



**GEOQuébec
2015**

Challenges from North to South
Des défis du Nord au Sud

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

Mirela Sona, Jean-Sébastien Dubé et François Duhaime
Laboratoire de géotechnique et de génie géoenvironnemental (LG2)
Département de génie de la construction
École de technologie supérieure, Montréal, Canada

ABSTRACT

Environmental site assessment remains a challenge, notably because of a lack of clear guidelines on how to obtain representative soil samples. The objective of this study was to quantify the representativeness of samples obtained from contaminated soil in a loose state. Sampling was performed at the lab scale on an artificial contaminated soil, which enabled the quantification of bias, variance and representativeness of two sampling procedures, namely grab sampling and a sampling procedure developed at the LG2. The effects of soil humidity and the initial analyte (contaminant) concentration on sampling representativeness were also examined. Results have shown that the sampling procedure developed at the LG2 produced samples which were less biased and more reproducible, hence more representative, than those obtained by grab sampling. Results have also shown that, for both sampling procedures, sampling reproducibility was increased when the soil was wet rather than dry.

RÉSUMÉ

La caractérisation des sols contaminés demeure un défi, entre autre, car il n'y a pas de directives précises concernant l'obtention d'échantillons représentatifs sur le terrain. L'objectif de cette étude a été de quantifier la représentativité de l'échantillonnage d'un sol lâche en pile. L'échantillonnage a été réalisé à l'échelle du laboratoire sur un sol contaminé artificiel, ce qui a permis de quantifier le biais, la variance et la représentativité de deux méthodes d'échantillonnage, soit le grappillage et une méthode alternative développée au LG2. Les effets de l'humidité du sol et de la concentration initiale de l'analyte (contaminant) sur la représentativité de l'échantillonnage ont aussi été étudiés. Les résultats ont montré que la méthode alternative permet de réduire le biais et la variance des mesures de concentrations, donc d'obtenir des résultats plus représentatifs que le grappillage. Les résultats ont également montré que la variabilité des résultats est moins grande lorsque le sol est humide que lorsqu'il est sec et ce, pour les deux méthodes d'échantillonnage.

1 INTRODUCTION

La gestion des sols contaminés occupe une place importante dans le domaine géo-environnemental. Les défis sont majeurs, car les polluants sont de plus en plus nombreux (éléments traces, nanomatériaux, pesticides, produits pétroliers, pharmaceutiques et radioactifs).

Bien que le domaine analytique ait fait de grands pas autant dans la précision de mesure des appareils que dans l'analyse et l'interprétation des données, l'échantillonnage des sols aux fins d'analyse demeure, quant à lui, le point faible du processus de caractérisation des sols.

Les résultats analytiques, bien qu'ils puissent être précis pour les quelques grammes de sol soumis à l'analyse, peuvent ne pas être représentatifs du degré de contamination sur le terrain si les méthodes de prélèvement ne sont pas appropriées (Zhang et Zhang, 2012).

Le sol est une matière granulaire intrinsèquement hétérogène, ce qui engendre, par définition, des erreurs lors de son échantillonnage. La théorie de l'échantillonnage des matières morcelées, aussi appelée théorie de Gy (Gy, 2004a-b), décrit les erreurs pouvant résulter de cette hétérogénéité ainsi que les moyens pour les contrôler. Par ailleurs, comme c'est le cas de plusieurs sites urbains contaminés, des débris de démolition, des résidus

industriels, des sols contaminés exogènes au site se mélangent au sol en place, ce qui cause un accroissement important de l'hétérogénéité. Ainsi, la réduction de la masse d'une parcelle de milliers de kilogrammes à échantillonner aux quelques grammes de sol nécessaires aux fins d'analyses se transforme actuellement en un scénario très simple contrairement à la complexité de la situation : le sol, généralement ses particules < 2 mm, est grappillé dans les endroits les plus accessibles (ex. la surface d'une pile, la paroi de tranchée) sans prendre en considération, la variabilité spatiale à petite échelle, la ségrégation ou l'agglomération des particules.

Il est vrai que les guides et les normes d'échantillonnage recommandent d'obtenir des échantillons représentatifs, mais peu de détails, voire aucun, sont fournis sur la manière de les obtenir et ce, que ce soit sur le terrain ou en laboratoire. Dans la plupart de cas, il existe des indications sur le prélèvement d'échantillons en forage ou en pile, mais sans évaluer la représentativité de ces approches. Aussi, les lignes directrices disponibles s'attardent beaucoup aux procédures de nettoyage des contenants, de transport, d'identification et d'entreposage des échantillons (MDDEP, 2003, 2008, 2010; ASTM, 2001a-b; ASTM, 2003a-c; IAEA, 2004).

L'objectif de cette étude était d'étudier la représentativité de deux méthodes d'échantillonnage utilisées sur un sol lâche en pile. La première méthode a été inspirée par la phase d'échantillonnage primaire de la méthode développée par Boudreault et al. (2012) et la seconde correspondait au grappillage couramment utilisé en pratique. L'étude a été effectuée en laboratoire sur un sol artificiel et constitue donc une modélisation physique de l'échantillonnage d'un sol à l'état lâche en pile. Le sol artificiel a été constitué de pierre concassée et de microsphères d'acier, ces dernières étant le « contaminant » dont la concentration devait être déterminée. Ce sol modèle a été utilisé afin de pouvoir quantifier la variance relative et le biais d'échantillonnage, lesquels sont les deux composants de la représentativité (voir équations [1] à [4] ci-dessous). En effet, le biais ne peut être déterminé lors de l'échantillonnage d'un sol réel, car la concentration réelle du contaminant n'est jamais connue. L'effet de la méthode d'échantillonnage, de la concentration initiale du lot et de l'humidité du sol ont été étudiés.

2 MATÉRIEL ET MÉTHODES

Le terme de sol sera utilisé ici pour désigner le matériau modèle décrit à la section précédente.

Ainsi, deux lots de sol ont été constitués à l'aide de pierre concassée ($C_u = 20$, $C_c = 0.39$) à des concentrations différentes de microsphères d'acier (diamètre de 1,4 mm), soit 100 000 ppm et 10 000 ppm. Ces lots ont été désignés C+ et C-, respectivement. L'analyse de chaque lot a été effectuée à l'état sec (S) et à l'état humide (H) (teneur en eau de 5% massique) et pour deux méthodes d'échantillonnage : une approche par grappillage (G) et une méthode alternative (A) basée sur la méthode développée par Boudreault et al. (2012). La Figure 1 présente le schéma expérimental de cette étude et chaque condition expérimentale en résultant, soit GSC+ à AHC-.

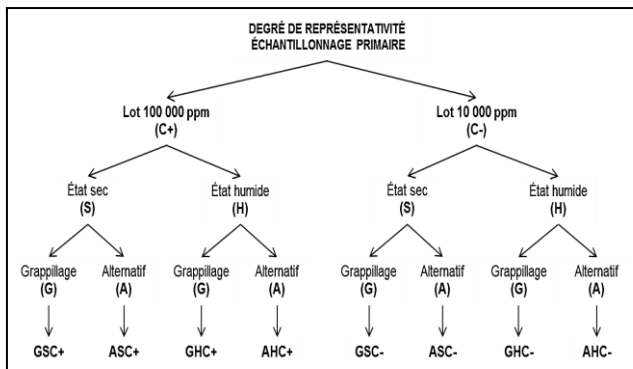


Figure 1. Schéma expérimental

Une masse initiale de 45.58 kg a été utilisée pour chaque lot. Cette masse a été déterminée à l'aide de la théorie de Gy afin de respecter une variance due à l'erreur fondamentale d'échantillonnage de 0.0225 ($CV = 15\%$) (Gy, 200a-b).

2.1 Échantillonnage alternatif (méthode A)

Pour les quatre cas d'échantillonnage, le sol a été étalé en trois couches en forme d'une pile longitudinale (Figure 2.A) de 450 cm de longueur, 25 cm de largeur et 10 cm de hauteur. À l'aide du gabarit de délimitation (Figure 3), quinze incréments ont été délimités perpendiculairement à l'axe longitudinal de la pile et sur toute sa hauteur (Figure 2.B). L'ouverture du gabarit de délimitation était de 15 cm, soit 3 fois le diamètre maximal des particules du sol. Les incréments ainsi délimités ont ensuite été extraits et placés dans des contenants identifiés (Figure 2.C).

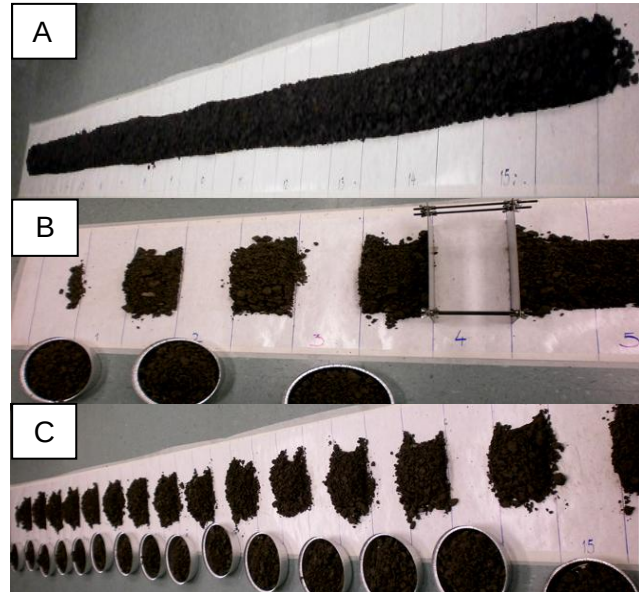


Figure 1. Échantillonnage alternatif



Figure 2. Gabarit de délimitation d'incrément

Les incréments ont été pesés et les masses variaient entre 1900 g et 1400 g à l'état sec et entre 1800 g et 1400 g à l'état humide. Les incréments humides ont été séchés à l'étuve à une température de 110 °C, puis, les agglomérations de particules ont été désagrégées à l'aide d'un pilon en bois.

Les microsphères ont été récupérées de chaque incrément à l'aide d'un aimant, puis lavées, séchées et pesées. Les concentrations ainsi mesurées dans chaque incrément ont été comparées à la concentration connue du lot afin de quantifier l'erreur relative et le biais d'échantillonnage. La variance d'échantillonnage a

également été mesurée afin de pouvoir déterminer la représentativité (voir équations [1] à [4]).

2.2 Échantillonnage par grappillage

Le restant de chaque pile allongée (après l'échantillonnage alternatif), soit environ 26 kg, a été reformé en une pile conique. De chaque pile conique, quinze échantillons d'environ 500 g ont été grappillés. Chaque échantillon a été identifié et pesé. Ensuite, les mêmes étapes de séchage, de tamisage, d'extraction et de quantification des microsphères ont été utilisées en vue de quantifier le biais, la variance et la représentativité (selon les équations [1] à [4]).

2.3 Calculs

Le biais, la variance relative et la représentativité d'échantillonnage ont été calculés selon les équations [1] à [4] respectivement,

$$E = \frac{a_s - a_L}{a_L} \quad [1]$$

$$m(E) = \frac{m(a_s) - a_L}{a_L} \quad [2]$$

$$s(E)^2 = \frac{s(a_s)^2}{\bar{x}(a_s)^2} \quad [3]$$

$$r^2(E) = s^2(E) + m^2(E) \quad [4]$$

où E = erreur relative de mesure due à l'échantillonnage
 $m(a_s)$ = estimé de la concentration du lot (ppm)
 a_s = concentration de l'incrément (ppm)
 a_L = concentration vraie du lot (ppm)
 $s(a_s)^2$ = variance de a_s
 $\bar{x}(a_s)^2$ = moyenne au carré de a_s
 $r^2(E)$ = représentativité d'échantillonnage
 $m^2(E)$ = carré du biais d'échantillonnage
 $s^2(E)$ = variance relative d'échantillonnage

L'erreur relative (E) a été calculée pour chaque incrément.

2.4 Analyse des données

L'analyse des données a été effectuée avec le logiciel Minitab version 16.2.1. Une ANOVA à trois facteurs, soit la concentration, la teneur en eau et la méthode d'échantillonnage, a été utilisée afin de mettre en évidence l'influence de ces facteurs sur l'erreur relative d'échantillonnage. Des comparaisons deux-à-deux des erreurs relatives moyennes d'intérêt ont été réalisées à l'aide du test de simultanéité de Tukey, à un niveau de confiance de 95%. L'ANOVA a été utilisée préférentiellement aux tests non-paramétriques (ex. Kruskal-Wallis ou Friedman) à cause de sa capacité à analyser plus de deux niveaux de facteurs et de réaliser des comparaisons de moyennes deux-à-deux. Par ailleurs, tous les ensembles de données, sauf GSC- ont passé le test de normalité d'Anderson-Darling. Par contre, plusieurs des variances comparées étaient inégales selon le test F (données normales) ou de Levene (données non normales). Ainsi, même si les hypothèses de normalité et d'égalité des

variances n'ont pas toujours été respectées, il a été décidé d'utiliser l'ANOVA étant donné sa robustesse face à ces violations dans le cas d'ensemble égaux.

L'analyse d'égalité des variances (tests F, de Bartlett ou de Levene) a également été utilisée afin de comparer la reproductibilité des mesures obtenues pour chaque condition expérimentale. La représentativité a été déterminée à l'aide des équations [2] à [4].

3 RÉSULTATS

3.1 Analyse des concentrations en microsphères des incréments

La Figure 4 présente le sommaire des concentrations mesurées sur les quinze incréments de chaque lot. Il est à constater que, pour l'échantillonnage du sol sec, les étendues des valeurs des concentrations sont plus grandes que celles pour l'échantillonnage du sol humide et ce, autant pour le grappillage que pour la méthode alternative. L'humidité semble avoir eu pour effet de diminuer la dispersion des valeurs de concentrations autour de la moyenne. Les erreurs relatives mesurées pour chaque cas sont présentées à la section 3.3.

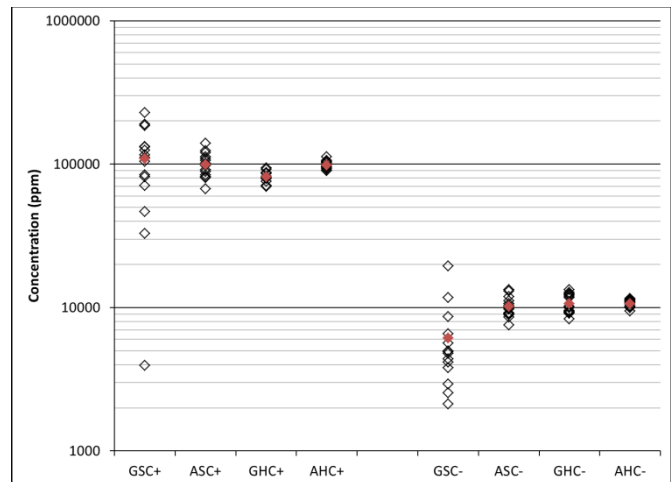


Figure 3. Concentrations en microsphères pour les différents cas étudiés (losanges rouges = concentration moyenne)

3.2 Erreur relative et biais d'échantillonnage

L'ANOVA a permis d'établir si la concentration initiale de l'analyte dans le sol, l'humidité du sol et la méthode d'échantillonnage ont eu un effet significatif sur l'erreur relative d'échantillonnage. Les résultats de l'ANOVA sont présentés au Tableau 1. La méthode d'échantillonnage a eu un effet principal significatif sur l'erreur relative d'échantillonnage, contrairement à l'humidité du sol ou à la concentration du lot. Ainsi, la méthode alternative développée au LG2 produit globalement une erreur relative de 1.47% alors que le grappillage produit globalement une erreur relative de -10.4%.

Toutefois, pour mieux comprendre ce que cet effet principal implique, il est important de considérer les interactions entre les facteurs ainsi que les comparaisons deux-à-deux des erreurs relatives moyennes. Le Tableau 1 et la Figure 5 présentent les interactions entre les facteurs et, par souci de concision, seuls les résultats des comparaisons deux-à-deux d'intérêt sont discutés ici.

Il n'y a pas d'interaction globalement significative entre la méthode d'échantillonnage et la concentration (Tableau 1; $p = 0.1070$). Le test de Tukey confirme ceci pour la comparaison entre l'erreur relative moyenne obtenue par la méthode alternative et celle obtenue par grappillage pour le lot de 100 000 ppm ($p = 0.9718$). Cependant, le test de Tukey montre qu'il existe une différence significative ($p = 0.0360$) entre l'erreur relative moyenne obtenue par la méthode alternative, soit 4.08%, et celle obtenue par grappillage, soit -16.3%, pour le lot de 10 000 ppm.

Par ailleurs, une interaction significative (Tableau 1; $p = 0.0003$) a été obtenue entre la concentration du lot et l'humidité. Le test de Tukey a montré que l'humidité a eu un effet significatif ($p = 0.0057$) sur l'erreur relative pour le lot de 10 000 ppm seulement et que, pour ce lot, les sols à l'état sec ou humide engendrent des erreurs relatives moyennes de -18.7% et de 6.43% respectivement. Aucune différence significative due à l'humidité n'a été mesurée pour le lot de 100 000 ppm ($p = 0.2406$).

Tableau 1. Résultats de l'ANOVA à trois facteurs

Source	Probabilité p*
EFFETS PRINCIPAUX	
A: Concentration du lot	0.5297
B: Méthode d'échantillonnage	0.0268
C: Humidité	0.2966
INTERACTIONS	
A-B	0.1070
A-C	0.0003
B-C	0.5413
A-B-C	0.0017

(* $p < 0,05$ indique différence significative)

Finalement, en examinant l'interaction significative mesurée entre les trois niveaux de facteurs (Tableau 1; $p = 0.0017$), on constate que celle-ci est due à une seule différence significative ($p = 0.0047$) d'erreur relative moyenne mesurée entre les deux méthodes et ce, pour l'échantillonnage du lot de 10 000 ppm à l'état sec. Ainsi, pour ce lot, le grappillage a engendré une erreur relative moyenne de -38.9%, alors que la méthode alternative, une erreur relative moyenne de 1.64%.

Il est donc ressorti qu'une combinaison d'un sol à l'état sec et d'une concentration plus petite a été particulièrement problématique lors de l'utilisation du grappillage en causant de grandes erreurs relatives de mesures, dont les moyennes étaient systématiquement négatives. Il est également apparu que la méthode alternative a permis de réduire les erreurs relatives des mesures produites. Les méthodes d'échantillonnage ont produit des erreurs relatives plus petites et statistiquement identiques lorsqu'elles ont été utilisées sur un sol à l'état humide ou

possédant une plus grande concentration d'analyte. Ces observations ressortent également en observant les graphiques de la Figure 6 où l'erreur relative moyenne de la condition GSC- se distingue particulièrement des autres.

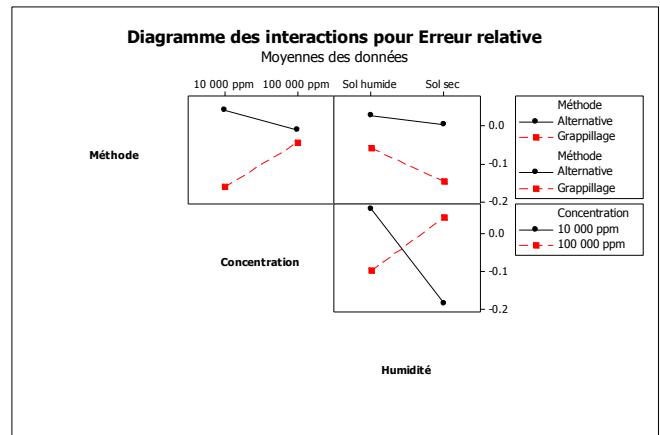


Figure 5. Diagrammes des interactions

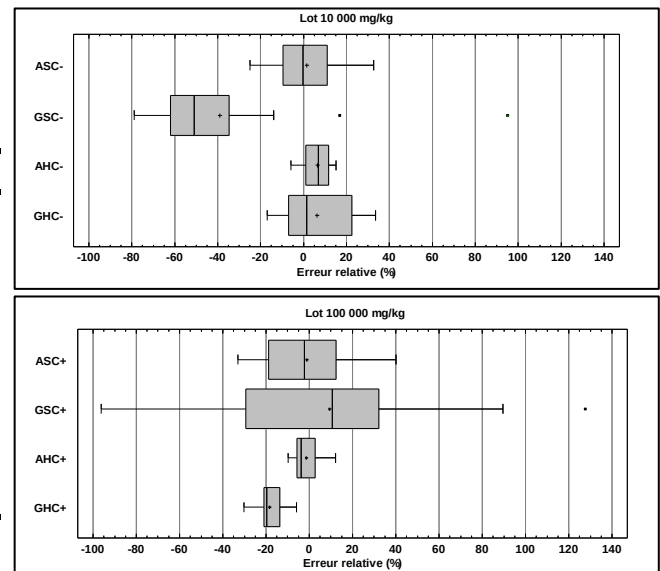


Figure 4. Erreur relative d'échantillonnage (%) pour chaque lot

Il est également intéressant de noter qu'à la Figure 6 les conditions de grappillage du sol sec, soit GSC- et GSC+, montrent une dispersion plus grande ainsi que des erreurs relatives extrêmes pouvant atteindre, voire dépasser 100%.

3.3 Variance relative d'échantillonnage

Les résultats des tests d'égalité des variances sont présentés aux figures 7 à 9. Ces figures présentent les écarts-types (c.-à-d. racine carrée de la variance) pour chaque condition expérimentale et leur intervalle de confiance à 95% respectif.

La Figure 7 montre que les tests de Bartlett ($p = 0.000$) et de Levene ($p = 0.000$) indiquent qu'il existe une différence significative entre au moins deux variances mesurées. À l'aide des Figures 7 à 9, on constate aisément

que les variances les plus grandes ont été mesurées lors de l'échantillonnage du lot de 100 000 ppm et ce, particulièrement pour le sol à l'état sec.

Les Figures 8 et 9 présentent les résultats d'un test d'égalité des variances pour chaque lot séparément. Dans les deux cas, le test de Bartlett a identifié au moins une différence significative entre deux variances mesurées, alors que ce fut le cas pour le test de Levene seulement pour le lot de 100 000 ppm. Donc, la Figure 8 montre que les variances obtenues ont été plus grandes pour le sol sec que le sol humide et ce, pour chaque méthode d'échantillonnage. Par ailleurs, la Figure 9 montre que ceci a été le cas pour la méthode alternative seulement (test de Bartlett, $p = 0.000$). Dans le cas du grappillage, il faut considérer le test de Levene, car l'ensemble GSC- ne suit pas une distribution normale (voir section 2.4), et ce dernier indique qu'aucune différence significative n'a été observée. Donc, dans tous les cas, sauf pour le grappillage du lot de 10 000 ppm, on obtient une plus grande reproductibilité lors de l'échantillonnage du sol humide.

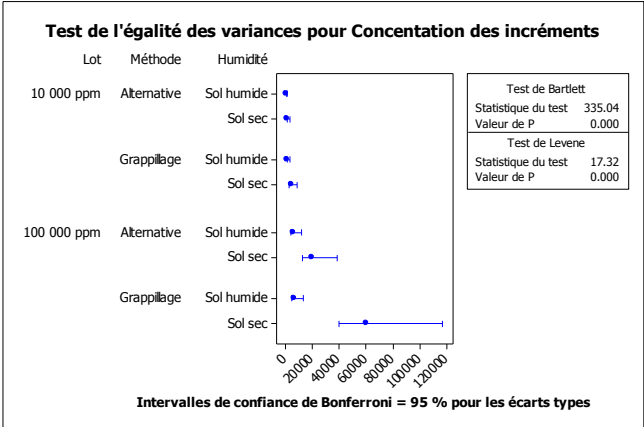


Figure 7. Écarts-types des mesures de concentrations pour l'ensemble des conditions expérimentales

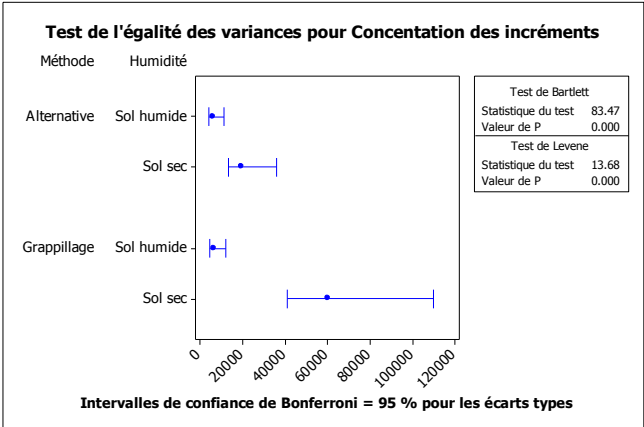


Figure 8. Écarts-types des mesures de concentrations pour l'échantillonnage du lot à 100 000 ppm

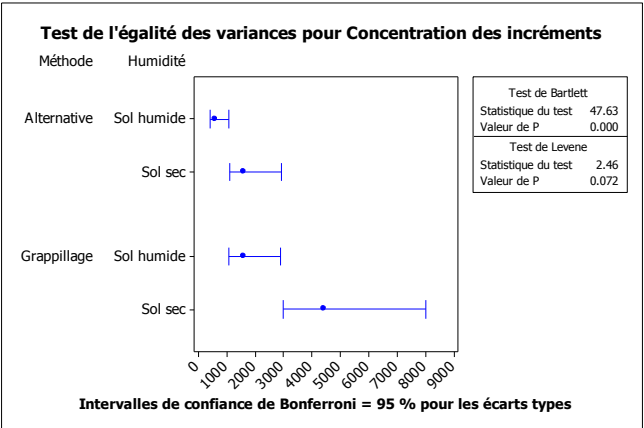


Figure 9. Écarts-types des mesures de concentrations pour l'échantillonnage du lot à 10 000 ppm

3.4 Représentativité

La représentativité de l'échantillonnage, calculée selon l'équation [4], est présentée à la Figure 10 pour chaque condition expérimentale. La Figure 10 présente aussi la décomposition de la représentativité en ses composantes, soit le carré du biais et la variance relative. Il est à noter qu'une valeur plus petite est attribuable à une meilleure représentativité. Ainsi, la méthode alternative produit des résultats analytiques plus représentatifs que le grappillage et l'échantillonnage d'un sol humide permet d'obtenir une meilleure représentativité que l'échantillonnage d'un sol sec. Il apparaît donc que l'utilisation de la méthode alternative sur un sol humide est la combinaison ayant permis d'obtenir les résultats les plus représentatifs, alors que le grappillage du sol sec a produit les résultats les moins représentatifs. Il est aussi intéressant de noter que dans la plupart des cas, la variance relative est la principale source de la perte de représentativité.

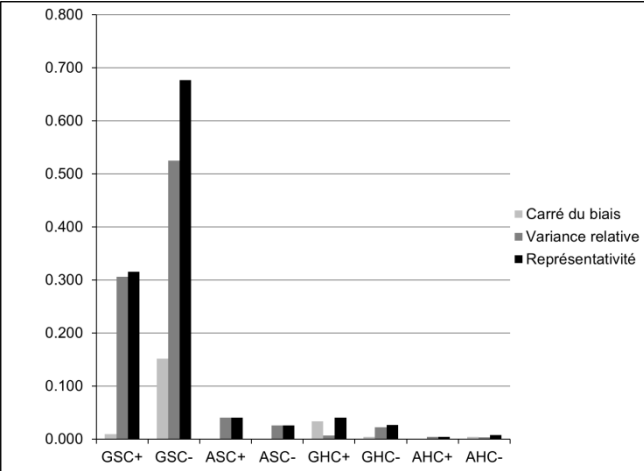


Figure 10. Représentativité d'échantillonnage et ses composantes

4 INTERPRÉTATION DE RÉSULTATS

Selon l'analyse des résultats obtenus, deux facteurs sont ressortis comme ayant une influence sur la représentativité de l'échantillonnage en pile de sols contaminés, soit l'humidité du sol et la technique d'échantillonnage. L'humidité (5% massique) a favorisé la formation d'agglomérations de particules par une pression interstitielle négative (suction) entre celles-ci. Le sol sec et le sol humide avaient la même hétérogénéité de constitution, c.-à-d. qu'ils étaient constitués des mêmes particules. Cependant, les agglomérations de particules causées par l'humidité ont diminué l'hétérogénéité de distribution des particules en réduisant l'effet de ségrégation, c.-à-d. la séparation des particules sous l'effet de la gravité. Les microsphères d'acier et les particules de pierre concassées ayant des masses volumiques très différentes, l'effet de ségrégation était potentiellement important dans le sol sec. Or, on sait que la ségrégation augmente l'hétérogénéité de distribution d'une matière granulaire (Gy, 2004b). On peut donc supposer que le sol humide était moins hétérogène que le sol sec, ce qui a produit une meilleure représentativité des concentrations mesurées pour les deux méthodes d'échantillonnage. La réduction de l'écart de représentativité l'échantillonnage des sols sec et humide illustre bien ceci (Figure 10).

La méthode d'échantillonnage a aussi eu un effet sur la représentativité des résultats analytiques. Que ce soit pour le sol sec ou le sol humide, la méthode alternative d'échantillonnage a permis d'obtenir des résultats plus représentatifs que le grappillage. Ceci s'explique par un meilleur contrôle des erreurs d'échantillonnage (Gy, 2004a). Ces erreurs sont regroupées en erreurs *correctes* d'échantillonnage, lesquelles sont dues à la nature hétérogène des matières granulaires, et en erreurs *incorrectes* d'échantillonnage, lesquelles résultent de pratiques d'échantillonnage non-probabilistes (incorrectes). En ce qui concerne les erreurs *incorrectes*, la méthode alternative a permis une délimitation et une extraction probabiliste des incréments, c.-à-d. ayant une probabilité uniforme de sélectionner et d'extraire chaque élément du sol. Ceci a été possible à l'aide du gabarit de délimitation (Figure 3). Le grappillage, en se limitant au sol accessible, c.-à-d. dessus de la pile, ne permet pas une délimitation et une extraction probabiliste. Il introduit ainsi davantage de pertes de représentativité en favorisant potentiellement le prélèvement de certains types de particules au détriment des autres types. Les erreurs relatives beaucoup plus grandes et plus variables mesurées pour le grappillage du sol sec (Figure 6) illustrent bien ceci.

5 CONCLUSION

Cette étude a été réalisée afin de quantifier la représentativité de l'échantillonnage de sols contaminés ainsi que ses composantes, soit le biais et la variance. Pour ce faire, un « sol » artificiel a été constitué à partir de pierre concassée et de microsphères d'acier, ces dernières représentant le « contaminant ». Sans un tel matériau dont la concentration initiale était connue *a priori*, il aurait été impossible de mesurer le biais et donc, la représentativité. À

l'aide de ce sol contaminé modèle, l'effet sur la représentativité de l'humidité du sol, de la concentration initiale du lot et de la méthode d'échantillonnage ont été étudiés. Les méthodes d'échantillonnage étudiées ont été le grappillage, couramment utilisé en pratique, et une méthode alternative développée au LG2 et visant à contrôler et diminuer les erreurs d'échantillonnage, notamment celles dues à la délimitation et l'extraction incorrecte des échantillons.

Les résultats obtenus ont montré que la méthode d'échantillonnage ainsi que l'humidité ont eu des effets concomitants sur le biais et la variance des concentrations mesurées et donc leur représentativité. Ainsi, il est apparu qu'un meilleur contrôle des erreurs incorrectes d'échantillonnage, tel qu'obtenu avec la méthode alternative, permet d'obtenir des résultats plus représentatifs, particulièrement si le sol est humide. Par contre, le grappillage, particulièrement d'un sol sec a produit les résultats les moins représentatifs. Ainsi, le grappillage a globalement produit des résultats davantage biaisés et moins reproductibles que la méthode alternative d'échantillonnage.

REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient le Conseil de recherche en sciences naturelles et en génie (CRSNG) pour son support financier par la subvention à la découverte accordée au professeur Dubé (RGPIN 249734-13) ainsi que par le programme des Chaires de recherche du Canada (CRSNG 950-218003).

RÉFÉRENCES

- ASTM. 2001a. Standard Guide for Composite Sampling and Field Subsampling for Environmental Waste Management Activities. ASTM D6051-96, ASTM International, West Conshohocken, PA. DOI: 10.1520/D6051-96R01.
- ASTM. 2001b. Standard Guide for Sampling Strategies for Heterogeneous Wastes. ASTM D5956-96, ASTM International, West Conshohocken, PA.
- ASTM. 2003a. Standard Guide for Data Assessment for Environmental Waste Management Activities. ASTM D6323-98, ASTM International, West Conshohocken, PA.
- ASTM. 2003b. Standard Guide for Selection of Sampling Equipment for Waste and Contaminated Media Data Collection Activities. ASTM D6232-03, ASTM International, West Conshohocken, PA.
- ASTM. 2003c. Standard Practice for Derivation of Decision Point and Confidence Limit for Statistical Testing of Mean Concentration in Waste Management Decisions. ASTM D6250-98, ASTM International, West Conshohocken, PA.
- Boudreault, J.-P., Dubé, J.-S., Sona, M. et Hardy, É. 2012. Analysis of procedures for sampling contaminated soils using Gy's sampling theory and practice. *Science of the Total Environment*, 425: 199-207.
- Gy, P. 2004a. Sampling of discrete materials – a new introduction to the theory of sampling. I. Qualitative

- approach. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 74: 7-24.
- Gy, P. 2004b. Sampling of discrete materials – a new introduction to the theory of sampling. II. Quantitative approach- sampling of zero-dimensional objects. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 74: 25-38.
- International Atomic Energy Agency (IAEA). 2004. *Soil sampling for environmental contaminants*. IAEA-TECDOC-1415, Vienne, 75 p.
- Ministère du Développement Durable de l'Environnement et des Parcs du Québec. 2003. *Guide de caractérisation des terrains*. Les publications du Québec, Québec, 111 p.
- Ministère du Développement Durable de l'Environnement et des Parcs du Québec. 2008. *Guide d'échantillonnage à des fins d'analyses environnementales : Cahier 8- Échantillonnage des matières dangereuses*. Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, Québec, 87 p., 1 annexe.
- Ministère du Développement Durable de l'Environnement et des Parcs du Québec. 2010. *Guide d'échantillonnage à des fins d'analyses environnementales: Cahier 5- Échantillonnage des sols*. Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, Québec, 57 p., 3 annexes.
- Zhang, J et Zhang, C. (2012). Sampling and sampling strategies for environmental analysis. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 92(4): 466-478.