissement du concept de représentativité à une propriété physique centrale, soit la granulométrie. Les résultats montrent que la représentativité ne doit pas être examinée uniquement à partir des concentrations chimiques, mais également à partir de la distribution granulométrique lorsque celle-ci influence la mesure de l'analyte. Le chapitre sur la granulochimie s'inscrit ainsi dans le prolongement direct des chapitres antérieurs : il ne constitue pas un ajout périphérique, mais un approfondissement nécessaire, puisqu'il permet de relier explicitement l'hétérogénéité du lot à la qualité de l'estimation chimique.

Une deuxième contribution importante tient à l'accès expérimental au biais d'échantillonnage. Grâce à l'utilisation de lots artificiels à teneur contrôlée, la recherche a permis de quantifier une composante généralement inaccessible dans les études sur sols réels, où la valeur vraie du lot demeure inconnue. Cette approche rend possible une évaluation complète de la représentativité et montre qu'un protocole peut présenter une faible variabilité apparente tout

en demeurant non représentatif si un biais important est présent. La thèse clarifie ainsi un point essentiel : une faible variance n'est pas, en soi, un gage de représentativité.

Sur le plan expérimental, les travaux établissent également avec netteté le rôle déterminant du mode de prélèvement. Le prélèvement probabiliste se distingue d'abord par une réduction plus constante de la variabilité, particulièrement en condition sèche. Toutefois, la recherche montre aussi que, dans certaines situations, la différence entre méthodes ne se joue pas seulement sur la dispersion des résultats, mais sur leur justesse même. Le grappillage peut ainsi être non seulement plus variable, mais aussi conduire à un biais de la teneur réelle du lot. La portée de cette démonstration est importante : certaines approches non probabilistes ne sont pas simplement moins précises, elles peuvent produire des résultats structurellement erronés.

La thèse apporte en outre une contribution importante à la compréhension du rôle de l'humidité. Les résultats montrent que celle-ci modifie la structure de l'hétérogénéité du matériau, notamment par des phénomènes d'agglomération, de cohésion et de réduction de la ségrégation. Si cette reconfiguration peut, dans certains cas, réduire la variabilité observée en grappillage, elle ne corrige pas pour autant les biais associés à une mauvaise délimitation ou à une extraction inadéquate des unités du lot. À l'inverse, le prélèvement probabiliste apparaît plus stable vis-à-vis de ce paramètre. La recherche montre ainsi que l'humidité agit moins comme un correctif que comme un facteur de reconfiguration de l'hétérogénéité.

Une autre contribution réside dans l'opérationnalisation concrète des principes de la TEMM. De même, la reconstitution expérimentale d'une démarche complète allant du lot à l'échantillon analytique final permet de montrer que l'erreur mesurée résulte d'une accumulation d'étapes et non d'un seul acte de prélèvement. Cette structuration rend possible l'identification des étapes critiques où se génèrent principalement le biais ou la variance.

C'est précisément dans cette logique que s'inscrit le chapitre sur la granulochimie. Celui-ci apporte un éclairage décisif sur l'hétérogénéité de constitution des sols contaminés. Les résultats montrent que l'équation classique de Gy, dans sa forme simplifiée, conduit à des estimations de $s^2(\text{EFE})$ incompatibles avec les observations expérimentales et avec la signification même de l'erreur fondamentale dans la TEMM. À l'inverse, l'approche de Dubé

et Esbensen (2022), fondée sur les masses granulométriques et les concentrations mesurées dans chaque fraction, fournit des estimations d'ordre de grandeur cohérentes avec la logique de la TEMM. L'apport du chapitre est donc double : il confirme les limites d'une approche purement paramétrique et montre l'intérêt d'une modélisation davantage ancrée dans la structure réelle du matériau.

Dans le même esprit, la recherche permet de préciser le rôle du broyage dans la chaîne de préparation. Le broyage ne doit pas être assimilé à une dilution de la concentration de l'analyte. La dilution relève du mélange de matériaux de teneurs différentes, alors que le broyage constitue une étape de préparation physique susceptible d'affecter la représentativité pratique de l'échantillon, notamment par contamination croisée ou, dans certains cas particuliers, par volatilisation. Cette distinction, loin d'être secondaire, contribue à clarifier l'interprétation des effets de préparation dans les protocoles d'échantillonnage des sols contaminés.

Ainsi considérées, les contributions de la recherche en définissent également les conditions de portée. C'est pourquoi il convient maintenant d'en préciser les limites.

7.2 Limites de l'étude

Malgré la solidité de l'approche expérimentale retenue, plusieurs limites doivent être prises en considération afin de situer la portée des conclusions.

D'abord, bien que les lots aient été conçus de manière contrôlée, ils demeurent une représentation simplifiée de matrices environnementales ou industrielles réelles. La composition, la proportion de fractions fines ou cohésives, la distribution granulométrique initiale et le mode de support des analytes peuvent varier fortement d'un site à l'autre. Les tendances observées conservent une forte valeur interprétative, mais leur transposition directe à d'autres matrices doit être faite avec prudence.

Ensuite, la comparaison entre conditions sèches et humides s'accompagne d'une adaptation partielle du protocole de réduction de masse. L'effet de l'humidité n'est donc pas entièrement dissocié de celui des ajustements opératoires imposés par la matrice humide. Les résultats

documentent une situation expérimentale réaliste, mais ils ne permettent pas d'isoler parfaitement chacun des facteurs en jeu.

Enfin, même si le chapitre sur la granulochimie apporte un soutien empirique important à l'approche de Dubé et Esbensen (2022), les jeux de données granulochimiques complets demeurent encore peu nombreux. Les résultats obtenus constituent un appui solide, mais encore partiel, à la généralisation du modèle à l'ensemble des sols contaminés.

Ces limites n'invalident pas les apports de la recherche. Elles en dessinent plutôt le cadre et, ce faisant, ouvrent les prolongements les plus créatifs du travail.

7.3 Perspectives de recherche

Dans le prolongement direct de ces résultats, plusieurs perspectives de recherche et de développement méthodologique se dégagent.

Une première perspective consiste à étendre l'étude à une plus grande diversité de matrices, notamment des sols plus organiques, des sédiments, des poussières ou des matériaux industriels, afin de préciser selon quelles modalités le prélèvement probabiliste peut-être mis en œuvre.

Une deuxième perspective concerne la dissociation plus nette de l'effet de l'humidité et de celui des adaptations de réduction de masse. Le développement de méthodes de division compatibles avec les matrices humides permettrait de mieux comprendre si les effets observés relèvent principalement de la réduction de la ségrégation ou des modalités concrètes de manipulation.

Une troisième perspective, plus directement issue du chapitre sur la granulochimie, consiste à accroître le nombre de jeux de données granulochimiques complets. Une telle démarche permettrait de mieux documenter la distribution réelle des analytes entre fractions granulométriques, de consolider l'assise empirique de l'approche de Dubé et Esbensen (2022) et de mieux circonscrire les conditions dans lesquelles l'équation classique de Gy devient inadéquate.

En définitive, cette recherche invite à un déplacement clair des pratiques : passer d'une logique centrée sur la répétabilité apparente ou sur l'application de paramètres génériques à une logique fondée sur la structure réelle du matériau, sur la distinction explicite entre biais et variance, et sur une compréhension plus fine des mécanismes qui gouvernent l'hétérogénéité. C'est dans cette orientation que se situe à la fois la portée scientifique de la thèse et son potentiel de transfert méthodologique.

CONCLUSION

Dans les sciences du sol et, plus largement, en géo-environnement, la solidité des diagnostics repose sur la fiabilité des données analytiques qui les fondent. Or, ces données ne peuvent être tenues pour pleinement interprétables que si l'échantillon analysé représente adéquatement le lot d'intérêt. Cette exigence est particulièrement déterminante dans le cas des sols, matériaux intrinsèquement hétérogènes, dont la variabilité granulométrique, densimétrique, chimique et spatiale rend l'échantillonnage particulièrement exposé aux erreurs. Dans un tel contexte, l'échantillonnage ne saurait être envisagé comme une étape accessoire de la chaîne analytique : il en constitue l'assise méthodologique.

La présente thèse avait pour objectif de quantifier, de comparer et d'améliorer la représentativité de l'échantillonnage des sols, en confrontant une approche non probabiliste encore largement utilisée en pratique, le grappillage, à une approche probabiliste conçue à partir des principes de la Théorie de l'échantillonnage des matières morcelées. Les résultats obtenus montrent de manière nette que la méthode de prélèvement constitue le facteur déterminant du biais, de la variance relative et, par conséquent, du degré de représentativité. Le prélèvement probabiliste se distingue par sa capacité à réduire simultanément les erreurs génératrices de biais et de variance, alors que le grappillage se révèle particulièrement vulnérable à l'hétérogénéité du matériau, aux contrastes granulométriques et densimétriques, ainsi qu'aux conditions physiques du lot.

La thèse montre également que la représentativité ne peut être appréciée à partir de la seule variabilité des résultats. Un protocole peut présenter une dispersion limitée tout en demeurant non représentatif s'il introduit un biais important. Cette démonstration rappelle qu'une faible variabilité apparente ne saurait être confondue avec la justesse. L'effet de l'humidité, explicitement intégré à la démarche expérimentale, confirme d'ailleurs cette nécessité d'une lecture plus rigoureuse : si l'humidité peut, dans certaines conditions, réduire la variabilité observée en reconfigurant l'hétérogénéité de distribution, elle ne corrige pas pour autant les insuffisances intrinsèques d'un prélèvement structurellement inadéquat.

Un apport supplémentaire de la thèse réside dans l'intégration du chapitre consacré à la granulochimie, qui prolonge et approfondit les résultats expérimentaux précédents. Ce volet montre que l'évaluation de l'hétérogénéité de constitution des sols contaminés ne peut être décrite adéquatement par l'application directe de l'équation classique de Gy, dont les estimations apparaissent ici incompatibles à la fois avec les observations expérimentales et avec la signification même de l'erreur fondamentale d'échantillonnage. À l'inverse, l'approche de Dubé et Esbensen (2022), fondée sur les masses granulométriques et les concentrations mesurées dans chaque fraction, fournit une représentation plus cohérente de la variance minimale attribuable au matériau. La thèse établit ainsi que la compréhension de l'hétérogénéité des sols contaminés doit reposer sur des paramètres mesurés et sur la distribution réelle du contaminant dans la matrice, plutôt que sur des hypothèses minéralogiques génériques.

Au terme de ce travail, une conclusion s'impose avec force : la représentativité n'est ni implicite ni acquise; elle se construit. Elle se construit par le choix d'un protocole probabiliste, par le contrôle explicite du biais et de la variance, par la prise en compte des propriétés physiques du lot, ainsi que par une compréhension rigoureuse du mode de distribution de l'analyte dans le matériau. En ce sens, cette thèse contribue à consolider les fondements méthodologiques nécessaires à la production de données analytiques scientifiquement défendables et décisionnellement pertinentes.

Enfin, elle plaide en faveur d'une évolution des pratiques d'échantillonnage des sols contaminés vers des démarches plus rigoureuses, mieux documentées et davantage ancrées dans la réalité physique des matériaux. C'est à cette condition que l'échantillonnage pourra pleinement remplir sa fonction première : rendre possible une connaissance fiable du lot et, par là même, soutenir des décisions environnementales justes, robustes et légitimes.

RECOMMANDATIONS

Les résultats de cette recherche montrent que l'amélioration de la représentativité en échantillonnage des sols repose avant tout sur la réduction des erreurs liées à l'hétérogénéité, conformément aux principes de la TEMM. Ils montrent également que, dans le cas des sols contaminés, une meilleure appréciation de l'hétérogénéité de constitution passe par la prise en compte explicite de la distribution du contaminant entre les fractions granulométriques. Dans cette perspective, la granulochimie constitue un outil méthodologique pertinent pour mieux documenter, calibrer et améliorer les protocoles d'échantillonnage.

À la lumière de ces résultats, il est recommandé de privilégier les plans d'échantillonnage probabilistes lorsque l'objectif est décisionnel ou réglementaire, d'éviter le grappillage lorsqu'il s'agit d'estimer la concentration représentative d'un lot, et de mettre en œuvre des stratégies à incréments multiples couvrant adéquatement la géométrie du matériau. Les réductions de masse devraient être réalisées à l'aide d'outils conformes, de manière à préserver une probabilité uniforme non nulle de sélection tout au long de la chaîne de préparation.

Il est également recommandé de considérer la granulométrie comme une composante du contrôle de qualité, et, lorsque pertinent, d'intégrer une caractérisation granulochimique afin de documenter la structure réelle de l'hétérogénéité du lot. Dans le cas des sols contaminés, les résultats suggèrent par ailleurs d'éviter l'utilisation directe de l'équation classique de Gy lorsque ses paramètres reposent sur des hypothèses génériques ou supposées, et de privilégier des approches fondées sur des paramètres mesurés, mieux adaptées à la réalité physique du matériau.

Enfin, le broyage devrait être envisagé comme un moyen de réduction de l'hétérogénéité de constitution, sans être assimilé à une dilution de la concentration de l'analyte, tandis que le tamisage ne devrait être utilisé qu'en précisant explicitement si l'on cherche à caractériser une fraction ou le lot dans son ensemble. Plus largement, la représentativité devrait être formalisée explicitement dans les protocoles, en documentant le caractère probabiliste du plan, les modalités de prélèvement, les étapes de réduction de masse et les moyens retenus pour contrôler le biais et la variance.

En définitive, l'exigence de représentativité ne peut être satisfaite par des prescriptions générales ou par la seule recherche d'une bonne répétabilité apparente. Elle requiert un design probabiliste explicite, une attention prioritaire au contrôle du biais, ainsi qu'une prise en compte plus directe de la structure réelle du matériau. À cet égard, l'intégration de la granulochimie constitue une avenue particulièrement prometteuse pour ancrer les pratiques d'échantillonnage dans des paramètres mesurés plutôt que supposés.

LISTE DE RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ASTM International. 2004. Standard Guide for Site Characterization for Environmental Purposes with Emphasis on Soil, Rock, the Vadose Zone and Ground Water. D5730 - 04. <<https://doi.org/10.1520/D5730-04.2>>.
- ASTM International. 2014a. Practice for Use of the Terms Precision and Bias in ASTM Test Methods E177 – 14. <<https://doi.org/10.1520/E0177-20>>.
- ASTM International. 2014b. Standard Test Method for Particle-Size Analysis of Soils. <<https://doi.org/10.1520/D0422-63R07E02>>.
- ASTM International. 2015a. Standard Guide for Composite Sampling and Field Subsampling for Environmental Waste Management Activities. <<https://doi.org/10.1520/D6051-15>>.
- ASTM International. 2015b. Guide for Sampling Strategies for Heterogeneous Wastes D5956-15. <<https://doi.org/10.1520/D5956-15>>.
- ASTM International. 2016. Standard Guide for Selection of Sampling Equipment for Waste and Contaminated Media Data Collection Activities. D6232 - 16 USA. <<https://doi.org/10.1520/D6232-16.2>>.
- ASTM International. 2017. Standard Terminology Relating to Quality and Statistics E456 – 13a. <<https://doi.org/10.1520/E0456-13AR17E05>>.
- ASTM International. 2019a. Standard Practice for Environmental Site Assessments: Phase II Environmental Site Assessment Process E1903 – 19. <<https://doi.org/10.1520/E1903-19>>.
- ASTM International. 2019b. Standard Guide for Laboratory Subsampling of Media Related to Waste Management Activities D6323 – 19. <<https://doi.org/10.1520/%2520D6323-19>>.
- ASTM International. 2019c. Standard Guide for Sampling Waste Piles ASTM D6009-19). <<https://doi.org/10.1520/D6009-19>>.
- ASTM International. 2021a. Standard Practice for Environmental Site Assessments: Phase I Environmental Site Assessment Process E1527 – 21. <<https://doi.org/10.1520/E1527-21>>.
- ASTM International. 2021b. Standard Guide for Sampling Strategies for Heterogeneous Wastes D5956 – 21. <<https://doi.org/10.1520/D5956-21>>.

- ASTM International. 2022. Standard Guide for Generation of Environmental Data Related to Waste Management Activities: Selection and Optimization of Sampling Design. <<https://doi.org/10.1520/D6311-98R22>>.
- ASTM International. 2023. Standard Guide for Composite Sampling and Field Subsampling for Environmental Waste Management Activities D6051 – 15 (Reapproved 2023). <<https://doi.org/10.1520/D6051-15R23>>.
- ASTM International. 2025. Standard Test Methods for Particle-Size Distribution (Gradation) of Soils Using Sieve Analysis D6913/D6913M – 17. <https://doi.org/10.1520/D6913_D6913M-17R25>.
- ATSDR. 2022. Exposure Point Concentration Guidance for Non-Discrete Sampling. <<https://www.atsdr.cdc.gov/pha-guidance/resources/Non-Discrete-Sampling-EPC-Guidance-508.pdf>>.
- Bang, Hyunwoo, Juhee Kim, Kyungmin Kim et Seunghun Hyun. 2020. « Effect of drying treatment on the leachability of metallic elements from weathered solid mine wastes ». *Chemosphere*, vol. 248, p. 126111. <<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126111>>.
- BCMEE. 2017. Environmental Laboratory Manual. Strong Acid Leachable Metals (SALM) in Soil. <https://www2.gov.bc.ca/assets/gov/environment/research-monitoring-and-reporting/monitoring/emre/methods/sept2017/bc_moe_salm_in_soil_15sept2017.pdf>.
- Beaulieu, Michel. 2021. Guide d'intervention: protection des sols et réhabilitation des terrains contaminés. <<https://www.environnement.gouv.qc.ca/sol/terrains/guide-intervention/guide-intervention-protection-rehab.pdf>>.
- Berman, Laurel, Cezar Morar, Sharon Unkart et Serap Erdal. 2022. « An Overview of Brownfields Redevelopment in the United States Through Regulatory, Public Health, and Sustainability Lenses ». *Journal of Environmental Health*, vol. 84, n° 9, p. 8-14. <<https://pmc.ncbi.nlm.nih.gov/articles/PMC10191173/>>.
- Bermont, Alain. 2004. « Métaux traces des sols et chimie analytique ». *L'actualité chimique*, (2004), p. 27-32. <<https://new.societechimiquedefrance.fr/numero/metaux-traces-des-sols-et-chimie-analytique-p27-n277-278/>>.
- Boudreault, Jean-Philippe, Jean-Sébastien Dubé, Mirela Sona et Éric Hardy. 2012. « Analysis of procedures for sampling contaminated soil using Gy's Sampling Theory and Practice ». *Science of The Total Environment*, vol. 425, p. 199-207. <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.03.013>>.
- Brewer, Roger, John Peard et Marvin Heskett. 2017a. « A Critical Review of Discrete Soil Sample Data Reliability: Part 2—Implications ». *Soil and Sediment Contamination*:

- An International Journal, vol. 26, n° 1, p. 23-44.
<<https://doi.org/10.1080/15320383.2017.1244172>>.
- Brewer, Roger, John Peard et Marvin Heskett. 2017b. « A Critical Review of Discrete Soil Sample Data Reliability: Part 1—Field Study Results ». *Soil and Sediment Contamination*, vol. 26, n° 1, p. 1-22.
<<https://doi.org/10.1080/15320383.2017.1244171>>.
- Buczko, Uwe, Rolf O. Kuchenbuch, Walter Übelhör et Ludwig Nätscher. 2012.
« Assessment of sampling and analytical uncertainty of trace element contents in arable field soils ». *Environmental Monitoring and Assessment*, vol. 184, n° 7, p. 4517-4538. <<https://doi.org/10.1007/s10661-011-2282-5>>.
- Burinskienė, Marija, Vytautas Bielinskas, Askoldas Podviekas, Virginija Gurskienė et Vida Maliene. 2017. « Evaluating the Significance of Criteria Contributing to Decision-Making on Brownfield Land Redevelopment Strategies in Urban Areas ». *Sustainability*, vol. 9, n° 5, p. 759. <<https://doi.org/10.3390/su9050759>>.
- CCME. 1999. « Recommandations canadiennes pour la qualité de l'environnement Conseil canadien des ministres de l'environnement, ». In *Le Conseil Canadien des Ministres de l'Environnement*. <<https://ccme.ca/fr/ressources/sediments#>>.
- CCME. 2016a. *Guidance Manual for Environmental Site Characterization in Support of Environmental and Human Health Risk Assessment. Volume 3 Suggested operating procedures*. <https://ccme.ca/en/res/guidancemanual-environmentalsitecharacterization_vol_3_epn1555.pdf>.
- CCME. 2016b. *Guidance manual for environmental site characterization in support of environmental and human health risk assessment Volume 1*.
<https://ccme.ca/en/res/guidancemanual-environmentalsitecharacterization_vol_1e.pdf>.
- CEAEQ. 2015. *Protocole pour la validation d'une méthode d'analyse en chimie, DR-12-VMC*. <<https://numerique.banq.qc.ca/patrimoine/details/52327/2458384>>.
- Charzyński, Przemysław, Renata Bednarek, Andrzej Greinert, Piotr Hulisz et Łukasz Uzarowicz. 2013. « Classification of technogenic soils according to WRB system in the light of Polish experiences ». *Soil Science Annual*, vol. 64, n° 4, p. 145-150.
<<https://doi.org/10.2478/ssa-2013-0023>>.
- Clausen, J. L., T. Georgian, K. H. Gardner et T. A. Douglas. 2018. « Inadequacy of Conventional Grab Sampling for Remediation Decision-Making for Metal Contamination at Small-Arms Ranges ». *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, vol. 100, n° 1, p. 147-154. <<https://doi.org/10.1007/s00128-017-2255-7>>.

- Craul, Phillip J. 1992. Urban soil in landscape design. New York, NY : Wiley, 396 p.
- Crumbling, Deana M., Jennifer Griffith et Dan M. Powell. 2003. « Improving decision quality: Making the case for adopting next-generation site characterization practices ». *Remediation Journal*, vol. 13, n° 2, p. 91-111. <<https://doi.org/10.1002/rem.10066>>.
- Crumbling, Deana M., Kira Lynch, Robert Howe, Cheryl Groenjes, Johnette Shockley, Larry Keith, Barry Lesnik, Jeff Van E et Jerry McKenna. 2001. « Managing uncertainty in environmental decisions ». *Environmental Science & Technology*, vol. 35, n° 19, p. 404A-409A. <<https://doi.org/10.1021/es012490g>>.
- Desaules, A. 2012. « The role of metadata and strategies to detect and control temporal data bias in environmental monitoring of soil contamination ». *Environmental Monitoring and Assessment*, vol. 184, n° 11, p. 7023-7039. <<https://doi.org/10.1007/s10661-011-2477-9>>.
- Dominy, S. C. 2010. « Grab sampling for underground gold mine grade control ». *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, vol. 110, n° 6, p. 277-287.
- Dorsey, Joseph W. 2003. « Brownfields and Greenfields: The Intersection of Sustainable Development and Environmental Stewardship ». *Environmental Practice*, vol. 5, n° 1, p. 69-76. <<https://doi.org/10.1017/S1466046603030187>>.
- Dubé, Jean-Sébastien, Jean-Philippe Boudreault, Régis Bost et Éric Hardy. 2008. « Laboratory Sampling of Urban Anthropogenic Soil ». In *CSCE 2008 Annual Conference*. (11 juin 2008), p. 11.
- Dubé, Jean-Sébastien, Jean-Philippe Boudreault, Régis Bost, Mirela Sona, François Duhaime et Yannic Éthier. 2015. « Representativeness of laboratory sampling procedures for the analysis of trace metals in soil ». *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 22, n° 15, p. 11862-11876. <<https://doi.org/10.1007/s11356-015-4447-1>>.
- Dubé, Jean-Sébastien et François Duhaime. 2020a. « Chemical analysis of contaminated soil for sound environmental site assessment. Part 1: the critical role of proper sampling ». *Spectroscopy Europe*. <https://www.spectroscopyeurope.com/system/files/pdf/Sampling_32-4.pdf>.
- Dubé, Jean-Sébastien et François Duhaime. 2020b. « Chemical analysis of contaminated soil for sound environmental site assessment. Part 2 ». *Spectroscopy Europe*. <<https://www.spectroscopyeurope.com/system/files/pdf/Sampling-32-5.pdf>>.
- Dubé, Jean-Sébastien et Kim H. Esbensen. 2022. « Revisiting Pierre Gy's formula (TOS) – A return to size-density classes for applications to contaminated soils, coated particular aggregates and mixed material systems ». *Analytica Chimica Acta*, vol. 1193, p. 339227. <<https://doi.org/10.1016/j.aca.2021.339227>>.

- Dubé, Jean-Sébastien, Mirela Sona, Jean-Philippe Boudreault et Eric Hardy. 2014. « Influence of Particle Size and Grinding on Measurement of Trace Metal Concentrations in Urban Anthropogenic Soils ». *Journal of Environmental Engineering*, vol. 140, n° 6, p. 04014011. <[https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)EE.1943-7870.0000825](https://doi.org/10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0000825)>.
- El Khalil, Hicham, Christophe Schwartz, Ouafae El Hamiani, Jochen Kubiniok, Jean Louis Morel et Ali Boularbah. 2013. « Distribution of major elements and trace metals as indicators of technosolisation of urban and suburban soils ». *Journal of Soils and Sediments*, vol. 13, n° 3, p. 519-530. <<https://doi.org/10.1007/s11368-012-0594-x>>.
- El Khalil, Hicham, Christophe Schwartz, Ouafae Elhamiani, Jochen Kubiniok, Jean Louis Morel et Ali Boularbah. 2008. « Contribution of technic materials to the mobile fraction of metals in urban soils in Marrakech (Morocco) ». *Journal of Soils and Sediments*, vol. 8, n° 1, p. 17-22. <<https://doi.org/10.1065/jss2008.01.269>>.
- Esbensen, Kim H. 2015. « Materials Properties: Heterogeneity and Appropriate Sampling Modes ». *Journal of AOAC INTERNATIONAL*, vol. 98, n° 2, p. 269-274. <<https://doi.org/10.5740/jaoacint.14-234>>.
- Esbensen, Kim H et Claas Wagner. 2014a. « Theory of sampling (TOS) versus measurement uncertainty (MU) - A call for integration ». *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, vol. 57, p. 93-106. <<https://doi.org/10.1016/j.trac.2014.02.007>>.
- Esbensen, Kim H et Claas Wagner. 2014b. « Why we Need the Theory of Sampling ». *The Analytical Scientist*, n° 21, p. 31-38. <<https://theanalyticalscientist.com/techniques-tools/why-we-need-the-theory-of-sampling>>.
- Esbensen, Kim H. 2025. « Data Quality: Importance of the ‘Before Analysis’ Domain [Theory of Sampling (TOS)] ». *Journal of Chemometrics*, vol. 39, n° 4, p. e70021. <<https://doi.org/10.1002/cem.70021>>.
- European Environment Agency,. 2022. Land take and land degradation in functional urban areas EEA Report No 17/2021. 17/2021. Luxembourg : European Environment Agency, 78 p. <<https://doi.org/10.2800/714139>>.
- Geelhoed, B. 2011. « Is Gy’s formula for the Fundamental Sampling Error accurate? Experimental evidence ». *Minerals Engineering*, vol. 24, n° 2, p. 169-173. <<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2010.11.005>>.
- GENEQ. 1972. « Séparateur de type Riffles ». In GENEQ inc. <<https://geneq.com/materials-testing/fr/produit/humboldt/separateur-de-type-riffles-425>>. Consulté le 5 mars 2026.
- Gerlach, Robert W. et John M. Nocerino. 2003. Guidance for Obtaining Representative Laboratory Analytical Subsamples from Particulate Laboratory Samples.

<<https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi/2000GTWM.PDF?Dockey=2000GTWM.PDF>>.

- Gerlach, Robert W., David E. Dobb, Gregory A. Raab et John M. Nocerino. 2002. « Gy sampling theory in environmental studies. 1. Assessing soil splitting protocols ». *Journal of Chemometrics*, vol. 16, n° 7, p. 321-328. <<https://doi.org/10.1002/cem.705>>.
- Gerlach, Robert W., John M. Nocerino, Charles A. Ramsey et Brad C. Venner. 2003. « Gy sampling theory in environmental studies ». *Analytica Chimica Acta*, vol. 490, n° 1-2, p. 159-168. <[https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(03\)00568-3](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(03)00568-3)>.
- Ghezzehei, Teamrat A, Pan Ming Huang, Yuncong Li et Malcolm E. Sumner. 2012. « Soil Structure ». In *HANDBOOK OF SOIL SCIENCES PROPERTIES AND PROCESSES*, 2nd ed, p. 2- 1,2-17. vol. 1. Boca Raton (Fla.) : CRC press.
- Gilbert, Richard O. 1995. *Statistical methods for environmental pollution monitoring*. New York : Van Nostrand Reinhold, 334 p.
- Greinert, Andrzej. 2015. « The heterogeneity of urban soils in the light of their properties ». *Journal of Soils and Sediments*, (août 2015), p. 1725-1737. <<https://doi.org/10.1007/s11368-014-1054-6>>.
- Gustavsson, B, K Luthbom et A Lagerkvist. 2006. « Comparison of analytical error and sampling error for contaminated soil ». *Journal of Hazardous Materials*, vol. 138, n° 2, p. 252-260. <<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.01.082>>.
- Gy, Pierre. 1979. *Sampling of particulate materials: theory and practice*. Coll. « Developments in geomathematics », vol. 4. Amsterdam : Elsevier Scientific, 431 p.
- Gy, Pierre. 1996. *L'échantillonnage des lots de matière en vue de leur analyse*. Coll. « Science de l'ingénieur ». Paris (France) : Elsevier Masson, 148 p.
- Gy, Pierre. 2004a. « Part IV: 50 years of sampling theory—a personal history ». *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, vol. 74, n° 1, p. 49-60. <<https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2004.05.014>>.
- Gy, Pierre. 2004b. « Sampling of discrete materials I. Qualitative approach—a new introduction to the theory of sampling ». *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, vol. 74, n° 1, p. 7-24. <<https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2004.05.012>>.
- Gy, Pierre. 2004c. « Sampling of discrete materials II. Quantitative approach—sampling of zero-dimensional objects ». *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, vol. 74, n° 1, p. 25-38. <<https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2004.05.015>>.

- Gy, Pierre. 2004d. « Sampling of discrete materials III. Quantitative approach—sampling of one-dimensional objects ». *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, vol. 74, n° 1, p. 39-47. <<https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2004.05.011>>.
- Hadley, Paul W. et Stephen D. Mueller. 2012. « Evaluating “Hot Spots” of Soil Contamination (Redux) ». *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, vol. 21, n° 3, p. 335-350. <<https://doi.org/10.1080/15320383.2012.664431>>.
- Han, Qiao, Guoyang Fu, Kewu Liu, Muhammad Adnan, Songtao Liu, Mingya Wang, Fengcheng Jiang et Mingshi Wang. 2025. « Chemical speciation and transformation of heavy metals in soil and groundwater: Implications for ecotoxicology and remediation ». *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 13, n° 6, p. 17. <<https://doi.org/10.1016/j.jece.2025.119858>>. Consulté le 9 janvier 2026.
- Heim, Andrzej, Tadeusz Gluba, Andrzej Obraniak, Estera Gawot-Młynarczyk et Michał Błaszczuk. 2006. « The effect of wetting parameters on mechanical strength of granulated material ». *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, (2006), p. 237-245. <<https://www.journalssystem.com/ppmp/pdf-79366-15430?filename=The%20effect%20of%20wetting.pdf>>.
- Hillel, Daniel I. 2004. *Physical Aspects - in Encyclopedia of soils in the environment*, Academic Press. Coll. « *ENCYCLOPEDIA OF SOILS IN THE ENVIRONMENT Vol.1* ». Amsterdam : Elsevier academic press, 592 p.
- Hojdová, Maria, Jan Rohovec, Vladislav Chrástný, Vít Penížek et Tomáš Navrátil. 2015. « The Influence of Sample Drying Procedures on Mercury Concentrations Analyzed in Soils ». *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, vol. 94, n° 5, p. 570-576. <<https://doi.org/10.1007/s00128-015-1521-9>>.
- Howard, Jeffrey. 2017. *Anthropogenic Soils*. Coll. « *Progress in Soil Science* ». Cham : Springer International Publishing. <<https://doi.org/10.1007/978-3-319-54331-4>>.
- IAEA. 2004. *Soil sampling for environmental contaminants*. Coll. « *IAEA-TECDOC-1415* ». Vienna : International Atomic Energy Agency, 81 p. <https://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/te_1415_web.pdf>.
- ISO IEC. 2008. *Uncertainty of measurement — Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM:1995)*. <www.bsigroup.com/contentassets/fb7f1499fa6f43c6b9084be8c2378bc9/iso_iec_guide_98-3_2008e---uncertainty-of-measurement---part-3-guide-to-the-expression-of-uncertainty-in-measurement-gum1995.pdf>.
- ITRC. 2019. *Implementing Advanced Site Characterization Tools*. <https://asct-1.itrcweb.org/asct_full_pdf_12_15_19.pdf>.

- ITRC. 2020. Incremental Sampling Methodology (ISM) Update. <https://ism-2.itrcweb.org/wp-content/uploads/2020/11/itrc_ism_compiled_508_092523.pdf>.
- Iveson, Simon M., James D. Litster, Karen Hapgood et Bryan J. Ennis. 2001. « Nucleation, growth and breakage phenomena in agitated wet granulation processes: a review ». *Powder Technology*, vol. 117, n° 1-2, p. 3-39. <[https://doi.org/10.1016/S0032-5910\(01\)00313-8](https://doi.org/10.1016/S0032-5910(01)00313-8)>.
- Jaeger, H. M. et Sidney R. Nagel. 1992. « Physics of the Granular State ». *Science*, vol. 255, n° 5051, p. 1523-1531. <<https://doi.org/10.1126/science.255.5051.1523>>.
- Jaeger, Heinrich M., Sidney R. Nagel et Robert P. Behringer. 1996. « The Physics of Granular Materials ». *Physics Today*, vol. 49, n° 4, p. 32-38. <<https://doi.org/10.1063/1.881494>>.
- Janssen, Hans-gerd et David Benanou. 2014. « Three Wizards of Sample Preparation ». *The Analytical Scientist*, UK, n° 18, p. 1-8. <<https://theanalyticalscientist.com/techniques-tools/three-wizards-of-sample-preparation>>.
- Karczewska, Anna, Agnieszka Dradrach, Bernard Galka et Katarzyna Szopka. 2022. « Does Soil Drying in a Lab Affect Arsenic Speciation in Strongly Contaminated Soils? ». *Minerals*, vol. 12, n° 2, p. 223. <<https://doi.org/10.3390/min12020223>>.
- Kim, Juhee, Heyyeon Lim, Yoojin Jang, Minseok Park, Deok Hyun Moon, Goontaek Lee et Seunghun Hyun. 2025. « Effect of drying treatment on the leachability of metallic elements (Zn, As, Cd, and Pb) from amended mine soils during batch leaching experiments ». *Environmental Pollution*, vol. 374, p. 126246. <<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2025.126246>>.
- Kotz, Samuel et Norman Lloyd Johnson. 1982. *Encyclopedia of statistical sciences*. New York Chichester Brisbane [etc.] : J. Wiley & sons, 490 p.
- Kurfurst, Ulrich, André Desaulles, Albert Rehnert et Herbert Muntau. 2004. « Estimation of measurement uncertainty by the budget approach for heavy metal content in soils under different land use ». *Accreditation and Quality Assurance*, vol. 9, n° 1-2, p. 64-75. <<https://doi.org/10.1007/s00769-003-0697-6>>.
- Mason, B J. 1992. *Preparation of soil sampling protocols: Sampling techniques and strategies*. EPA/600/R-92/128. LAS VEGAS, NEVADA : OFFICE OF RESEARCH AND DEVELOPMENT USEPA, Medium: X; Size: Pages: (166 p) p. <<https://doi.org/EPA/600/R-92/128>>.
- Mattigod, S. V. et W. J. Martin. 2001. *Radionuclide Activities in Contaminated Soils: Effects of Sampling Bias on Remediation of Coarse-Grained Soils in Hanford Formation*. <https://digital.library.unt.edu/ark:/67531/metadc723860/m2/1/high_res_d/786811.pdf>.

- MDDEFP. 2012. Lignes directrices sur l'évaluation des teneurs de fond naturelles dans les sols. <https://www.environnement.gouv.qc.ca/sol/terrains/lignes_evaluation-teneurs.pdf>.
- MELCC. 2023. Détermination des métaux : méthode par spectrométrie de masse à source ionisante au plasma d'argon, MA. 200 – Mét. 1.2. <<https://www.ceaeq.gouv.qc.ca/methodes/pdf/methode-analyse-200-metaux.pdf>>.
- MELCCFP. 2016. Guide de caractérisation physicochimique de l'état initial des sols avant l'implantation d'un projet industriel. <<https://www.environnement.gouv.qc.ca/sol/terrains/guide/caracterisation-avant-projet-industriel.pdf>>.
- MELCCFP. 2020. Détermination des métaux : méthode par spectrométrie de masse à source ionisante au plasma d'argon, MA. 200 – Mét. 1.2. <<https://www.ceaeq.gouv.qc.ca/methodes/pdf/methode-analyse-200-metaux.pdf>>.
- MELCCFP. 2023. Guide d'échantillonnage à des fins d'analyses environnementales Cahier 1. <<https://www.ceaeq.gouv.qc.ca/documents/publications/echantillonnage/generalitesc1.pdf>>.
- MELCCFP. 2024. Guide de caractérisation des terrains. <<https://www.environnement.gouv.qc.ca/sol/terrains/guide/guidecaracterisation.pdf>>.
- MELCCFP. 2025a. Guide d'échantillonnage à des fins d'analyses environnementales: Cahier 5-Échantillonnage des sols. <<https://www.ceaeq.gouv.qc.ca/documents/publications/echantillonnage/solsc5.pdf>>.
- MELCCFP. 2025b. Guide d'échantillonnage à des fins d'analyses environnementales Cahier 8 – Échantillonnage des matières dangereuses. <https://www.ceaeq.gouv.qc.ca/documents/publications/echantillonnage/mat_dang_C8.pdf>.
- MELCCFP. 2025c. Règlement sur l'enfouissement des sols contaminés. <<https://www.legisquebec.gouv.qc.ca/fr/pdf/rc/Q-2,%20R.%2018.pdf>>.
- Minkkinen, Pentti O. et Kim H. Esbensen. 2009. « Grab vs. composite sampling of particulate materials with significant spatial heterogeneity—A simulation study of “correct sampling errors” ». *Analytica Chimica Acta*, vol. 653, n° 1, p. 59-70. <<https://doi.org/10.1016/j.aca.2009.08.039>>.
- Minkkinen, Pentti O. et Kim H. Esbensen. 2018. « Sampling of particulate materials with significant spatial heterogeneity - Theoretical modification of grouping and segregation factors involved with correct sampling errors: Fundamental Sampling

- Error and Grouping and Segregation Error ». *Analytica Chimica Acta*, vol. 1049, p. 47-64. <<https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.10.056>>.
- Minnitt, R. et K. Esbensen. 2017. « Pierre Gy's development of the Theory of Sampling: a retrospective summary with a didactic tutorial on quantitative sampling of one-dimensional lots ». *TOS Forum*, vol. 2013, n° 1, p. 7. <<https://doi.org/10.1255/tosf.96>>.
- Minnitt, Richard. 2022. « The Grouping and Segregation Error in the Rice Experiment ». *Minerals*, vol. 12, n° 3, p. 335. <<https://doi.org/10.3390/min12030335>>.
- Mitarai, Namiko et Franco Nori. 2006. « Wet granular materials ». *Advances in Physics*, vol. 55, n° 1-2, p. 1-45. <<https://doi.org/10.1080/00018730600626065>>.
- Myers, Jeffrey C. 1997. *Geostatistical error management: quantifying uncertainty for environmental sampling and mapping*. Chichester : John Wiley.
- Naeth, M. Anne, Leonard A. Leskiw, J. Anthony Brierley, C. James Warren, Kevin Keys, Konstantin Dlusskiy, Ronggui Wu, Graeme A. Spiers, Jorden Laskosky, Maja Krzic, Gary Patterson et Angela Bedard-Haughn. 2023. « Revised proposed classification for human modified soils in Canada: Anthroposolic order ». *Canadian Journal of Soil Science*, vol. 103, n° 1, p. 81-102. <<https://doi.org/10.1139/cjss-2022-0033>>.
- Namieśnik, Jacek et Anna Rabajczyk. 2010. « The speciation and physico-chemical forms of metals in surface waters and sediments ». *Chemical Speciation & Bioavailability*, vol. 22, n° 1, p. 1-24. <<https://doi.org/10.3184/095422910X12632119406391>>.
- Nimmo, John R. et Kim S. Perkins. 2002. « 2.6 Aggregate Stability and Size Distribution ». In *Methods of soil analysis, Part 4-Physical methods*, sous la dir. de Dane, Jacob H. et G. Clarke Topp, 1^{re} éd., p. 317-328. Coll. « Soil Science Society of America », vol. 5. Madison, Wisconsin, USA : Wiley. <<https://doi.org/10.2136/sssabookser5.4.c14>>.
- NRCC, éd. 1998. *The Canadian system of soil classification*. Coll. « Research Branch, Agriculture and Agri-Food Canada », vol. 1646. Ottawa : National Research Council of Canada, 187 p. <<https://sis.agr.gc.ca/cansis/publications/manuals/1998-cssc-ed3/index.html>>.
- OMECPP. 2021. *Protocol for Analytical Methods Used in the Assessment of Properties under Part XV.1 of the Environmental Protection Act and Excess Soil Quality (New version of 2011)*. <<https://files.ontario.ca/mecp-protocol-analytical-methods-assessment-environmental-protection-act-excess-soil-quality-en-2021-02-19.pdf>>.
- ONU. 2015. *Base de référence mondiale pour les ressources en sols 2014 Système international de classification des sols pour nommer les sols et élaborer des légendes de cartes pédologiques*. 106. Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture, 216 p.

<<https://openknowledge.fao.org/server/api/core/bitstreams/dal1c1333-a2ac-4161-993a-b0ae955e9c93/content>>.

Pavao-Zuckerman, Mitchell A. 2008. « The Nature of Urban Soils and Their Role in Ecological Restoration in Cities ». *Restoration Ecology*, vol. 16, n° 4, p. 642-649. <<https://doi.org/10.1111/j.1526-100X.2008.00486.x>>.

Petersen, Ib Finn. 2004. « Blending in circular and longitudinal mixing piles ». *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, vol. 74, n° 1, p. 135-141. <<https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2004.03.018>>.

Petersen, Lars, Casper K. Dahl et Kim H. Esbensen. 2004. « Representative mass reduction in sampling—a critical survey of techniques and hardware ». *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, vol. 74, n° 1, p. 95-114. <<https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2004.03.020>>.

Petersen, Lars et Kim H. Esbensen. 2005. « Representative process sampling for reliable data analysis—a tutorial ». *Journal of Chemometrics*, vol. 19, n° 11-12, p. 625-647. <<https://doi.org/10.1002/cem.968>>.

Petersen, Lars, Pentti Minkkinen et Kim H. Esbensen. 2005. « Representative sampling for reliable data analysis: Theory of Sampling ». *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, vol. 77, n° 1-2, p. 261-277. <<https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2004.09.013>>.

Pitard, Francis F. 1993. *Pierre Gy's sampling theory and sampling practice: heterogeneity, sampling correctness, and statistical process control*, 2nd ed. Boca Raton, Fla : CRC Press, 488 p.

Pitard, Francis F. 2015. « The advantages and pitfalls of conventional heterogeneity tests and a suggested alternative ». *TOS Forum*, n° 5, p. 13. <<https://doi.org/10.1255/tosf.47>>.

Pitard, Francis F. 2019. *Theory of Sampling and Sampling Practice*, 3^e éd. Boca Raton, Fla : Chapman and Hall/CRC, 727 p. <<https://doi.org/10.1201/9781351105934>>.

Pouyat, Richard V., Susan D. Day, Sally Brown, Kirsten Schwarz, Richard E. Shaw, Katalin Szlavecz, Tara L. E. Trammell et Ian D. Yesilonis. 2020. « Urban Soils ». In *Forest and Rangeland Soils of the United States Under Changing Conditions*, sous la dir. de Pouyat, Richard V., Deborah S. Page-Dumroese, Toral Patel-Weynand et Linda H. Geiser, p. 127-144. Cham : Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-45216-2_7>.

Pouyat, Richard V., Katalin Szlavecz, Ian D. Yesilonis, Peter M. Groffman et Kirsten Schwarz. 2010. « Chemical, Physical, and Biological Characteristics of Urban Soils ». In *Agronomy Monographs*, sous la dir. de Aitkenhead-Peterson, Jacqueline et

- Astrid Volder, 1^{re} éd., p. 119-152. vol. 55. Wiley.
<<https://doi.org/10.2134/agronmonogr55.c7>>.
- Ramsey, Charles A. et Alan D. Hewitt. 2005. « A methodology for assessing sample representativeness ». *Environmental Forensics*, vol. 6, n° 1, p. 71-75.
<<https://doi.org/10.1080/15275920590913877>>.
- Ramsey, Michael H, Stephen L R Ellison et Peter Rostron. 2019. *Measurement uncertainty arising from sampling: a guide to methods and approaches*.
<<http://www.eurachem.org>>.
- Ramsey, Michael H. 1998. « Sampling as a source of measurement uncertainty: techniques for quantification and comparison with analytical sources ». *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, vol. 13, n° 2, p. 97-104. <<https://doi.org/10.1039/a706815h>>.
- Ramsey, Michael H. et Peter D. Rostron. 2024. « Measurement uncertainty from sampling and its role in validation of measurement procedures ». *Accreditation and Quality Assurance*, (avril 2024), p. 153-162. <<https://doi.org/10.1007/s00769-024-01575-0>>.
- Schwartz, C., L Florentin, D Charpentier, S Muzika et J.L. Morel. 2001. « Le pédologue en milieux industriels et urbains. I. Sols d'une friche industrielle ». *Étude et Gestion des Sols*, (2001), p. 135-148. <<https://hal.inrae.fr/hal-02678057v1>>.
- Skoog, Douglas A., Donald Markham West, F. James Holler et Stanley R. Crouch, éd. 2014. *Fundamentals of analytical chemistry*, 9. éd., International ed. Melbourne : Brooks/Cole, Cengage Learning, 1088 p.
- Sona, Mirela. 2011. « Identification des facteurs granulochimiques influençant la mesure de la concentration des métaux dans les sols anthropiques urbains. » *Mémoire de maîtrise*, Montréal, ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE UNIVERSITÉ DU QUÉBEC, 157 p. <https://espace.etsmtl.ca/id/eprint/914/1/SONA_Mirela.pdf>.
- Sona, Mirela et Jean-Sébastien Dubé. 2021. « Sampling particulate matter for analysis – Controlling uncertainty and bias using the theory of sampling ». *Analytica Chimica Acta*, vol. 1185, p. 338982. <<https://doi.org/10.1016/j.aca.2021.338982>>.
- Sona, Mirela, Jean-Sébastien Dubé et François Duhaime. 2015. « Représentativité de l'échantillonnage d'un sol contaminé en pile : effets de l'humidité, de la concentration du contaminant et de la technique d'échantillonnage ». In *in GeoQuebec - 68th Canadian Geotechnical Conference*. (septembre 2015).
- Sona, Mirela, Jean-Sébastien Dubé, François Duhaime et Yannic Éthier. 2017. « Influence of sampling mode and soil humidity on the reproducibility of particle size distribution ». In *70th Canadian Geotechnical Conference Ottawa*. (octobre 2017), p. 8. <<https://espace2.etsmtl.ca/id/eprint/16717>>.

- Spangenberg, I. C. et R. C.A. Minnitt. 2014. « An overview of sampling best practice in african mining ». *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, vol. 114, n° 1, p. 91-102.
- Townsend, Timothy, Thabet Tolaymat, Kevin Leo et Jenna Jambeck. 2004. « Heavy metals in recovered fines from construction and demolition debris recycling facilities in Florida ». *Science of The Total Environment*, (octobre 2004), p. 1-11.
<<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.03.011>>.
- Trammell, Tara L. E., Richard V. Pouyat et Vince D 'Amico. 2022. « Heterogeneity in soil chemistry relates to urbanization while soil homogeneity relates to plant invasion in small temperate deciduous forests ». *Landscape Ecology*, vol. 37, n° 5, p. 1417-1429.
<<https://doi.org/10.1007/s10980-022-01409-9>>.
- Turvani, Margherita et Stefania Tonin. 2008. « Brownfields remediation and reuse: An opportunity for urban sustainable development ». *Sustainable Development and Environmental Management: Experiences and Case Studies*, p. 397-411.
<https://doi.org/10.1007/978-1-4020-8229-0_28>.
- United Nations. 2025. *World Urbanization Prospects 2025*.
<https://population.un.org/wup/assets/Publications/undesa_pd_2025_wup2025_summary_of_results_final.pdf>.
- US EPA. 1996. *Acid digestion of sediments, sludges, and soils*.
<<https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-06/documents/epa-3050b.pdf>>.
- US EPA. 2019. *Incremental Sampling Methodology (ISM) at Polychlorinated Biphenyl (PCB) Cleanup Sites*. <https://www.epa.gov/sites/default/files/2019-08/documents/incremental_sampling_methodology_at_pcb_cleanup_sites.pdf>.
- US EPA. 2023. *Science and Ecosystem Support Division - Operating Procedure: Soil Sampling (SESDDPROC-300-R3) LSASDDPROC-300-R5*.
<<https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-06/documents/Soil-Sampling.pdf>>.
- Vickers, A. G. Ll, W. B. Kindzierski, T. T. Wong, J. G. Carss et J. G. Agar. 2008. « Implications of data uncertainty in geo-environmental site assessment ». In *A Heritage of Innovation*. (Edmonton, 2008).
<<https://members.cgs.ca/documents/conference2008/GEO2008/pdfs/126.pdf>>.
- Wagner, Claas et Kim H. Esbensen. 2015. « Theory of sampling: Four critical success factors before analysis ». *Journal of AOAC International*, vol. 98, n° 2, p. 275-281.
<<https://doi.org/10.5740/jaoacint.14-236>>.
- Wang, Ji-Peng, Elena Gallo, Bertrand François, Fabio Gabrieli et Pierre Lambert. 2017. « Capillary force and rupture of funicular liquid bridges between three spherical

bodies ». Powder Technology, vol. 305, p. 89-98.

<<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2016.09.060>>. Consulté le 30 avril 2026.

Wilding, Larry P. et Robert J. Ahrens. 2001. Soil Taxonomy: Provisions for Anthropogenically Impacted Soils. 7. Hungary : EUROPEAN SOIL BUREAU, 15 p. <https://esdac.jrc.ec.europa.eu/events/SoilClassification_2001/PDF/202Wilding.pdf>.

Zhang, J. et C. Zhang. 2012. « Sampling and sampling strategies for environmental analysis ». International Journal of Environmental Analytical Chemistry, vol. 92, n° 4, p. 466-478. <<https://doi.org/10.1080/03067319.2011.581371>>.

