

Les Gaz Rares des Gaz Naturels.

A LECTURE DELIVERED BEFORE THE CHEMICAL SOCIETY ON
JUNE 14TH, 1923.

By PROFESSOR CHARLES MOUREU, President of the Société
Chimique de France.

INTRODUCTION.

MONSIEUR LE PRÉSIDENT,
Messieurs et chers collègues,

C'est un honneur insigne, dont je le remercie avec des sentiments de profonde gratitude, que m'a fait le Conseil de la "Chemical Society" en m'invitant à venir exposer devant vous des recherches relatives à une famille d'éléments dont la mise au jour, exclusivement londonienne, marque une des étapes les plus glorieuses de la Science britannique.

Toujours aussi grande, en effet, du point de vue de la Philosophie naturelle, apparaît encore, après plus d'un quart de siècle de conquêtes scientifiques merveilleuses, la découverte de l'argon, bientôt suivie de celle de ses congénères, que firent dans l'air atmosphérique, à Londres, en 1894, Lord Rayleigh et Sir William Ramsay.

L'entrée en scène d'un élément rebelle à toute combinaison était une nouveauté absolue, qui affirmait le caractère capricieux de la matière, et qui ouvrait aux physiciens et aux chimistes un champ de recherches absolument imprévu sur le problème de l'affinité. Si l'on songe, d'autre part, que des milliers de chimistes, avant les deux illustres savants anglais, avaient analysé notre atmosphère sans qu'ils y eussent aperçu ce singulier élément, on pouvait penser que l'étude systématique et approfondie d'autres milieux naturels mettrait en lumière des faits du même ordre encore insoupçonnés. Nombreux apparaissaient ainsi, dans la Nature, les problèmes analogues ou connexes se présentant à l'activité des chercheurs.

Dès l'année qui suivit la découverte de l'argon, l'hélium, qu'on savait, depuis l'éclipse du Soleil du 18 Août 1868 (Frankland et Lockyer, Janssen), exister dans le Soleil, fut extrait par Ramsay d'un minéral uranifère, la clévéite. Peu après, sa présence était reconnue dans l'air par H. Kayser, de Bonn, ainsi que dans diverses étoiles. On sait, et nous reviendrons sur ce point, qu'il se produit dans la désintégration des substances radioactives.

C'est également de l'air que, dans le laboratoire de Ramsay, le krypton, le néon et le xénon furent retirés successivement, en 1898 (Ramsay et Travers).

Les cinq nouveaux gaz sont des corps simples, des éléments.

L'étude de leurs propriétés a montré qu'ils constituent une famille naturelle.

Entre autres caractères communs, mentionnons les suivants, particulièrement remarquables :

1. Ils se sont montrés jusqu'ici absolument inertes au point de vue chimique : on n'a encore pu combiner aucun d'eux avec un corps quelconque, et l'on n'en connaît aucun composé défini.

2. D'après le rapport $\frac{C}{c}$ des chaleurs spécifiques à pression constante aux chaleurs spécifiques à volume constant, rapport qu'on a déterminé en mesurant la vitesse du son dans ces gaz, leurs molécules sont formées d'un seul atome.

3. Ils présentent des spectres très nets de lignes.

Voici leurs principales constantes :

	Pds. du litre normal (en gr.) $t = 0^{\circ}$ $H = 760$.	Poids ato- miques.	Points d'ébulli- tion sous 760 mm.	Tempéra- tures critiques (en de- grés centi- grades).	Pressions criti- ques en atmosph.
Hélium	0.17834	4.00	-268.89	-267.91	2.26
Néon	0.8985	20.2	-245.93	-227.36	26.86
Argon	1.7837	39.9	-185.85	-122.45	48.00
Krypton	3.708	82.92	-151.8	-62.50	54.27
Xénon	5.851	130.2	-106.9	+16.6	58.2

D'après les plus récentes déterminations, l'air atmosphérique renferme les proportions suivantes des cinq gaz :

	Proportions dans 100 parties d'air.	
	En poids.	En volumes.
Argon	1.29	0.9323
Néon	0.0012	0.0018
Hélium	0.00007	0.0005
Krypton *	0.0003	0.0001
Xénon *	0.00004	0.00001

* Ch. Moureu et A. Lepape (recherches inédites).

D'une longue suite de recherches commencées en 1895 et qui ont été poursuivies jusqu'à nos jours, avec, en 1906, le concours de M. Robert Biquard, et, depuis 1907, la collaboration constante de M. Adolphe Lepape, il résulte que les cinq gaz sont présents dans l'atmosphère interne comme dans l'atmosphère externe de la Terre. Ils accompagnent partout l'azote libre dans la Nature, mais toujours en faible proportion. C'est pour cette raison que, en égard aux gaz courants (azote, oxygène, anhydride carbonique), etc., on les désigne généralement sous le nom de *gaz rares*.

Nous avons examiné un grand nombre de gaz naturels. La plupart provenaient de sources thermales. Un certain nombre d'autres

mélanges, de nature variée (grisous, gaz de pétrole, etc.), ont également retenu notre attention. Différents auteurs, en outre, ont exécuté des travaux, généralement assez sommaires, sur le même sujet.

Je vous parlerai successivement des diverses catégories de gaz naturels, qui ont été étudiées.*

I.—*Les Gaz Rares des Sources Thermales.*

A.—*Historique. Hélium et Substances Radioactives.*

(a) Dès la publication des premiers travaux de Rayleigh et Ramsay, l'attention des physiciens et des chimistes fut immédiatement appelée sur les diverses sources gazeuses qu'on rencontre dans la Nature, en vue de la recherche spéciale des nouveaux et si curieux éléments. Un certain nombre de gaz *spontanés* de sources thermales furent rapidement étudiées (Rayleigh et Ramsay, H. Kayser, Bouchard et Troost, Moureu, A. Kellas et Ramsay, Bouchard et Desgrez, Ramsay et Travers; Bamberger; Nasini, Anderlini et Salvadori; Bamberger et Landsiehl, Parmentier et Hurion, Liveing et Dewar, Moissan). Si l'on y trouvait généralement l'argon, dans maintes de ces sources on ne réussissait pas à caractériser l'hélium; la présence du néon était reconnue dans une seule source; quant au krypton et au xénon, on ne les signalait nulle part en dehors de l'air atmosphérique.

(b) En 1903, Ramsay et Soddy annoncèrent que le radium et son émanation (qui est un véritable gaz radioactif) produisent spontanément, et d'une manière continue, de l'hélium.

Avant d'aller plus loin, ouvrant ici une parenthèse, je rappellerai, très brièvement, en quoi consistent les phénomènes essentiels de radioactivité. Considérons le radium, le corps radioactif que nous connaissons le mieux.

Le *radium* est un élément instable, dont l'atome (poids atom.

* Notre sujet a été développé longuement (Historique, technique expérimentale, résultats expérimentaux, conclusion et considérations générales) dans les deux mémoires suivants : *Ch. Moureu, Recherches sur les gaz rares des sources thermales ; leurs enseignements concernant la radioactivité et la Physique du Globe* (Journ. de Chim. Phys. XI (1913), 63-154); *Ch. Moureu et A. Lepape, Les gaz rares des grisous*, Annales de Chimie, (9), t. IV et V (1915-1916). Voir aussi : *Les gaz rares des gaz naturels d'Alsace-Lorraine*, *Ch. Moureu et A. Lepape*, Comptes rendus, t. 171, p. 941 (1920).

Nous avons, au cours de ces dernières années, grandement élargi notre base expérimentale (sources thermales nouvelles, gaz de pétrole, etc.). L'ensemble de nos résultats est résumé dans le présent travail. Toutes ces recherches seront exposées en détail, accompagnées d'une abondante documentation bibliographique, dans les *Annales de l'Institut d'Hydrologie et de Climatologie*, organe de l'Institut d'Hydrologie et de Climatologie récemment fondé (Paris, Collège de France).

226) se fragmente graduellement. Outre l'hélium (poids atom. 4), élément stable et non radioactif, le radium fournit, d'abord, une première substance, un gaz radioactif, auquel Sir E. Rutherford a donné le nom d'*émanation* (*radon*). Ce gaz (poids atom. 222) se détruit spontanément, pour donner un nouveau corps, le *radium A*, lequel, à son tour, se convertit en *radium B*. Le radium B engendre le *radium C*, et Rutherford a pu suivre les transformations jusqu'au *radium F*, lequel est identique au *polonium* ; celui-ci aboutit enfin à un dernier élément stable le *plomb* (poids atom. 206).* Au cours de cette dégradation progressive de ses atomes, le radium libère, sous forme de lumière, de chaleur, d'électricité et de rayons analogues aux rayons X, d'énormes quantités d'énergie. D'une manière générale, aux détails et à l'intensité près, des phénomènes analogues s'observent chez les diverses substances radioactives. Ajoutons que si le radium a des descendants, il a aussi des ascendants. L'ancêtre le plus ancien qu'on lui connaisse est l'uranium (poids atom. 238) d'où il dérive suivant un processus analogue au précédents.

Fermons la parenthèse et retenons le fait suivant : l'émanation du radium, qui est un gaz matériel, engendre, spontanément et d'une manière continue, de l'hélium.

Quelques temps après cette observation capitale de Ramsay et Soddy, Debierne constate que l'actinium produit également de l'hélium. Puis, successivement, la formation de l'hélium a été observée : à partir du thorium et de l'uranium par Soddy, aux dépens du polonium par Boltwood.

Ces faits, qui sont les premiers exemples bien certains de transmutation, se conçoivent aisément à la lumière des travaux qui ont été effectués sur les rayons α émis par les corps radioactifs, et qu'on doit principalement à Rutherford. Il résulte, en effet, de ces travaux, que les rayons α sont tous de même nature, et constitués par des atomes d'hélium portant des charges électriques positives (particules α) et animés de grandes vitesses (de l'ordre de 20 000 km. par seconde). D'après cela, l'hélium doit être un des produits de désintégration de tous les éléments radioactifs qui émettent des particules α .

D'un autre côté, de délicates et nombreuses recherches, qui ont été continuées sans interruption jusqu'à nos jours, et parmi lesquelles celles d'Elster et Geitel, de Boltwood, d'Eve, de Bumstead et Wheeler, de R. J. Strutt, de Blanc, de Joly, etc., sont particulièrement remarquables, indiquaient la présence universelle de traces de matières radioactives dans l'atmosphère, le sol, les minéraux et les roches.

En ce qui concerne spécialement les sources, les expériences se

* Le plomb isotopique issu du thorium a pour poids atomique 208.

poursuivaient aussi de divers côtés. Mentionnons les recherches de Sir J. J. Thomson (1902), puis de H.-S. Allen et Lord Blythswood, et de R. J. Strutt (actuellement Lord Rayleigh), en Angleterre; de Pochettino et Sella, et de R. Nasini, en Italie; de H.-A. Bumstead et L. D. Wheeler, en Amérique; de F. Himstedt, en Allemagne; et surtout, en France, un travail d'ensemble de Pierre Curie et Albert Laborde (1904), portant, avec des déterminations quantitatives d'émanation, sur une vingtaine de sources. Ces divers auteurs trouvaient généralement, en proportions d'ailleurs très variables, l'émanation du radium dans les gaz spontanés des sources et en dissolution dans les eaux, et, parfois même, le radium à l'état de sel dans les eaux, les boues et les sédiments. Toute une pléiade de physiciens et de chimistes se sont, depuis, occupés du même sujet. A l'heure actuelle, on peut évaluer à plusieurs milliers le nombre de sources qui ont été examinées à ce point de vue. Comme on pouvait le prévoir, d'après ce qui a été dit plus haut de la diffusion des substances radioactives dans l'écorce terrestre, toutes les sources ont été trouvées plus ou moins radioactives. Aussi, dans la pratique, ne considère-t-on comme telles que celles qui le sont notablement plus que les eaux courantes. On sait (nous nous bornons à le rappeler en passant) tout l'intérêt que présente la radioactivité des sources au point de vue de l'hydrologie médicale.

(c) La découverte fondamentale de Ramsay et Soddy (production de l'hélium par le radium) concordait avec la présence constante, préalablement établie, de l'hélium dans les minéraux radioactifs, et aussi dans l'atmosphère terrestre, où l'on trouvait des traces d'émanations du radium et du thorium. Si l'on généralisait, l'hélium devait être, en quelque sorte, le compagnon, dans la Nature, des corps radioactifs, à côté desquels il fallait s'attendre à le rencontrer partout. On pouvait se demander, d'ailleurs, si certaines matières radioactives, connues ou inconnues, et plus ou moins répandues au sein de la Terre, ne seraient pas susceptibles de subir des transformations du même ordre aboutissant, en dehors de l'hélium, à des corps de la même famille : néon, argon, krypton, xénon.

Ce sont ces considérations, et aussi la pensée qu'un grand travail d'ensemble pourrait apporter des documents utiles, en outre, à la Géologie, à l'Hydrologie proprement dite, à la Physique du globe et à la Médecine thermale, qui m'engagèrent, en 1903, à poursuivre plus activement que je ne l'avais fait jusqu'alors, l'étude des gaz des eaux minérales. Aussi bien celles-ci, par leur grand nombre et par la variété de leurs origines souterraines, offraient-elles un champ d'expérience aussi vaste que propice.

A un autre point de vue, ces recherches venaient d'ailleurs fort à propos. C'est en effet au même moment qu'Armand Gautier

poursuivait ses belles études chimiques sur les roches ignées, à la suite desquelles il formula sa théorie si hardie et si séduisante du volcanisme et de la genèse des eaux thermales. Une discussion allait s'ouvrir, où les données expérimentales entreraient surtout en ligne de compte.

B.—*Composition Générale des Gaz Spontanés des Sources Thermales. Débits.*

(a) *Technique expérimentale.*—1. Le gaz spontané, bien exempt d'air, après avoir été décarbonaté et rigoureusement desséché, circule dans un appareil spécial, tout en verre soudé, et disposé en circuit fermé, qui comprend une série de tubes contenant : du calcium métallique, qui fixe ou rouge l'azote et l'oxygène ; * de l'oxyde de cuivre, qui brûlera au rouge les gaz combustibles ; de la potasse fondue et de l'anhydride phosphorique, qui absorberont les produits de la combustion (gaz carbonique et vapeur d'eau). A la fin de l'opération, le résidu se trouve constitué par l'ensemble des gaz rares, incombustibles : l'argon et ses congénères. On y caractérise directement, au spectroscope, l'argon et l'hélium.

Les trois autres gaz : néon, krypton, xénon, étant toujours moins abondants, leur spectre n'apparaît pas d'ordinaire dans le mélange, et, pour les caractériser avec certitude, le fractionnement est indispensable. Nous l'opérons, utilisant les beaux travaux de Sir James Dewar sur l'occlusion des gaz par le charbon à basse température, au moyen du charbon de noix de coco. Celui-ci, refroidi dans l'air liquide fixe les trois gaz lourds : argon, krypton et xénon (les deux derniers sont toujours en proportions négligeables devant celles de l'argon), et laisse libres les deux gaz légers : hélium et néon (la proportion de ce dernier est presque toujours négligeable devant celle de l'hélium).

Dans les gaz légers, outre l'hélium, on caractérise aisément le néon par ses principales raies spectrales. Pour caractériser le krypton et le xénon, on réchauffe lentement le charbon, et, en examinant au spectroscope la dernière portion du gaz qui se dégage, on voit, outre le spectre de l'argon, les principales raies du krypton et du xénon.

En fractionnant les gaz lourds au moyen du charbon refroidi vers -23° (chlorure de méthyle bouillant) ou vers -80° (neige carbonique + acétone), on arrive à concentrer dans un faible volume le krypton et le xénon, qu'on dose ensuite spectrophotométriquement.†

* La plupart des gaz souterrains sont exempts d'oxygène ou n'en renferment que des traces.

† Ch. Moureu et A. Lepape, C. R. **152**, 691 et 934 (1911), **153**, 740 (1911), **174**, 908 (1922).

2. Pour reconnaître et doser l'émanation du radium, nous utilisons sa propriété caractéristique de se détruire de moitié dans l'espace de 3·85 jours, en ionisant les gaz qui en sont chargés, la conductibilité qui leur est ainsi conférée étant proportionnelle à leur richesse en émanation. L'emploi de l'électroscope de Cheneveau et Laborde nous a donné, pour ces mesures, toute satisfaction. Beaucoup de dosages dans nos gaz ont d'ailleurs été effectués par d'autres que nous (Curie et Laborde, Brochet).*

(b) *Résultats analytiques qualitatifs.*—Nous avons toujours observé la présence de l'azote, fréquemment accompagné de proportions plus ou moins notables d'anhydride carbonique, moins souvent d'oxygène et de gaz combustibles, tout au moins en quantités appréciables.

En ce qui concerne spécialement l'oxygène, nous pensons que sa présence dans les gaz très riches en azote est purement accidentelle, tandis qu'elle apparaît constante et normale dans les gaz très riches en anhydride carbonique. Ajoutons que, dans ces derniers, également, les gaz combustibles ont été rencontrés chaque fois qu'ils y ont été recherchés.

Voici les résultats quant aux gaz rares : Nous avons examiné 108 gaz thermaux. Les cinq gaz rares y ont été caractérisés sans aucune exception.

Nous en concluons qu'ils sont présents dans toutes les sources.

Rappelons que l'émanation du radium a été trouvée aussi dans toutes les sources où on l'a recherchée.

(c) *Résultats analytiques quantitatifs.*—La composition des gaz spontanés peut être entièrement différente suivant les sources, comme l'est la composition de l'eau minérale elle-même. Nous avons rassemblé, dans un tableau synoptique, les résultats de nos nombreuses déterminations. Ils expriment la composition centésimale, en volumes, des mélanges gazeux secs.

Le plus souvent absent, l'oxygène, quand il est présent, s'y rencontre généralement en faible proportion, et il en est de même des gaz combustibles. L'anhydride carbonique peut aussi manquer complètement; mais il arrive parfois, au contraire, que la proportion en est très élevée, et, dans quelques sources, comme celle de Chomel, à Vichy, le gaz de l'eau minérale peut être considéré comme de l'anhydride carbonique pratiquement pur. Il ne semble pas

* Ajoutons qu'on devrait rencontrer, dans toutes les sources, au moins deux autres émanations : celles du thorium et de l'actinium, éléments radio-actifs dont on a généralement retrouvé des traces dans tous les terrains. Ces deux émanations existent, comme l'émanation du radium, dans l'atmosphère. Elles se détruisent très rapidement : celle du thorium de moitié en 54 secondes, et celle de l'actinium de moitié en 3·9 secondes. Aussi leur recherche est-elle beaucoup plus difficile que celle de l'émanation du radium.

TABLE I.
Composition centésimale, en volumes, des Gaz Spontanés (secs) des Sources Thermales.

Stations et Sources.	Anhydride Carbonique.	Oxygène. *	Gaz Com- bustibles.†	Azote †	En bloc. (Gaz lourds).	Gaz Rares.			Eman- ation du Radium en milli- micro- curies par litre à l'énerg- ence.
						Argon + Kr et Xe	Hélium + traces de Neon	(Gaz légers).	
Air atmosphérique	0.0003	20.99	0.0001	78.03	0.935	0.933	0.00054 + 0.00181 Ne		
Aix-les-Bains (Source Alun)	non dosé	non dosé	non dosés	non dosé	1.19	1.153	0.037	22.50	
" (S. du Soufre)	4	néant	traces	94.79	1.21	1.18	0.03	non dosée	
Audinat (S. Chaude)	4.33	néant	traces	94.67	1.004	1.0012	0.0028	0.59	
" (S. des Yeux)	4.30	traces	non recherchés	94.63	1.07	1.064	0.006	non dosée	
Ax-les-Thermes (S. Vignerie)	néant	néant	néant	98.45	1.55	1.453	0.007	14.76	
Badgastein (Autriche) (S. Graten- bülker)	traces	1.40 ?	non dosés	97.25	1.35	1.181	0.169	508.80	
Bagnères de Bigorre (S. Salies)	3.14	traces	non dosés	95.49	1.37	1.322	0.048	14.76	
Bagnères de Luchon (S. Borden No. 1)	0.48	néant	0.56	97.565	1.395	1.311	0.084	118.05	
" (S. Borden No. 2)	0.33	néant	2.46	95.745	1.465	1.310	0.155	90.92	
" (S. Bosquet No. 2)	< 0.30	néant	2.436	95.75	1.511	1.197	0.314	non dosée	
" (S. Ferras Enceinte)	néant	traces	2.40	96.085	1.515	1.23	0.285	27.02	
" (S. Humages)	0.415	néant	6.16	91.815	1.607	1.341	0.266	non dosée	
" (S. Lepape)	1.677	4.01	très faibles traces	93.117	1.194	1.192	0.0015	non dosée	
" (S. du Pré No. 1)	traces	néant	6	92.40	1.60	1.316	0.284	65.96	
" (S. Richard Nou- velle)	0.21	néant	2.257	95.973	1.559	1.333	0.226	non dosée	
" (S. du Saule No. 2)	traces	néant	3.58	94.826	1.594	1.271	0.323	60.74	
Bains-les-Bains (S. Savonneuse) ...	traces	4.69 ?	néant	94.07	1.24	1.042	0.198	22.50	
Balaruc (S. Romaine)	31.03	traces	néant	67.916	1.054	0.998	0.056	non dosée	
Bath (Angleterre) (S. King's Well)	5.07	néant	non recherchés	93.625	1.305	1.131	0.174	non dosée	
Baudour (Belgique) (S. Elisabeth)	3.60	néant	faib. traces	95.00	1.40	1.35	0.05	0.14	
Beaucens (S. de l'Etablissement) ...	1.4	néant	6.4	90.73	1.47	1.03	0.44	10.06	
" (S. de la Grange)	0.76	néant	6.6	91.12	1.52	1.07	0.45	10.36	

Bourbon d'Archambault (S. Thermale)	49-81	0-2	traces	48-96	1-03	0-45	0-58	1-17
Bourbon Lancy (S. Descures)	5-75	très faibles traces	traces	90-86	3-39	1-30	2-09	non dosée
" " (S. Lymbe)	4-9	0-53	traces	91-654	2-916	1-08	1-835	13
" " (S. Reine)	2-56	0-66	néant	93-746	3-034	1-149	1-885	non dosée
" " (S. St. Léger)	3-1	0-2	traces	93-59	3-108	1-196	1-912	non dosée
" " (S. Valois)	3-81	0-53	faib. traces	92-70	2-96	1-116	1-844	non dosée
Bussang (S. des Demoiselles)	82-71	traces	traces	16-72	0-57	0-242	0-328	non dosée
Caldellas (Portugal) (S. Pogo do Carvalho)	néant	2-44 ?	non recherchés	96-40	1-16	1-143	0-017	23-24
Cambo.	néant	0-76 ?	non recherchés	98-49	0-75	non dosés	non dosés	non dosée
Cauterets (S. Bois Vieux)	traces	traces	non recherchés	98-48	1-52	1-418	0-102	non dosée
" (S. César)	traces	néant	néant	98-55	1-45	1-275	0-165	3-50
" (S. Mauhourat)	néant	néant	non recherchés	98-47	1-53	1-49	0-04	non dosée
" (S. des Oeufs)	0-6	traces	non recherchés	97-76	1-64	1-581	0-059	1-71
" (S. de la Raillière)	néant	néant	traces	98-508	1-492	1-377	0-115	1-892
Châtel-Guyon.	97-4	0-54 ?	non recherchés	2-036	1-024	0-234	0-0006	<1-25
Colombières-sur-Orb	96-60	0-23 ?	traces	3-10	0-07	0-055	0-015	6-90
" " (S. de la "Carapace")	"	0-23	non recherchés	0-99	0-029	0-025	0-004	non dosée
" " (S. de la Galerie)	94-70	0-72	faib. traces	4-48	0-10	0-08	0-02	non dosée
" " (S. de la Galerie Nouvelle) ...	"	"	"	"	"	"	"	"
" " (S. du Ruisseau d'Arles)	97	0-147	très faibles traces	2-764	0-088	0-076	0-012	30 ?
Dax (S. Nehe)	85-50	4	non recherchés	10-14	0-36	0-31	0-05	non dosée
" (S. du Trou des Pauvres)	1-3	1 ?	non recherchés	96-26	1-44	1-222	0-0174	3-60
Decize (S. St. Aré)	1-9	0-7 ?	néant	96-20	1-2	1-195	0-005	non dosée
Eaux Bonnes (S. Vieille)	20-90	traces	non recherchés	77-21	1-894	0-739	1-155	non dosée
Eaux Chaudes (S. Esquiritte)	néant	néant	traces	98-19	1-81	1-21	0-60	<4-25
Eaux Chaudes (S. Esquiritte)	néant	néant	non recherchés	98-57	1-43	1-29	0-140	<4-25
Evaux (S. du Bassin Ovale)	6-7	néant	faib. traces	90-62	2-68	1-007	1-673	non dosée
" (S. de l'Escalier)	4-28	néant	très faibles traces	93-05	2-669	1-133	1-535	non dosée
" (S. du Puits César)	8-89	néant	faib. traces	88-47	2-643	1-018	1-625	80-09
" (S. du Milieu)	6-05	néant	faib. traces	90-7	2-805	1-024	1-781	non dosée
" (S. du Vaporarium)	8-04	néant	traces	89-31	2-647	0-992	1-655	non dosée

* Il est évident que tous les gaz spontanés que nous avons trouvés exempts d'oxygène avaient été récoltés tout à fait à l'abri de l'air. Quant à ceux où nous avons trouvé de l'oxygène, nous signalons par un point d'interrogation (?), dans notre tableau, les cas où la récolte des gaz n'a pas été faite par nous-mêmes.

† Pour les sources où la recherche des gaz combustibles n'a pas été faite, ceux-ci sont compris dans la proportion d'azote. La colonne Azote figure donc, soit l'azote seul, soit le mélange azote—gaz combustibles.

TABLE I (continued).

Stations et Sources.	Anhydride Carbonique.	Oxygène.*	Gaz Com- bustibles.†	Azote.†	En bloc.	Gaz Rares.			Eman- ation du Radium en milli- micro- curies par litre à l'énerg- ence; non dosée
						Argon + Kr et Xe (Gaz lourds).	Hélium + traces de Neon (Gaz légers).		
Evaux (Source Vesta)	2-07	4-53	très faibles traces	90-983	2-417	1-052	1-365		
Fumades (S. Zoé)	3-10	néant	néant	95-86	1-036	1-030	0-0056		0-88
Grisy (S. No. 2)	2-70	7-5 ?	traces	88-77	1-03	1-026	0-0041		39-40
" (S. d'Ys)	1-15	néant	traces	95-5	3-36	1-18	2-18		21-80
Hamam Melouane (Algérie) (S. des Européens)	6-50	0-3	non recherchés	92-184	1-016	0-973	0-043		non dosée
La Aliseda (Espagne) (S. St. Joseph)	6-3	néant	néant	92-68	1-02	1-015	0-0046		non dosée
La Bourboule (S. Choussy)	94-5	traces	0-05	5-34	0-11	0-10	0-01		141-50
La Chaldette	2-75	néant	traces	95-17	2-08	1-31	0-77		82-50
La Courtavaux	4-57	8-50	néant	85-75	1-180	1-078	0-102		non dosée
Lamalou (S. de Bourges)	98-90	0-007	non recherchés	1-06	0-032	0-029	0-0028		non dosée
" (S. de la Galerie)	98-64	0-37	non recherchés	0-97	0-025	0-025	<0-00005		non dosée
" (S. No. 22)	88-45	0-43	0-42	10-43	0-27	0-16	0-11		non dosée
" (S. Puits No. 2)	99-45	0-09	non recherchés	0-45	0-011	0-01	0-001		non dosée
" (S. Usclade)	99-5	non re- cherchés	non recherchés	non dosé	0-005	non dosés	non dosés		<4-25
La Trolière	96-73	0-31	non recherchés	2-90	0-0536	0-0515	0-002		non dosée
Longwy (S. des Récollets)	0-5	néant	traces	98-12	1-38	1-365	0-0146		<0-58
Luxeuil (S. Bain des Dames)	0-83	traces	non dosés	97-15	2-02	1-28	0-74		8-0
" (S. Grand Bain)	1-6	néant	néant	96-36	2-04	1-305	0-735		3-2
Maizières (S. Romaine)	1-7	néant	non recherchés	91-71	6-59	0-82	5-77		9-45
Martres d'Artières (S. Sondage des)	98-80	0-02	0-12 ?	1-15 ?	0-017	0-016	0-00065		non dosée
Mont Dore (S. des Chanteurs)	99-39	0-168 ?	non recherchés	0-436	0-006	non dosés	non dosés		<4-25
Nancy (S. Ste. Marie)	1-75	néant	néant	95-36	2-89	1-29	1-60		3-36
Néris (S. César)	11-86	néant	non recherchés	86-29	1-85	0-88	0-97		5-88
Niederbronn	5-16	néant	néant	92-15	2-69	1-01	1-68		non dosée
Ogeu (S. Peyré)	traces	11	non recherchés	87-92	1-08	non dosés	non dosés		<4-25

Panticosa (Aragon) (S. St. Augustin)	0-85	0-55	néant	97-36	1-236	1-224	0-0123	non dosés
" (S. del Estomago)	0-90	néant	non recherchés	97-84	1-26	1-22	0-0378	non dosée
" (S. del Higado)	0-36	0-47	non recherchés	1-34	1-322	1-322	0-0175	non dosée
Pechebrom (S. Thermale)	26-05	néant	6-77	65-31	1-87	0-78	1-09	non dosée
Plombières (S. des Capucins)	1	8-90 ?	non recherchés	88-65	1-45	1-414	0-036	33-77
" (S. du Crucifix)	traces	3-30	néant	95-14	1-56	1-359	0-201	non dosée
" (S. No. 3)	traces	4	non recherchés	94-505	1-495	1-375	0-120	78-51
" (S. No. 6)	1-58	1-47 ?	néant	95-32	1-65	1-546	0-104	45-03
" (S. Vaquelin)	traces	traces	non recherchés	98-15	1-85	1-643	0-207	86-26
Pougues (S. St. Léger)	97-98	traces	non recherchés	1-99	0-016	0-013	0-003	< 1-25
" (S. St. Léon)	89-29	0-057	non recherchés	10-56	0-087	0-033	0-054	non dosée
" (S. César)	99-5	0-102	non recherchés	0-393	0-005	non dosés	non dosés	< 4-25
Saïles-Bains (S. du Hamet)	0-89	néant	néant	97-39	1-72	1-22	0-50	non dosée
St. Amand (S. Vauban)	3-80	néant	traces	94-868	1-332	1-22	0-112	76-8
St. Honoré (S. Crevasse)	2-20	néant	non recherchés	95-76	2-04	1-147	0-893	< 1-25
St. Julien	99-80	0-048	non recherchés	0-148	0-004	0-00397	0-00003	non dosée
St. Priest des Champs (S. Baisle) ..	98-96	0-109	non recherchés	0-907	0-023	0-016	0-007	non dosée
Salins Moutiers	41-50	traces	non recherchés	57-83	0-67	0-446	0-224	4-25
Santenay (S. Carnot)	1-80	néant	néant	88-10	10-10	0-70	9-40	4-60
" (S. de la Fontaine Salée)	3-03	néant	non recherchés	87-79	9-18	0-78	8-40	3-29
" (S. Lithium)	3-1	néant	traces ?	86-057	11-07	0-76	10-138	3-36
" (S. Santana)	1-77	traces	faibles traces	87-16	11-07	0-76	10-31	non dosée
Soultzmatt (S. Communale)	96-16	0-12	non recherchés	3-71	0-011	0-0104	0-0006	non dosée
Spa (Belgique) (S. du Tonnelet) ..	84-25	0-175	non recherchés	15-296	0-279	0-215	0-064	< 1-25
Teris (S. de la Bagnière)	2-70	néant	traces	96-00	1-305	non dosée	non dosés	1-02
Uriage	4-15	traces	traces	93-98	1-87	0-938	0-932	0-95
Vichy (S. des Célestins)	84-5	0-05	non recherchés	15-07	0-425	0-302	0-123	1-58
" (S. Chomel)	99-834	faib. traces	non recherchés	0-162	0-0042	0-0027	0-0015	4-09
" (S. Grande-Grille)	99-47	0-08	non recherchés	0-43	0-0190	0-0172	0-0018	0-30
" (S. Hôpital)	98-65	0-152	non recherchés	1-20	non dosés	non dosés	non dosés	0-14
" (S. Mesdames)	98-2	0-08	non recherchés	1-72	non dosés	non dosés	non dosés	0-76

* Il est évident que tous les gaz spontanés que nous avons trouvés exempts d'oxygène avaient été récoltés tout à fait à l'abri de l'air. Quant à ceux où nous avons trouvé de l'oxygène, nous signalons par un point d'interrogation (?), dans notre tableau, les cas où la récolte des gaz n'a pas été faite par nous-mêmes.

† Pour les sources où la recherche des gaz combustibles n'a pas été faite, ceux-ci sont compris dans la proportion d'azote. La colonne *Azote* figure donc, suivant les cas, soit l'azote seul, soit le mélange *azote-gaz combustibles*.

que l'azote soit jamais totalement absent : souvent il prédomine, et l'on avait cru pendant longtemps qu'il constituait seul ou presque seul l'élément gazeux de certaines sources.

Les proportions des gaz rares varient dans de larges limites. On trouve, par exemple, que, pour 100 vol. de Gaz spontané brut, il y a une proportion de mélange global des gaz rares égale à : 0.019 à Vichy (Grande-Grille), 0.67 à Salins-Moutiers, 1.85 à Nérès, 2.04 à Luxeuil (Grand-Bain), 3.36 à Grisy (source d'Ys), 6.59 à Maizières (source Romaine), 10.843 à Santenay (source Lithium).

Nous n'avons pas encore dosé le néon dans nos mélanges, mais, d'après des essais sommaires, nous pouvons affirmer qu'il n'y en a jamais que des traces.

Nous avons reconnu également que les proportions de krypton et de xénon étaient toujours extrêmement faibles.

Essentiellement variables sont les proportions d'hélium. Pour 100 vol. de Gaz spontané brut, on trouve, par exemple, 0.0015 à Vichy (Chomel), 0.207 à Plombières (source Vauquelin), 0.893 à Saint-Honoré, 1.83 à Bourbon-Lancy (source Lymbe), 5.77 à Maizières, 10.14 à Santenay (source Lithium). Les gaz spontanés des sources de Santenay sont les plus riches connues en hélium. On voit à quel degré peuvent atteindre les concentrations en hélium, et ce fait est extrêmement remarquable.

Les proportions d'argon présentent également de fortes variations ; depuis 0.0027 pour 100 à Vichy (Chomel) jusqu'à 1.643 pour 100 à Plombières (Vauquelin), où nous avons la plus forte teneur. Il est remarquable que les proportions d'argon, loin d'égaliser certaines valeurs très élevées de l'hélium, ne dépassent jamais notablement celle qu'il présente dans l'atmosphère (0.93 pour 100).

Les teneurs en émanation du radium sont, elles aussi, essentiellement variables, allant depuis une fraction de millimicrocurie * jusqu'à plusieurs centaines de millimicrocuries par litre. Les plus fortes, dans les sources françaises qui ont été étudiées jusqu'ici, se rencontrent à Bagnères-de-Luchon, la Bourboule et Plombières. Exceptionnellement riches sont les gaz spontanés de Badgastein, qui renferment 508.8 millimicrocuries par litre.

A titre de comparaison, rappelons que la teneur moyenne de l'atmosphère en émanation du radium est voisine de un-dix-millième de millimicrocurie par litre.

* Le millimicrocurie est le milliardième de curie (10^{-9} curie). Le curie, unité internationale d'émanation du radium adoptée au Congrès de radiologie de Bruxelles (septembre 1910), est la quantité d'émanation en équilibre avec 1 gr. de radium métal (soit 0.6 millimètre cube), c'est-à-dire la quantité maxima d'émanation que l'on peut obtenir en enfermant 1 gr. de radium dans un vase clos. Pratiquement, cette limite supérieure est atteinte au bout d'un mois, la proportion d'émanation qui se détruit alors à tout moment égalant celle qui se produit durant le même temps.

(d) *Débits gazeux*.—Il convient de rapprocher les résultats qui précèdent de quelques données d'un autre ordre. Nous avons mesuré les débits en gaz spontanés de diverses sources. En combinant les valeurs trouvées avec les compositions centésimales, nous avons pu dresser le tableau ci-dessous. On voit que les débits des diverses sources, tant pour les gaz rares que pour les gaz totaux, peuvent être très différents. Les sources de Luxeuil, d'Ax et de Maizières ont des débits en gaz rares (en bloc) et hélium déjà importants. La source qui dégage le plus d'argon est celle de Saint-Joseph, à Aliseda. Les sources de Bourbon-Lancy, Santenay et Nérès sont de véritables gisements d'hélium.

TABLE II.

Débits Gazeux de quelques Sources Thermales.

Stations et Sources.	Gaz spon- tanés (lit. par an).	Gaz rares.			Eman- ation du Radium en équi- libre avec la Source (en micro- curies).
		Argon + traces de Kr et Xe (lit. par an).	Hélium + traces de Ne (lit. par an).		
Ax (Source Viguerie)	560,640	8,217	513		146.25
Audinac (S. Chaude).....	10,512	104.7	0.3		0.09
Bains-les-Bains (S. Savonneuse)	4,891	51.3	9.7		1.95
Bath (Angleterre) (S. King's Well)	1,790,000	20,346	3,124		—
Baudour (Belgique)					
(S. Elisabeth).....	578,000	7,800	290		1.23
Beaucens (S. de la Grange) ...	19,360	207	87		3.05
" (S. del' Etablis- ment)	6,350	65	28		0.96
Bourbon Lancy (S. Lymbe) ...	547,500	6.077	10.020		108.23
" " (S. Descures)	1,500	19	31		—
Cauterets (S. César)	365	4	0.6		0.02
" (S. de la Raillière)... ..	6,920	95.3	7.96		0.46
Colombières-sur-Orb	15,768,000	8,609	2,428	1652	
Eaux-Bonnes (S. Vieille)	10,950	133	65		<0.82
Evaux (S. du Bassin Ovale) ...	15,000	150	250		—
" (S. de l'Escalier)	35,000	397	537		—
" (S. Puits César)	110,000	1,120	1,787	134	
" (S. Puits du Milieu).....	80,300	820	1,430		—
" (S. Puits du Vaporarium)	85,000	843	1,407		—
La Aliseda (S. St. Joseph) ...	7,433,225	75,477	342		—
La Bourboule (S. Choussy) ...	30,484,800	30,484	3,048	65,486	
La Chaldette	16,800	221	129		24.5
Luxeuil (S. Grand Bain)	36,354	473	268		2.06
" (S. Bain des Dames)	22,955	293	170		3.25
Maizières (S. Romaine)	18,250	150	1,053		3.05
Nérès (S. César)	3,504,000	30,830	33,990	364.14	
Panticosa (S. del Estomago)	34,165	417	13		—
Péchelbronn (S. Thermale) ...	3,504,000	27,000	37,900		—
Plombières (S. Vauquelin) ...	17,520	288	36		3.66
" (S. No. 3)	14,381	202	17		2.73
Santenay (S. Carnot)	179,000	1,325	17,845	12.50	
" (S. Lithium)	51,000	367	5,182	3.61	

En ce qui concerne l'émanation du radium, les quantités rencontrées varient également dans des limites très étendues. La source la plus remarquable est celle de Choussy, à la Bourboule, qui est susceptible de fournir 65,486 microcuries d'émanation.

D'autres sources, curieuses aux mêmes points de vue, et peut-être plus riches encore, seront sans doute signalées dans l'avenir. Mais, d'ores et déjà, il est acquis que les sources thermales déversent sans cesse des quantités relativement considérables de gaz rares, et spécialement d'hélium et d'émanations radioactives, dans l'atmosphère.

Messieurs,

Nous voici en possession de résultats nouveaux auxquels il ne manque ni la multiplicité ni la variété. Il s'agit maintenant de dégager les enseignements qui se dissimulent sous l'aridité des faits et des chiffres.

C.—*Conclusions. Observations et Considérations Générales*

Les multiples résultats ou remarques que nous venons de présenter aboutissent à une conclusion aussi nette que générale; sans parler des gaz courants (azote, anhydride carbonique, etc.), toutes les sources contiennent une série d'autres gaz : de l'hélium, du néon, de l'argon, du krypton, du xénon et des émanations radioactives, dont elles amènent sans cesse au jour des quantités notables, et fort différentes suivant les sources.

Ce fait et la présence des gaz rares et des émanations radioactives dans l'air atmosphérique sont ainsi en parfait accord. Si, d'autre part, on se place au point de vue quantitatif, trois remarques principales s'imposent immédiatement à l'esprit : 1° l'extrême variété de composition des mélanges gazeux des sources, contrastant avec la fixité presque absolue de composition de l'air; 2° l'absence complète ou presque complète de l'oxygène dans la plupart des sources, alors que l'air en contient une proportion notable ($\frac{1}{5}$ environ); 3° les teneurs souvent énormes des gaz des sources en hélium, tandis que dans l'air il n'en existe qu'une très faible proportion ($\frac{1}{200000}$, en volumes); 4° la richesse considérable en émanation du radium de certaines sources.

Pour ne considérer que les gaz rares et les émanations radioactives, conformément à l'objet principal de notre travail, nous savons quel lien étroit rattache l'hélium aux corps radioactifs, et cette relation, ainsi que les débits d'hélium, suggèrent diverses réflexions intéressantes concernant la Physique du globe et l'Astrophysique.

Il arrive enfin, quand on compare certaines données analytiques,

qu'on découvre, entre ces éléments chimiquement inertes que sont les gaz rares, des relations numériques simples et systématiques, qui conduisent à élargir encore, dans le même ordre d'idées et d'une manière fort imprévue, le cadre de notre sujet.

Nous allons envisager successivement ces divers points.

(a) *Hélium des sources et radioactivité.*—L'hélium est un des éléments gazeux de toutes les sources. Ce fait expérimental constitue une vérification complète de notre conception initiale. L'hélium, en effet, se produit dans la désintégration des substances radioactives, et des traces de celles-ci se rencontrent partout dans le sol et le sous-sol (minéraux, roches, eaux minérales, gaz). On devait donc trouver l'hélium dans toutes les sources.

Ce résultat capital étant acquis, divers points sont intéressants à examiner.

Remarquons, tout d'abord, qu'il n'existe aucun parallélisme, même grossier, entre la radioactivité des sources et les proportions d'hélium. Telle source, riche en hélium, sera peu radioactive, alors que telle autre, fortement radioactive, sera pauvre en hélium.

Cette absence de proportionnalité entre l'hélium des sources et leur radioactivité entraîne à elle seule, presque fatalement, la conclusion qu'il n'y a qu'une partie de l'hélium des sources qui provienne de la destruction *actuelle* des substances radioactives présentes dans les terrains traversés. On s'en rend d'ailleurs aisément compte par le raisonnement suivant.

Parmi les substances radioactives que peuvent contenir les sources, considérons la seule émanation du radium, à laquelle, au surplus, la généralité des sources semblent devoir pratiquement toute leur radioactivité. Nous savons que cette émanation se détruit de moitié environ en 3.85 jours, et nous savons, en outre, que cette destruction est accompagnée de production d'hélium. Dans son parcours, la source à tout instant, a drainé de nouvelles doses d'émanation, dont la destruction graduelle l'a enrichie sans cesse en hélium. Soit, pour fixer les idées, le cas de la source Vauquelin, de Plombières, qui est fortement radioactive. Elle débite en une journée, 98 cent. cubes d'hélium. Si l'on calcule, d'après les résultats des mesures effectuées directement sur du radium par Ramsay, par J. Dewar, par Boltwood et Rutherford, le poids de radium capable de produire en un jour l'émanation d'où provient cette dose d'hélium, on obtient le chiffre énorme de 230 kgs. Et si l'on suppose, pour se rapprocher des conditions de la Nature, cette masse de radium disséminée dans les roches de l'écorce terrestre (dont la teneur moyenne en radium est de l'ordre de quelques millièmes de milligramme par tonne), on trouve que le poids des roches dont l'eau minérale aurait dû prendre toute

l'émanation qu'elles produisent en un jour serait d'au moins 46 milliards de tonnes. Ces chiffres fabuleux sont évidemment invraisemblables. On ne saurait admettre que, dans une journée, une source thermique puisse lessiver 46 milliards de tonnes de roches. Et une très minime fraction seulement de l'hélium de la source Vauquelin a pu être engendrée par l'émanation rencontrée. Or cette source est à la fois une des plus radioactives et une des moins riches en hélium de toutes celles que nous avons étudiées. Le raisonnement qui précède s'appliquerait donc, à fortiori, aux sources faiblement radioactives et riches en hélium.

Il est ainsi hors de doute que, dans la grande généralité des cas, il n'y a qu'une infime fraction de l'hélium des sources qui provienne des substances radioactives entraînées par elles dans leur parcours. Sauf cette minime partie, l'hélium des sources, dans les terrains traversés, existait préformé (libre ou occlus), et l'eau, après l'avoir dégagé en désagrégeant les minéraux et les roches, l'a entraîné jusqu'à la surface. Si donc il y a, dans les sources, de l'hélium de formation récente, et même actuelle : de l'hélium *jeune*, la presque totalité, sans aucun doute, est très ancienne : c'est de l'hélium *fossile* ; et son âge moyen doit être moindre, à la vérité, mais du même ordre que celui des minéraux qui l'ont cédé à la source (millions de siècles ?).

En résumé, il n'existe aucune uniformité, même approximative, dans les rapports entre la radioactivité et l'hélium des sources : la relation est purement qualitative. Mais elle est générale et absolue : toutes les sources sont plus ou moins radioactives, toutes aussi contiennent de l'hélium.*

(b) *Constance de certains rapports. Théorie astrophysique explicative.*—1. Les teneurs de nos mélanges en chacun des corps gazeux (gaz ordinaires ou gaz rares) que nous avons rencontrés peuvent différer d'une source à une autre dans des limites très étendues. Toutefois, si les valeurs absolues des nombres sont essentiellement variables, on observe, par contre, quelques relations simples quand on compare les proportions de certains éléments deux à deux.

Ce sont les résultats de nos dosages de krypton qui nous révélèrent tout l'intérêt que pouvait présenter la considération des rapports mutuels des proportions des gaz rares.†

Envisageons le rapport, en volumes, du krypton à l'argon dans

* Dans le *Mémoire du Journal de Chimie-Physique* (t. XI, No. I, 1913, pp. 63—154), diverses autres considérations ont été développées, notamment sur l'hélium de l'atmosphère dans ses rapports avec l'hélium que fournirait la masse de radium capable de maintenir constante la chaleur terrestre.

† Ch. Moureu et A. Lepape, C.R., 27 Mars et 16 Octobre 1911.

les sources, et comparons-le au même rapport dans l'air, que nous prendrons pour unité.

L'étude de 19 gaz spontanés de sources nous a donné comme limite inférieure 1·1 et comme limite supérieure 1·8. Comme on le voit dans le tableau ci-dessous, trois faits principaux ressortent de la comparaison des chiffres : 1°. Les limites entre lesquelles varie le rapport krypton : argon dans ces mélanges naturels sont très étroites. 2°. Les valeurs du rapport krypton : argon y sont voisines de celles du même rapport dans l'air. 3°. Le rapport krypton : argon, dans ces mélanges, se montre toujours supérieur à la valeur qu'il présente dans l'air. Réservant ce dernier point, nous retenons ici un fait essentiel : la constance *approximative* du rapport *krypton : argon* dans les mélanges gazeux naturels.

On a déjà rencontré, en étudiant les corps radioactifs, plusieurs rapports constants entre les proportions de deux substances déterminées dans des milieux différents. Serait-ce que l'argon et le

TABLE III.

Rapports Krypton/Argon dans les Sources comparés au même Rapport dans l'Air.

Provenance du mélange gazeux.	Kr/Ar (source).
	Kr/Ar (air).
Aix-les-Bains (Soufre)	1·2
Bagnères-de-Bigorre (Salies)	1·1
Bagnères-de-Luchon (Bordeu No. 1)	1·2
„ „ (Ferras Enceinte)	1·2
„ „ (Pré No. 1)	1·2
„ „ (Saulé No. 2)	1·2
Bourbon-l'Archambault	1·5
Cauterets, la Raillère	1·3
„ César	1·2
La Bourboule (Choussy)	1·8
Longwy (Récollets)	1·2
Luxeuil (Grand-Bain)	1·4
Nancy (Parc Sainte-Marie)	1·5
Plombières (Vauquelin)	1·4
„ (No. 4)	1·2
Saint-Honoré	1·3
Uriage	1·2
Vichy (Chomel)	1·4
„ (Grande Grille)	1·5
Air	1

krypton sont issus l'un de l'autre, comme le radium l'est de l'uranium. Rien, dans l'état actuel du sujet, n'autorise à le supposer, attendu qu'on n'a jamais constaté le moindre indice de radioactivité chez l'un ou l'autre de ces deux gaz.

En cherchant ailleurs l'explication, nous avons été conduits au raisonnement suivant :

2. Un caractère fondamental domine toutes les propriétés de l'argon et de ses congénères (gaz rares) ; ces éléments sont chimique-

ment inertes, en ce sens qu'ils n'ont jamais pu être combinés ni entre eux ni avec aucun autre corps. Une propriété physique de ces mêmes éléments, qui intervient aussi dans notre raisonnement, est la faculté qu'ils possèdent de conserver l'état gazeux entre de très larges limites de température et de pression, et, par suite, de tendre toujours à se répartir uniformément dans tout l'espace offert à leur expansion.

Reportons-nous par la pensée, dans l'histoire de la genèse du système solaire, jusqu'à la nébuleuse génératrice. Tous les corps, éléments libres ou combinaisons, sont à l'état gazeux, et la masse, grâce à d'inévitables tourbillons et brassages, doit être un mélange relativement homogène dans toutes ses parties. Le fragment constitutif de la Terre se détache, et celle-ci comprend bientôt trois régions concentriques : une masse incandescente en fusion, une écorce solide essentiellement hétérogène, et l'atmosphère gazeuse. Les phénomènes géologiques, lents et continus, ou brusques et violents, se poursuivent sans interruption. Au cours de cette incessante évolution de la planète, tous les corps doués d'affinités chimiques ont contracté des combinaisons mutuelles. Seuls les gaz rares, en vertu de leur inertie chimique, sont restés en totalité libres, et, en quelques points ou par quelques mécanismes qu'ils se soient concentrés ou dilués, ils n'ont pu qu'être des témoins indifférents et respectés de tous les bouleversements géologiques qui se sont accomplis et de toutes les métamorphoses dont la matière a été le siège.

Considérons spécialement le krypton et l'argon. Il est clair que le rapport entre les proportions de ces deux gaz devait être sensiblement le même, au début, en tous points de la nébuleuse. Si, dans la suite des temps, il est arrivé qu'il se soit altéré localement, des actions physiques ont seules pu en être la cause : occlusion, diffusion, dissolution, etc. ; et ce rapport n'a, par conséquent, dû subir, dans les divers points de la planète, que de faibles modifications. En d'autres termes, le mélange des deux gaz doit, à ce point de vue, se comporter sensiblement comme un gaz unique.

Cette théorie, comme on le voit, n'emprunte à l'Astronomie et à la Géologie que les conceptions classiques sur l'Evolution des Mondes. Ayant son point de départ dans la phase astronomique de la Terre, elle est indépendante de toute hypothèse sur la genèse des eaux thermales.

3. Plusieurs conséquences découlent immédiatement de cette manière de voir :

α. Tout d'abord la suivante : Nos cinq éléments étant chimiquement inertes, c'est-à-dire assurés de rester toujours en liberté, et gazeux, c'est-à-dire en perpétuel mouvement dans tous les sens,

il doit se retrouver au moins un peu de chacun d'eux dans tous les mélanges gazeux de la Nature. En fait, les nombreuses expériences que nous avons exécutées établissent que, de même qu'ils existent dans l'atmosphère, les cinq corps sont présents dans tous les mélanges de gaz qui se dégagent aux griffons des sources; et nous montrerons, en outre, qu'ils font aussi partie constitutive des grisous et autres gaz naturels.

En second lieu, notre raisonnement, relatif aux rapports *krypton* : *argon*, doit, sauf raisons spéciales, s'appliquer aussi aux autres gaz rares.

β. En fait, le rapport dans l'air étant, comme ci-dessus, pris pour unité, nous avons trouvé dans 17 sources : pour le rapport *xénon* : *argon* des valeurs variant de 1·2 à 2·5, et pour le rapport *xénon* : *krypton* des valeurs variant de 0·9 à 1·6. Malgré que le champ de variation soit ici relativement étendu, la valeur de chaque rapport oscille, dans des limites assez étroites, autour d'une valeur moyenne, laquelle est d'ailleurs voisine de celle qu'il possède dans l'air; et l'impression de constance se dégage nettement de l'examen d'ensemble des nombres que l'expérience a fournis.

Nous poursuivrons des recherches dans le même ordre d'idées sur le néon.

TABLE IV.

Rapports Xenon/Argon et Xenon/Krypton dans les Sources comparés aux mêmes Rapports dans l'Air.

Provenance du mélange gazeux.	Xe/Ar (source).	
	Xe/Ar (air).	Xe/Ar (air).
Aix-les-Bains (Soufre)	1·6	1·3
Bagnères-de-Bigorre (Salies)	1·6	1·3
Bagnères-de-Luchon (Bordeu No. 1)	1·6	1·3
Bagnères-de-Luchon (Ferras Enceinte)	1·8	1·1
Bagnères-de-Luchon (Saulé No. 8)	1·9	1·6
Bourbon-l'Archambault	1·6	1·1
Cauterets (La Raillière)	1·2	0·9
La Bourboule (Choussy)	2·2	1·2
Longwy (Récollets)	1·9	1·6
Luxeuil (Grand-Bain)	1·6	1·1
Nancy (Parc Sainte-Marie)	1·9	1·3
Plombières (Vauquelin)	1·9	1·3
„ (No. 3)	1·6	1·3
Saint-Honoré	1·2	0·9
Uriage	1·9	1·6
Vichy (Chomel)	1·9	1·3
„ (Grande-Grille)	2·5	1·6
Air	1	1

γ. Quant à l'hélium, on n'aperçoit nulle proportionnalité entre ce gaz et aucun autre gaz quelconque. Les rapports *hélium* : *argon*, par exemple, si l'on prend pour unité le rapport *hélium* : *argon* dans l'air, varient, dans les gaz spontanés de source étudiés par nous, de 7·49 à 24·814. La raison de l'absence de toute uniformité dans

ces rapports est aisée à concevoir. Nous savons que, partout dans l'écorce terrestre, de l'hélium se produit continuellement aux dépens des corps radioactifs; et les roches doivent en dégager plus ou moins suivant leur richesse radioactive, leur âge, leur structure physique, la température, la pression, etc. On ne saurait, par suite, trouver que très capricieux et irréguliers les rapports des proportions avec celles des autres gaz dans les mélanges naturels. L'exception que nous offre l'hélium ne fait donc que confirmer la règle.

TABLE V.

Rapports Hélium/Argon dans quelques Gaz de Sources Thermales comparés au même Rapport dans l'Air.

Provenance du mélange gazeux.	$\frac{\text{He}}{\text{Ar}}$	$\frac{\text{He/Ar Gaz.}}{\text{He/Ar Air.}}$
Air atmosphérique	0.000579	1
Bagnères-de-Luchon (S. Lepape)	0.00127	0.50
Lamalou (S. de la Galerie)	0.00267	1.06
La Aliseda	0.0045	1.793
Dax (S. Nehe)	0.01225	4.86
Aix-les-Bains (S. du Soufre)	0.02559	44.2
Baudour (S. Elisabeth)	0.037	64
Bagnères-de-Luchon (S. Bordeu No. 1)	0.064	110.6
Cauterets (S. de la Raillère)	0.0875	151
La Bourboule (S. Choussy)	0.0969	167
Vichy (S. Grande-Grille)	0.1055	182
Plombières (S. Vauquelin)	0.1268	219
Bath (King's Well)	0.1535	265
Bagnères-de-Luchon (S. Pré No. 1)	0.2173	375
Pougues (S. St. Léger)	0.23	408
Colombières-sur-Orb	0.2815	481
Sail-les-Bains (S. du Hamel)	0.4098	707
Eaux Bonnes (S. Vieille)	0.492	850
Luxeuil (S. Grand-Bain)	0.5637	973
Vichy (S. Chomel)	0.5923	1,023
La Chaldette	0.5964	1,030
Uriage	0.994	1,716
Néris (S. César)	1.102	1,903
Nancy (S. Ste. Marie)	1.249	2,157
Bourbon-l'Archambault (S. Thermale)	1.313	2,267
Bussang (S. des Demoiselles)	1.362	2,351
Péchelbronn (S. Thermale)	1.389	2,413
Niederbronn	1.664	2,864
Bourbon Lancy (S. Lymbe)	1.697	2,931
Evau (S. Puits du Milieu)	1.74	3,005
Maizières (S. Romaine)	7.00	12,085
Santenay (S. Carnot)	13.43	23,193
Santenay (S. Lithium)	14.37	24,814

* Pour ces Gaz de Sources, la proportion de Néon, vis à vis de celle de l'Hélium, n'étant pas négligeable, nous avons pris les rapports $\frac{\text{He plus Ne}}{\text{Ar}}$, comparés au même rapport dans l'air.

δ. On rencontre dans toutes les sources, comme il existe dans l'atmosphère, un gaz *relativement* inerte : l'azote, qui suit partout

les gaz rares, dont il est le diluant constant. Si notre théorie est fondée, il faut s'attendre à trouver pour le moins une certaine uniformité dans les rapports entre l'argon et l'azote, par exemple, dans les mélanges gazeux naturels. Cette prévision est aussi vérifiée par l'expérience d'une manière satisfaisante : le rapport dans l'air étant toujours pris pour unité, nous le trouvons compris : dans 31 sources, entre 0.26 et 0.99 ; dans 54 sources, entre 1 et 1.35 ; dans 10 sources, entre 1.35 et 1.69 ; dans 9 sources entre 1.69 et 3.39. La moyenne générale est voisine de 1.18.*

A la vérité, les écarts sont ici plus forts que ceux rencontrés en comparant les rapports Krypton : Argon, Xénon : Argon et Xénon : Krypton ; mais l'impression de constance ne s'en dégage pas moins clairement.

Au surplus, il convient de ne pas oublier que l'inertie chimique de l'Azote est toute relative : l'Azote est seulement, de tous les gaz courants, le moins apte à contracter des combinaisons. Au point de vue de la Géologie, on peut le considérer comme un gaz *sensiblement* inerte.

ζ. Si, d'ailleurs, faisant entrer en scène un gaz facile à combiner, on considérerait le rapport *argon : anhydride carbonique*, par exemple, on constaterait que, suivant les sources, ce rapport peut prendre *toutes les valeurs possibles, depuis zéro jusqu'à l'infini*.

On voit que tous ces résultats sont en harmonie avec la théorie astrophysique exposée plus haut. Il nous reste à prouver, pour qu'elle ait toute sa force, que les autres variétés de gaz naturels (grisous, gaz de pétroles, etc.) possèdent une composition également concordante avec cette théorie.

II.—*Les Gaz Rares des Grisous.*

Nos études sur les gaz rares présents dans les gaz spontanés des sources thermales nous ayant révélé, à M. Lepape et à moi, toute l'importance que présente l'étude de la dissémination de ces éléments dans la Nature, nous nous sommes naturellement occupés, au même point de vue, d'autres mélanges gazeux souterrains. Il y

* Il est à remarquer que les plus forts écarts s'observent parmi les gaz très riches en gaz carbonique (valeurs extrêmes : 0.26 et 3.39). On constate, en outre, que les rapports sont généralement très élevés pour cette catégorie de gaz (ils sont supérieurs à 1 dans 22 cas sur 25, parmi lesquels 18 présentent des valeurs comprises entre 1.3 et 3.39).

En ce qui concerne les gaz très riches en Azote, les limites entre lesquelles varient les rapports sont beaucoup plus étroites (0.58 et 1.39). Et l'on remarque que c'est chez les plus riches en Hélium que se rencontrent les rapports les plus faibles.

Nous nous bornons, pour l'instant, à constater ces faits, que nous tenterons d'expliquer par la suite.

TABLE VI.

Rapports $\frac{\text{Argon}}{\text{Azote}}$ dans les Gaz des Sources Thermales comparés au même Rapport dans l'Air.

Provenance du mélange gazeux.	$\frac{\text{Ar}}{\text{N}_2} 10^3.$	$\frac{(\frac{\text{Ar}}{\text{N}_2}) \text{ Gaz.}}{(\frac{\text{Ar}}{\text{N}_2}) \text{ Air.}}$
Air atmosphérique	1.195	1.000
Pougues (S. St. Léon)	0.309	0.26
„ (S. St. Léger)	0.676	0.58
Cambo	0.76	0.63
Salins-Moutiers	0.77	0.64
Santenay (S. Carnot)	0.794	0.665
„ (S. Lithium)	0.82	0.686
„ (S. Santana)	0.872	0.73
„ (S. Fontaine Salée)	0.89	0.74
Maizières (S. Romaine)	0.896	0.75
Bourbon-l'Archambault (S. Thermale)	0.92	0.76
Decize (S. St. Aré)	0.957	0.801
Uriage	1	0.83
Hammam Mérouane (S. des Européens)	1.055	0.883
Audinac (S. Chaude)	1.06	0.89
Fumades (S. Zoé)	1.07	0.89
Niederbronn	1.096	0.917
Bains-les-Bains (S. Savonneuse)	1.10	0.92
La Aliseda (S. St. Joseph)	1.1	0.92
Evaux (S. du Vaporarium)	1.11	0.93
„ (S. du Bassin Ovale)	1.11	0.93
„ (S. du Puits du Milieu)	1.132	0.947
Audinac (S. des Yeux)	1.13	0.95
Beaucens (S. de l'Etablissement)	1.13	0.95
Châtel-Guyon (S. Gübler)	1.14	0.96
Evaux (S. du Puits César)	1.151	0.964
„ (S. Vesta)	1.155	0.967
Grisy (S. No. 2)	1.155	0.967
Beaucens (S. de la Grange)	1.17	0.98
Bourbon-Lancy (S. du Lymbe)	1.18	0.987
Caldellas (S. Poço do Carvalho)	1.185	0.987
Péchelbronn (S. Thermale)	1.194	0.999
Saint Honoré (S. Crevasse)	1.20	1.000
Néris (S. César)	1.20	1
Bourbon-Lancy (S. Valois)	1.204	1.007
Bath (King's Well)	1.208	1.011
Badgastein (Gratenbükler)	1.21	1.012
Evaux (S. de l'Escalier)	1.218	1.019
Ogeu (S. Peyré)	1.22	1.02
Bourbon-Lancy (S. Reine)	1.225	1.025
Eaux Bonnes (S. Vieille)	1.23	1.03
Grisy (S. d'Ys)	1.23	1.03
Dax (S. Trou des Pauvres)	1.24	1.038
Aix-les-Bains (S. du Soufre)	1.245	1.038
Panticosa (S. del Estomago)	1.248	1.04
„ (S. St. Augustin)	1.25	1.046
Sail-les-Bains (S. du Hamel)	1.252	1.048
La Courtavaux	1.257	1.05
Dax (S. Nehe)	1.27	1.06
Royat (S. César)	1.27	1.06

TABLE VI (*continued*).

Provenance du mélange gazeux.	$\frac{\text{Ar}}{\text{N}_2} 10^3$.	$\left(\frac{\text{Ar}}{\text{N}_2}\right) \text{Gaz.}$
		$\left(\frac{\text{Ar}}{\text{N}_2}\right) \text{Air.}$
Bourbon-Lancy (S. St. Léger)	1.276	1.068
Bagnères-de-Luchon (S. Bosquet No. 2)	1.279	1.07
" " (S. Lepape)	1.28	1.07
" " (S. Ferras Enceinte)	1.28	1.07
Saint Amand (S. Vauban)	1.286	1.076
Cauterets (S. César)	1.29	1.08
Eaux Chaudes (S. Esququette)	1.30	1.09
Luxeuil (S. Bains des Dames)	1.32	1.10
Bagnères-de-Luchon (S. Saule No. 2)	1.34	1.12
" " (S. Bordeu No. 1)	1.344	1.124
Luxeuil (S. Grand-Bain)	1.35	1.125
Nancy (S. St. Marie)	1.35	1.125
Panticosa (S. del Higado)	1.35	1.125
Aix-les-Bains (S. Alun)	1.356	1.13
La Chaldette	1.376	1.15
Bagnères-de-Bigorre (S. Salies)	1.38	1.155
Longwy (S. des Récollets)	1.39	1.16
Bagnères-de-Luchon (S. Richard Nouvelle)	1.39	1.162
Cauterets (S. la Raillère)	1.40	1.17
Mont Dore (S. des Chanteurs)	1.40	1.17
Spa (S. Tonnelet)	1.40	1.17
Baudour (S. Elisabeth)	1.42	1.19
Bagnères-de-Luchon (S. Pré No. 1)	1.42	1.19
Plombières (S. Crucifix)	1.43	1.195
Bussang (S. des Demoiselles)	1.44	1.20
Cauterets (S. Bois Vieux)	1.44	1.20
Bourbon-Lancy (S. Descures)	1.454	1.216
Plombières (S. No. 3)	1.455	1.22
Bagnères-de-Luchon (S. Humages)	1.461	1.222
Balaruc (S. Romaine)	1.468	1.229
Ax-les-Thermes (S. Viguerie)	1.475	1.24
Cauterets (S. Mauhourat)	1.51	1.275
Bagnères-de-Luchon (S. Bordeu No. 2)	1.53	1.28
Lamalou (S. No. 22)	1.54	1.29
Martres d'Artières	1.597	1.336
Plombières (S. des Capucins)	1.60	1.34
Cauterets (S. des Oeufs)	1.617	1.35
Plombières (S. No. 5)	1.62	1.35
Vichy (S. Chomel)	1.66	1.38
Plombières (S. Vauquelin)	1.67	1.39
Saint Priest des Champs (S. Baisle)	1.709	1.431
Colombières-sur-Orb	1.74	1.456
La Trolière	1.776	1.486
La Bourboule (S. Choussy)	1.87	1.54
Colombières-sur-Orb (S. de la Galerie)	1.914	1.601
Vichy (S. des Célestins)	2.00	1.68
Lamalou (S. Puits No. 2)	2.52	2.109
Colombières-sur-Orb (S. Carapace)	2.524	2.113
Lamalou (S. de la Galerie)	2.633	2.203
Saint Julien	2.683	2.246
Lamalou (S. de Bourges)	2.716	2.273
Colombières-sur-Orb (S. Galerie Nouvelle)	2.75	2.296
Soultzmatt (S. Communale)	2.965	2.480
Colombières-sur-Orb (S. Ruisseau d'Arles)	3.071	2.570
Vichy (S. Grande-Grille)	4.05	3.39

a là un vaste problème dont l'intérêt s'étend à tous les gaz naturels. Les grisous, en raison de leur origine spéciale, ont sollicité tout d'abord notre attention.

Nombreux sont les travaux dont les grisous ont, à divers points de vue, déjà fait l'objet. Nous mentionnerons tout spécialement, à cause de son grand intérêt et parce qu'il est dans le même ordre d'idées que celui de nos propres recherches, un important travail de Th. Schloesing fils sur la composition de ces gaz naturels. En dehors de la partie combustible, qui, d'après cet auteur, est généralement formée de méthane pur, il y a toujours rencontré de l'azote accompagné d'argon. Nous avons entrepris un examen approfondi de cette fraction non combustible, constituée en grande partie par de l'azote (azote brut) et qui, d'après nous, devait contenir, outre l'argon qu'y avait signalé Schloesing, les quatre autres gaz rares : helium, néon, krypton, xénon.

Nos prévisions ont été pleinement vérifiées par l'expérience. Et nous avons même, en ce qui concerne l'hélium, rencontré dans les grisous d'importantes proportions de ce gaz. Or nous connaissons sa parenté avec les substances radioactives, et il y avait lieu, par suite, d'étudier la radioactivité des grisous et des charbons grisouteux d'où ils étaient issus. Nous avons donc recherché : dans les premiers, l'émanation du radium, et, dans les seconds, le radium et le thorium. Si la détermination de l'émanation du radium est relativement simple, il n'en est pas de même de celle de traces de radium et surtout de thorium. Nous donnons plus loin un aperçu des procédés que nous avons suivis.

De la sorte, après l'azote brut des grisous, nous étudierons la radioactivité des grisous et des houilles. Nous terminerons par les conclusions et diverses considérations générales.

A.—*Étude de l'Azote brut des Grisous-Débits.*

Les grisous que nous avons étudiés, au nombre de dix, proviennent de soufflards ou de trous de sonde des mines de Liévin (Pas-de-Calais), Lens (Pas-de-Calais), Anzin (Nord), Frankenholz (Palatinat), Agrappe (près Mons), Spittel (Sarre-et-Moselle).

(a) *Technique expérimentale.*—L'objet de nos travaux étant la recherche, dans les grisous, de gaz peu abondants et présents dans l'air atmosphérique, la prise d'essai du gaz était toujours faite avec des précautions spéciales afin d'éviter toute contamination par l'air. Nous avons, en général, opéré sur un volume relativement grand de grisou (plusieurs litres et jusqu'à 20 litres).

Notre mode opératoire, en principe, est le même que celui que nous avons mis en œuvre pour l'étude des gaz thermaux. Ici toutefois, la partie combustible était de beaucoup le plus importante,

nous devons l'éliminer dans un appareil spécial, où nous la brûlions par l'oxyde de cuivre. L'azote brut étant obtenu, nous le traitons comme dans le cas des gaz thermaux : action du calcium au rouge fractionnement du résidu de l'absorption (gaz rares) par le charbon refroidi, examen des spectres.

(b) *Résultats analytiques.*—Nous rassemblons dans le tableau suivant les résultats numériques de nos expériences concernant les dosages d'azote et de gaz rares dans les grisous étudiés et qui conduisent à la composition centésimale, en volumes, des grisous.

TABLE VII.

Origine du grisou.	Volume de grisou traité (en litres)	Azote brut du gaz naturel sec pour 100.	Gaz rares de l'Azote brut pour 100.	He + Ne des gaz rares en bloc pour 100.
Agrappe	18.75	0.37	14.33	94.20
Anzin	16.10	1.92	3.40	67.30
Frankenholz	3.80	2.11	2.28	57.00
Lens	19.50	1.85	2.01	0.87
Liévin	12.35	2.47	2.127	25.10
Spittel	—	1.065	1.69	11.11

TABLE VIII.

Composition centésimale des grisous secs, en volumes.

Lieux d'Origine.	Anhydr-ide car-bonique.	Oxygène.	Gaz com-bustibles.	Azote.	en bloc.	Gaz rares.	
						Argon + traces de Kr et Xe (Gaz lourds).	Hélium + traces de Ne (Gaz légers).
Agrappe ...	traces	néant	99.60	0.317	0.053	0.003	0.050
Anzin	0.16	néant	97.92	1.854	0.065	0.021	0.044
Frankenholz	2.80	traces	95.09	2.06	0.048	0.021	0.027
Lens	néant	néant	98.15	1.81	0.037	0.0367	0.0003
Liévin	0.5	néant	97.03	2.41	0.053	0.040	0.013
Spittel	0.67	néant	98.26	1.047	0.018	0.0156	0.0023

(c) *Débits.*—Les dégagements de grisous, en général, sont très abondants, mais leur durée est relativement courte, et, de plus, ils sont irréguliers. Aussi est-il fort difficile de connaître avec exactitude le volume de gaz rares qu'un grisou répand dans l'atmosphère.

Pour trois de nos six grisous, voici quelques chiffres, certainement exacts quant à l'ordre de grandeur.

TABLE IX.

Débits (en mètres cubes par an).

	Argon.	Hélium.
Grisou d'Anzin	2190	4380
„ Frankenholtz	2155	3650
„ Spittel	4800	725
(Pour l'ensemble des dégagements de grisou.)		

B.—Radioactivité des Grisous et des Houilles.

(a) *Emanation du radium des grisous.*—Nous n'avons pas étudié à ce point de vue le grisou de Sarre-et-Moselle. Dans aucun des cinq autres, nous n'avons pu mettre en évidence la présence de l'émanation du radium. Etant donné que la quantité minima d'émanation que notre méthode nous permettait de déceler et de mesurer est d'environ $2 \cdot 10^{-11}$ curie par litre de gaz, nous pouvons affirmer que les cinq grisous étudiés par nous en contiennent moins que $2 \cdot 10^{-11}$ curie, soit 0.02 millimicrocurie, par litre. Nos analyses nous ont montré que, pour ces cinq grisous, les proportions moyennes d'azote brut sont d'environ 2 % du gaz naturel. Il s'ensuit donc que, si l'on rapporte l'émanation à l'azote brut, celui-ci en contient une proportion au plus égale à 1 millimicrocurie par litre. Pratiquement, donc, ces grisous, ou même l'azote brut de ces grisous, ne sont pas radioactifs.

(b) *Radium et thorium dans les houilles.*—A l'époque où nous exécutions nos expériences sur les gaz rares des grisous, aucun dosage d'éléments radioactifs dans les houilles n'avait encore été publié. A cause de l'importance fondamentale de cette donnée pour l'interprétation de nos résultats relatifs aux gaz rares, nous avons entrepris la recherche et le dosage du radium et du thorium dans les houilles avoisinant les soufflards ou les trous de sondes d'où provenaient les grisous par nous étudiés.

Pour doser le radium et le thorium dans la houille, nous nous sommes adressés aux méthodes usuelles basées sur la propriété des émanations du radium et du thorium. Nous avons d'abord isolé puis, suivant la technique de Shutt, amené en solution la partie minérale de la houille (cendres); ensuite, cette très longue opération effectuée, nous avons mesuré l'émanation du radium accumulée dans la solution après que celle-ci avait été conservée en vase clos pendant un temps défini, et nous avons déduit de cette mesure la teneur en radium de la houille. Enfin, à la solution privée d'émanation du radium, nous avons appliqué, pour le dosage du thorium, la méthode de Joly, basée sur l'utilisation du courant d'émanation.

Voici le résultat de nos mesures :

TABLE X.

Radium et thorium dans les houilles.

Origine.	Poids de houille traité, en grammes.	cendres pour 100.	Radium en 10^{-12} g. dans 1 g.		Thorium en 10^{-5} g. dans 1 g.	
			de cendres.	de houille.	de cendres.	de houille.
Agrappe (près Mons)	2000	2.3	<0.5	<0.01	1.2	0.02
Anzin	2000	3.5	<0.5	<0.01	<0.5	<0.01
Frankenholz ...	2000	2	2	0.04	1.5	0.03
Lens	500	11	8.8	0.97	3	0.33
Liévin	200	46	<0.5	<0.2		

Il y aura lieu de compléter les déterminations de radium et de thorium dans la houille par l'étude, au même point de vue, des roches *encaissantes*, qui sont, en général, des grès et des schistes. On sait, par de nombreuses mesures dues à divers savants, que leur teneur moyenne est : en radium, de l'ordre $1.5 \cdot 10^{-12}$ g. de radium par gramme de roche et, en thorium, de $1.2 \cdot 10^{-5}$ g. de thorium par gramme de roche.

C.—Observations Diverses—Conclusions.

Nous avons rassemblé ci-dessus les résultats bruts de nos mesures. Il s'agit maintenant de déduire, de ces données nouvelles et de leur comparaison avec celles que nous a fournies l'étude des gaz thermaux, les enseignements qu'elles comportent et les conclusions qui en découlent.

(a) *Remarques sur la composition des grisous.*—Laissant de côté la partie combustible, que nous nous sommes bornés à déterminer en bloc et qui est toujours très largement prédominante dans les grisous, nous ferons les remarques suivantes :

1. Nous avons trouvé nos grisous complètement exempts d'oxygène à l'exception d'un seul (Frankenholz), pour lequel on est ainsi en droit de supposer une introduction accidentelle d'air dans l'échantillon examiné. Tous les grisous doivent sans doute être exempts d'oxygène.

Si l'on rapproche de ces résultats le fait que l'oxygène est complètement ou presque complètement absent dans la grande majorité des gaz des sources thermales, on ne peut s'empêcher de remarquer le contraste qui existe, eu égard à la teneur en oxygène, entre l'atmosphère interne de la Terre et son atmosphère externe, qui en contient un *cinquième*.

2. D'après nos recherches et celles de Schloesing, il y a au plus quelques centièmes d'anhydride carbonique dans les grisous. Un de nos échantillons (Lens) en était même totalement dépourvu. Une faible teneur paraît être le cas général pour les mélanges naturels

riches en gaz combustibles. On se rappelle que dans les sources thermales, au contraire, l'anhydride carbonique est souvent très abondant.

3. Les grisous renferment toujours une partie non combustible, laquelle, en dehors de l'anhydride carbonique, est constituée par l'azote et les gaz rares (mélange que nous appellerons *azote brut*).

La proportion d'azote brut, toujours très notablement inférieure à celle de la partie combustible, peut varier néanmoins dans d'assez larges limites. Un de nos grisous n'en contenait que 3·7 millièmes, et, chez les autres, la proportion était, en moyenne, voisine de 2 centièmes.

4. (a) En ce qui concerne la composition qualitative de cet azote brut, nos recherches présentent un accord très complet. Outre l'azote lui-même, les cinq gaz rares : hélium, néon, argon, krypton, xénon, ont été nettement caractérisés dans nos divers échantillons de grisou.

De son côté, Schloesing a mis en évidence l'argon dans ceux de ses échantillons de grisou (Anzin, Plat-de-Gier, Saint-Etienne) où il l'a recherché.

L'argon et l'hélium ont, en outre, été recherchés et reconnus par nous dans le grisou de Liévin, et l'hélium dans ceux d'Anzin et de Plat-de-Gier.

Ajoutons enfin que Czako a caractérisé l'hélium dans le grisou de Zeche Gneisenau.

Bref, les cinq gaz rares ont pu être reconnus dans tous les grisous où on les a recherchés. On peut en déduire qu'ils sont présents dans tous les grisous.

(b) Quant aux proportions des gaz rares, elles sont toujours beaucoup plus faibles que celles de l'azote. Le mélange global des gaz rares, dans celui de nos grisous où il est le plus abondant, est de 6·5 dix-millièmes (Anzin). Dans les grisous étudiés par Schloesing, il a varié de 1·2 (Firminy) à 60 (Plat-de-Gier) dix-millièmes.

Nous ne connaissons pas, pour le moment, les teneurs de nos grisous en néon. Nous pouvons dire seulement qu'elles sont très faibles et, de plus, qu'elles pourront généralement, dans ces gaz, être négligées devant celles de l'hélium.

Toujours infimes, les teneurs en krypton et xénon y seront, de même, négligeables devant celles de l'argon.

Les proportions d'hélium, dans nos grisous, vont de 3 millièmes (Lens) à 5 dix-millièmes (Agrappe, près Mons). Dans le grisou de Leche Gneisenau, Czako a trouvé une teneur en hélium de 67 millièmes. Nous reviendrons ci-dessous sur les débits d'hélium des grisous (voir en b).

Les teneurs en argon sont comprises, dans nos grisous, entre 3 cent-millièmes (Agrappe, près Mons) et 4 dix-millièmes (Liévin).

(b) *Hélium des grisous et radioactivité.*—L'hélium, d'après ce qui précède, est un des éléments constitutifs des grisous, comme il l'est des gaz thermaux. Ce fait est en complet accord avec nos prévisions. L'hélium, en effet, se produit dans la désintégration des substances radioactives, et des traces de celles-ci se rencontrent en tous lieux dans le sol et le sous-sol. On doit donc y rencontrer partout l'hélium.

Ce point étant acquis, diverses considérations trouveront ici leur place :

1. Il résulte de nos recherches que les grisous peuvent renfermer des proportions relativement importantes d'hélium (5 dix-millièmes à Agrappe). Si l'on tient compte des forts débits qu'ils présentent généralement, on s'aperçoit que des quantités considérables d'hélium sont déversées par cette voie dans l'atmosphère. La mine d'Anzin (0.04 pour 100 d'hélium) en dégage 12 mètres cubes par jour, soit 4380 mètres cubes par an, et celle de Frankenholz (0.027 pour 100) 10 mètres cubes par jour, soit 3650 mètres cubes par an. Ces débits sont énormes, et ils surpassent de beaucoup ceux que nous avons rencontrés dans les sources thermales les plus riches (Santenay, 18 mètres cubes par an ; Nérès, 34 mètres cubes par an). Il convient toutefois de ne pas oublier, à ce propos, que les dégagements gazeux des sources thermales sont constants et durables, tandis que les soufflards des grisous s'épuisent généralement en quelques années. Et nous ignorons lequel, de l'hélium des sources ou de celui des grisous, l'emporterait si l'on considérait une longue période de temps.

Rappelons ici l'intérêt que présentent, à un autre point de vue, les dégagements gazeux de certaines sources thermales. Si les débits des sources de Maizières et de Santenay apparaissent relativement faibles devant ceux des grisous (respectivement 1 mètre cube et 18 mètres cubes par an), les concentrations en hélium y sont, par contre, très élevées ; le gaz spontané brut renferme, à Maizières, près de 6 pour 100 d'hélium, et, à Santenay, 10 pour 100.

2. Nous avons reconnu des traces de radium et de thorium dans les houilles d'où proviennent nos grisous (moyennes $0.2 \cdot 10^{-12}$ gr. de radium et $0.1 \cdot 10^{-5}$ gr. de thorium par gramme de houille). En dehors de nos déterminations, les seules, à notre connaissance, qui aient été faites relativement à la radioactivité des houilles, sont dues à Lloyd et Cunningham, de l'Université d'Alabama (Etats-Unis-d'Amérique), qui ont dosé le radium dans dix échantillons de houille provenant de différentes localités et dans un lignite ; la moyenne des teneurs était de $0.166 \cdot 10^{-12}$ gr. de radium

par gramme de houille. Ces résultats, comme on le voit, sont en parfaite concordance avec ceux de nos dosages de radium.

Si nous n'avons pas trouvé radioactifs les grisous eux-mêmes, cela tient, sans aucun doute, à l'insuffisance de la sensibilité de notre méthode de mesure. Minimes, en effet, sont les quantités d'émanation que les faibles traces de radium des houilles, pour ne parler que de cet élément radioactif, dont l'émanation est à destruction lente, doivent déverser dans les grisous.

Les infimes teneurs des houilles ou des grisous en matières radioactives peuvent-elles rendre compte des énormes débits d'hélium des soufflards? Nous donnerons à cet égard, à titre d'exemple, le calcul suivant, relatif au grisou de Frankenholtz.

Le grisou qui se dégage de cette mine amène au jour, quotidiennement, 9 mètres cubes d'hélium. Pour fixer les idées, nous supposons que la quantité totale d'hélium qu'elle aura déversée dans l'atmosphère, lorsqu'elle sera épuisée, est équivalente à celle qu'elle fournirait, avec le débit actuel, et le gaz ayant partout et toujours la même teneur en hélium (0.027 pour 100), pendant 20 ans, ce qui donnerait le volume de 73000 mètres cubes. Admettons pour un instant, en outre, que cette quantité d'hélium représente la totalité de celle qui a été produite par les matières radioactives de la houille (dont nous supposons encore, pour simplifier, que la masse n'a pas diminué) depuis la période carbonifère, que nous ferons remonter, pour prendre un chiffre moyen parmi ceux qui ont été proposés, à 100 millions d'années. Connaissant les teneurs de la houille de Frankenholtz en radium ($0.04 \cdot 10^{-12}$ gr. de radium par gramme de houille) et en thorium ($0.03 \cdot 10^{-5}$ gr. de thorium par gramme de houille), ainsi que les lois de production de l'hélium par le radium et le thorium, on trouve qu'il a été produit $2.2 \cdot 10^{-3}$ millimètres cubes d'hélium par gramme de houille, et que, par conséquent, le poids de houille d'où proviendraient les 73000 mètres cubes d'hélium serait de 33 milliards de tonnes (soit 22 milliards de mètres cubes; c'est environ 1000 fois la production annuelle de la France). Mais n'est-il pas probable que l'hélium engendré reste, en grande partie, occlus dans la houille, et qu'une fraction très petite doit seule s'en échapper, en sorte que la masse de houille qui aurait été réellement nécessaire pour que la mine puisse répandre dans l'atmosphère 73000 mètres cubes d'hélium serait très supérieure à 33 milliards de tonnes (peut-être 100 fois ou 1000 cette quantité, peut-être beaucoup plus encore)? Il semble donc, d'après ces évaluations, qu'il n'y ait qu'une très petite fraction de l'hélium des grisous qui doive être issue des matières radioactives de la houille.

On pourrait envisager le même problème en considérant aussi

les roches encaissantes, dans la substance desquelles sont également disséminées des matières radioactives. D'après les plus récentes études, les teneurs moyennes des roches sédimentaires sont, pour le radium, $1.5 \cdot 10^{-12}$ gr. de radium par gramme de roche, et, pour le thorium, $1.16 \cdot 10^{-5}$ gr. de thorium par gramme de roche, soit environ 40 fois les teneurs en radium et en thorium des houilles. On voit donc qu'un raisonnement semblable au précédent conduirait à des chiffres du même ordre de grandeur et, par conséquent, à une conclusion analogue.

Quoi qu'il en soit, étant donné les énormes quantités d'hélium dont il s'agit, il est hors de doute qu'il n'y en a qu'une minime fraction qui soit de formation récente, de l'hélium *jeune* ; on peut dire, en toute assurance, que la presque totalité est, au contraire, de l'hélium ancien, de l'hélium *fossile*, et qu'une partie au moins (sans doute de beaucoup la plus importante) n'est pas issue des matières radioactives de la houille. Comment, par quel mécanisme, cet hélium étranger a-t-il pu être amené dans la masse des houilles grisouteuses ? Nous nous contenterons, pour l'instant, de poser la question. Elle se présente, en effet, de la même manière pour les autres gaz rares, qui, comme nous savons, font également partie constitutive des grisous. Nous l'examinerons plus loin dans son ensemble.

(c) *Constance de certains rapports.*—Nous avons montré précédemment que les rapports, en volumes, du krypton à l'argon, du xénon à l'argon, du xénon au krypton, et de chacun de ces gaz à l'azote, dans les gaz spontanés des sources thermales, présentent un caractère de constance tout à fait évident, que leurs valeurs respectives *moyennes* sont très voisines (légèrement supérieures) des valeurs des rapports correspondants dans l'air atmosphérique. Cette constance remarquable nous a paru s'expliquer au moyen d'une hypothèse très simple, laquelle, remontant jusqu'à la nébuleuse génératrice du système solaire, s'appuie sur l'inertie chimique des éléments considérés, ainsi que sur leur faculté de conserver l'état gazeux dans un large champ de variation des conditions physiques.

Ayant dosé l'azote et les gaz rares dans les grisous, recherchons si la loi de constance s'étend aussi à ces mélanges gazeux, absolument différents des précédents.

Nous avons calculé, pour les échantillons de grisou étudiés, les rapports *argon-azote*, *krypton-argon*, *xénon-argon* et *xénon-krypton*. Les valeurs de quelques rapports ont, en outre, pu être déterminées dans deux échantillons d'*argon brut* (ce que nous appelons mélange global des gaz rares) de grisous, obligeamment mis à notre disposition par Th. Schloesing fils.

Dans le Tableau suivant, nous donnons les valeurs respectives, en volumes, de ces divers rapports, la valeur que chacun d'eux présente dans l'air atmosphérique étant conventionnellement prise pour unité. Nous y ajoutons, à titre d'indication, les valeurs absolues, multipliées par 100, des rapports *argon-azote* :

TABLE XI.

Provenance du grisou	$\frac{\text{Ar}}{\text{N}_2}$ (grisou).		$\frac{\text{Kr}}{\text{Ar}}$ (grisou).		$\frac{\text{Xe}}{\text{Ar}}$ (grisou).	
	$\frac{\text{Ar}}{\text{N}_2} 10^2$	$\frac{\text{Ar}}{\text{N}_2}$ (air).	$\frac{\text{Kr}}{\text{Ar}}$ (air).	$\frac{\text{Xe}}{\text{Ar}}$ (air).	$\frac{\text{Xe}}{\text{Kr}}$ (air).	$\frac{\text{Xe}}{\text{Kr}}$ (air).
Air	1.18	1	1	1	1	1
Agrappe (près Mons)	0.97	0.82	1.3	2.1	1.6	
Anzin	1.15	0.97	1	1.1	1.1	
Frankenholz	1.003	0.85	1.1	1.2	1.1	
Lens	2.03	1.72	0.5	0.3	0.7	
Liévin	1.63	1.38	1.4	1.2	0.9	
Spittel (Sarre et Mos- elle)	1.492	1.248				
Th. Schloesing (échan- tillon No. 1)			1	1	1	
Th. Schloesing (échan- tillon No. 2).			1.4	2	1.4	

(a) On voit que les divers rapports, lorsque l'on prend le rapport dans l'air pour unité, sont assez voisins les uns des autres, et qu'ils s'éloignent relativement peu de l'unité. Ils sont d'ailleurs tous (sauf trois des rapports du grisou de Lens) compris entre les limites extrêmes atteintes par les rapports correspondants des mélanges gazeux naturels précédemment étudiés. Il nous paraît donc légitime d'affirmer que la loi de constance des rapports entre les gaz chimiquement inertes dans les mélanges gazeux naturels s'applique certainement aussi aux grisous.

(b) Nous ne pouvons cependant pas ne pas observer que, malgré le petit nombre de cas étudiés, les variations de ces divers rapports se montrent beaucoup plus étendues dans les grisous que dans les gaz thermaux. Il convient de remarquer, en outre, que la plupart des valeurs des rapports ci-dessus sont inférieures aux valeurs moyennes des rapports correspondants pour les gaz thermaux; et l'on voit, en particulier, combien faibles sont les valeurs de trois des rapports dans les grisous de Lens (0.5; 0.3; 0.7). Nous reviendrons plus loin sur ces divers points.

Cas de l'hélium. Variabilité des rapports.—Dans ce qui vient d'être dit sur les rapports mutuels des gaz inertes, nous n'avons mis en cause que l'argon, le krypton, le xénon et l'azote, laissant de côté l'hélium et le néon. La raison en est, pour le néon, en ce que les données analytiques quantitatives nous font totalement défaut; nous sommes en mesure, par contre, de traiter le cas de l'hélium.

(a) Il résulte de nos déterminations, en ce qui concerne l'hélium, que son rapport avec l'un quelconque des autres gaz inertes ne présente aucune régularité. Dans le Tableau suivant, nous donnons, à titre d'exemples, les rapports *hélium-argon* dans nos grisous, les valeurs de ces rapports quand on prend la valeur dans l'air pour unité, et les rapports *hélium-azote* en valeurs absolues et calculés également par rapport à l'air.

TABLE XII.

Provenance.	$\frac{\text{He}}{\text{Ar}}$	$\frac{\text{He}}{\text{Ar}}$ (grisou).	$\frac{\text{He}}{\text{N}_2}$	$\frac{\text{He}}{\text{N}_2}$ (grisou).
		$\frac{\text{He}}{\text{Ar}}$ (air).		$\frac{\text{He}}{\text{N}_2}$ (air).
Agrappe (près Mons)	16.67	31,095	0.1576	23,100
Anzin	2.095	3,909	0.0237	3,470
Frankenholz	1.286	2,400	0.0133	1,950
Lens	0.00817	15.25	0.00021	30
Liévin	0.325	606.3	0.0054	790
Spittel (Sarre et Moselle)	0.149	257	0.00228	322

L'absence de toute constance est évidente. L'hélium se sépare ici nettement des autres gaz inertes. On voit, en outre, que ces rapports sont tous très supérieurs à ce qu'ils sont dans l'air. Le rapport *hélium-argon*, par exemple, dans le cas où il est le moins fort, à Lens, l'est cependant encore 15 fois plus que dans l'air; et à Mons, il l'est 31000 fois plus.

On remarquera la valeur très élevée du rapport *hélium-azote* du grisou d'Agrappe (près Mons); cette valeur correspond à 13 pour 100 d'hélium dans l'azote brut. L'azote brut de ce grisou est, à notre connaissance, le plus riche en hélium parmi tous les azotes bruts des mélanges gazeux naturels qui ont été étudiés jusqu'ici.

(b) Quant à l'explication de l'absence de toute uniformité dans les rapports entre l'hélium et les autres gaz inertes dans les grisous, elle ne peut être qu'identique à celle que nous avons donnée dans le cas des gaz thermaux. Si de l'hélium est engendré sans cesse et partout dans l'écorce terrestre par les corps radioactifs, le dégagement de ce gaz des roches où il est occlus dépend de divers facteurs : nature et âge des roches, perméabilité, température, pression, etc.; et, par suite, les valeurs des rapports entre la teneur en hélium et celles des autres gaz inertes dans les mélanges naturels ne sauraient être que fort capricieuses.

III.—*Les Gaz Rares de mélanges naturels divers riches en Gaz Combustibles.*

Outre les gaz thermaux et les grisous, d'autres gaz naturels devaient aussi attirer l'attention. Nous avons, M. Lepape et moi,
VOL. CXXIII. 3 U

étudié avec soin l'azote brut de quelques-uns d'entre eux, et, en outre, divers auteurs, se sont occupés de gaz naturels riches en gaz combustibles, spécialement en vue de la recherche de l'hélium.

Nous résumerons d'abord nos recherches, qui, tout en ne portant que sur un petit nombre de gaz naturels, forment un tout complet et apportent de nouvelles données précieuses pour la question des gaz rares prise dans son ensemble.

A.—Les Gaz Rares des Mines de Pétrole et de Potasse d'Alsace, et de quelques autres Gaz Naturels.

Nos expériences ont porté sur quatre gaz des mines de pétrole de Péchelbronn (Bas-Rhin), et un gaz des mines de potasse de Wittelsheim (Haut-Rhin), deux gaz de sondages faits à Lesquin (Nord) et à Vaux-en-Bugey (Ain) et deux gaz provenant de dégagements naturels secs à Molières (Drome) et à St. Barthélemy-en-Goa (Fontaine Ardente, Ysère). Chaque gaz a été traité, en principe, suivant les méthodes analytiques précédemment décrites.

Voici les résultats de nos études :

TABLE XIII.

Composition centésimale, en volumes, des Gaz des Mines de Pétrole et de Potasse d'Alsace et de quelques autres Gaz Naturels.

Lieux d'Origine.	Anhydride carbonique.	Oxygène.	Gaz combustibles.	Azote.	En bloc.	Gaz rares.	
						Argon + traces de Kr et Xe (Gaz Lourds).	Hélium + traces de Ne (Gaz Légers).
Lesquin	0.97	néant	néant	97.756	1.274	0.350	0.924
Molières	0.45	traces	97.99	1.54	0.0194	0.0111	0.008
Péchelbronn (Puits No. 1 [Soufflard])	traces	néant	98.40	1.56	0.040	0.032	0.008
„ (Kutzenhaue Sondage No. 457)	1.49 ?	néant	89.25	9.09	0.169	0.154	0.015
„ (Sondage No. 2141)	faib. traces	néant	98.98	1.00	0.020	0.017	0.003
„ (Sondage No. 2183)	0.51	néant	98.10	1.36	0.023	0.019	0.004
St. Barthélemy en Goa (Fontaine Ardente).....	7.3	1.5 ?	81.7	9.37	0.12	0.103	0.017
Vaux-en-Bugey (Sondage No. 2)	3.3	néant	91.18	5.405	0.114	0.019	0.095
Wittelsheim (Mines de Potasse de Mulhouse, Fosse Theodore)	0.60	néant	96.67	2.69	0.038	0.029	0.009

Débits Gazeux (en mètres cubes par an).

Origine.	Argon.	Hélium.
Lesquin	514	1,359
Péchelbronn { Sondage No. 2141	8	1.4
{ Sondage No. 2183	22.8	4.7
Vaux	4,219	20,747

Ces nouveaux résultats expérimentaux viennent confirmer en tous points les conclusions déduites de nos recherches sur les gaz rares des gaz thermaux et des griseux.

1. Au point de vue *qualitatif*, nous constatons, dans les gaz d'Alsace, la présence constante de l'azote et des cinq gaz rares.*

2. Au point de vue *quantitatif*, si nous envisageons la composition de l'*azote brut* (azote + gaz rares), nous observons que les relations établies par nous antérieurement concernant les rapports mutuels entre les proportions de l'azote et des gaz rares sont également vérifiées. On trouve, en effet, que le rapport *argon-azote* ne varie (lorsqu'on prend pour unité sa valeur pour l'air) qu'entre 0.29 et 1.68, limites relativement étroites et d'ailleurs comprises entre les valeurs extrêmes (0.25 et 3.39) précédemment trouvées.

Toutes données nous font défaut sur les proportions de néon, de krypton et de xénon, mais nous pouvons affirmer que ces proportions sont négligeables devant celles de l'argon : elles sont très petites, et l'on ne saurait douter que les rapports *krypton-argon*, *xénon-argon* et *xénon-krypton* ne soient en accord avec la loi de constance que nous avons antérieurement établie.

Quant à l'hélium, nous constatons, ici comme partout ailleurs, la *grande variabilité* des rapports *hélium-azote* et *hélium-argon*.

On voit que ces observations apportent une pleine confirmation à la règle générale que nous avons formulée relativement à la composition qualitative et quantitative de l'azote brut des gaz naturels.

B.—*L'Hélium de divers gaz naturels (Allemagne, Etats-Unis, Canada, etc.).*

En dehors de nos recherches personnelles, que nous venons de résumer, un grand nombre de gaz naturels ont été étudiés par différents auteurs, mais toujours d'une manière assez sommaire. C'est surtout de l'hélium qu'on s'est le plus souvent occupé, en raison de l'intérêt exceptionnel qu'il présente. Je me bornerai à mentionner les principaux de ces travaux parvenus à notre connaissance.

Dans quelques gaz naturels (Erdgazen) d'Allemagne et d'Autriche-

* Avant nos recherches, l'hélium et le néon avaient déjà été mis en évidence dans un gaz de mine de potasse (Léopoldshall, He : 0.17%) par Erdmann et dans deux gaz de pétrole de Pechelbronn par Czako.

Hongrie, Czako a trouvé des proportions d'hélium comprises entre 0·0014 et 0·38 pour 100 du mélange brut. Le débit du gaz de Neuengamme est très important. La quantité d'hélium qu'il fournit annuellement dépasse 25000 mètres cubes; il est notablement plus élevé que le plus élevé de ceux que nous avons signalés (Anzin, 4380 mètres cubes).

P. Cady et MacFarland ont étudié de nombreux gaz naturels des Etats-Unis d'Amérique; les teneurs en hélium étaient comprises entre 0·009 pour 100 et 1·84 pour 100 du mélange brut. MacLennan et ses collaborateurs (Satterly, Patterson, etc.) ont également étudié un grand nombre de gaz naturels du Canada; les teneurs en hélium maxima observées étaient 0·3 pour 100. Les débits sont souvent considérables, et nous verrons plus loin que des extractions industrielles sont en cours tant au Canada qu'aux Etats-Unis.

L'azote brut a le plus souvent été dosé, de même qu'on a parfois recherché et reconnu la présence de l'argon, plus rarement du néon. Avec les données des auteurs, nous avons pu calculer les rapports *hélium-azote*, et, comme il était à prévoir, ils se sont trouvés essentiellement variables.

On voit que si une multitude de gaz naturels riches en gaz combustibles ont été étudiés, il n'en est pas qui aient fait l'objet de recherches aussi complètes que les nôtres sur quelques-uns de ces gaz. Néanmoins, toutes sommaires que sont les données expérimentales des auteurs, elles suffisent à nous montrer que tous les résultats partiels concordent parfaitement avec ceux que nous avons nous-mêmes obtenus. Et l'on peut en inférer, en toute certitude, que l'azote et les cinq gaz rares sont présents dans tous les gaz souterrains riches en gaz combustibles.

IV.—*Les gaz rares des gaz de roches et des gaz volcaniques.*

De très nombreuses recherches ont été exécutées sur les gaz de roches et les gaz volcaniques. Ce sont généralement des mélanges complexes, où dominent souvent les gaz combustibles (hydrogène, oxyde de carbone, hydrogène sulfuré, méthane) accompagnés principalement d'azote et de gaz carbonique.

A.—C'est en calcinant la clévéite que Ramsay découvrit l'hélium (1895). Ce gaz, ainsi que l'argon, a été également rencontré par Ramsay et Travers dans différents autres minéraux.

Des recherches très étendues de Strutt (1908 et années suivantes) ont montré que l'hélium accompagne généralement les traces de substances radioactives présentes dans les roches communes, ignées ou sédimentaires, et le même sujet a aussi été étudié peu après par Piutti.

L'hélium est le seul des gaz rares qui aient fait l'objet de véritables dosages dans les roches.

B.—L'argon et l'hélium ont été déterminés par Nasini, Anderlini et Salvadori dans les suffioni de Larderello (Toscane), les gaz des solfatares de Ponzsoles et les gaz hydrocarbonés de Salsomaggiore (1898—1906). Porlezza et Norzi ont étudié aussi, au même point de vue, les gaz de Larderello.

Moissan (1902) a trouvé l'argon dans une fumerolle du Mont-Pelé (Martinique), ainsi que dans deux fumerolles de la Guadeloupe.

Moureu et Lepape (1909) ont reconnu la présence des cinq gaz rares dans un gaz de Vésuve et les y ont dosés (sauf le néon). Les rapports *argon-azote*, *krypton-argon*, *xénon-argon* ont été trouvés très voisins de leur valeur pour l'air (respectivement 1·15—1·1—1·2, le rapport dans l'air étant pris pour unité).

Thorkelsson a dosé l'argon et l'hélium dans les gaz des geysers d'Islande (1910). Les proportions dans les mélanges argon + azote étaient comprises entre 0·62 et 2·25 pour cent.

En 1912, des gaz recueillis au cratère du Kilauea (Iles Hawaï) ont été étudiés par Day et Shepherd, qui n'y ont pas trouvé d'argon.

En 1919, Shepherd, examinant d'autres gaz de la même origine, y a trouvé des proportions très variables d'argon, allant jusqu'à 19·11 pour cent. de l'*azote brut* (azote + gaz rares).

Allen et Zies, plus récemment, ont dosé l'argon dans des fumerolles d'Alaska; les proportions de ce gaz dans l'azote brut étaient comprises entre 0·9 et 1·55.

Comme on le voit, les gaz volcaniques examinés jusqu'à présent, sauf ceux du Kilauea, présentent pour le rapport *argon-azote* (le seul que les données expérimentales permettent de calculer) des valeurs s'accordant parfaitement avec celles qui ont été trouvées pour les autres gaz naturels. Le cas exceptionnel du gaz du Kilauea nous paraît pouvoir s'expliquer par les considérations que nous avons déjà présentées à propos des gaz thermaux et des grisous (toute relation de l'azote, surtout dans les conditions géochimiques très particulières qui se trouvent réalisées au lac de lave fondue du Kilauea).*

V.—Conclusions.

I. Il est impossible, en considérant dans leur ensemble les nombreux faits relatifs à l'*azote brut* (azote + gaz rares), de ne pas apercevoir l'étroite analogie de composition qui s'en dégage entre l'azote brut

* On trouvera de nombreuses données numériques et des considérations très intéressantes sur les gaz volcaniques dans une belle étude d'ensemble du sujet publiée par E. T. Allen dans le *Journal of the Franklin Institute*, t. 193, p. 129 (1922).

des grisous ou autres mélanges naturels riches en gaz combustibles, d'une part, et celui des gaz thermaux, d'autre part. Partout l'azote brut a la même composition qualitative : azote, hélium, néon, argon, krypton et xénon. Partout la proportion d'azote est largement prédominante ; partout également les deux gaz rares les plus abondants sont l'argon et l'hélium, devant lesquels le krypton et le xénon sont toujours, et le néon presque toujours, négligeables. Partout encore, nous trouvons que les rapports *krypton-argon* sont voisins les uns des autres, ainsi que les rapports *xénon-argon* et *xénon-krypton*, et aussi ceux de chacun de ces gaz avec l'azote. Dans les diverses catégories de mélanges gazeux, enfin, nous constatons la même irrégularité dans les rapports entre l'hélium, d'un côté, et, de l'autre, l'azote, l'argon, le krypton et le xénon * contrastant manifestement avec la fixité des rapports mutuels de ces derniers éléments.

Une telle ressemblance ne peut se comprendre que si tous ces azotes bruts ont une origine commune.

Considérons, en effet, pour fixer les idées, l'azote brut des grisous et celui des gaz thermaux. Si ces deux azotes bruts avaient une origine différente, la similitude dans la composition qualitative pourrait, à la grande rigueur, se concevoir ; mais comment s'expliquerait-on la constance des rapports mutuels entre l'azote, l'argon, le krypton et le xénon dans tous les mélanges ? Il faut donc que l'origine des azotes bruts soit commune.

2. Une conséquence de cette manière de voir est que l'azote des grisous ne peut provenir de la houille. S'il en était ainsi, en effet, la houille devrait être la source de tous les azotes bruts, puisque les azotes bruts doivent avoir nécessairement tous la même origine ; et l'azote avec les gaz rares, dont il resterait à trouver la provenance, devrait donc passer des houilles grisouteuses dans les sources thermales. Or cela est inadmissible, attendu que les terrains houillers ne constituent qu'une minime fraction de l'écorce terrestre et qu'il y a des sources thermales dans toutes les contrées, houillères ou non. L'azote du grisou n'est donc pas issu de la houille. C'est de l'azote minéral qui, sans aucun doute possible, vient d'ailleurs, ainsi que les gaz rares qui l'accompagnent.

On prouverait par le même raisonnement que l'azote des gaz de

* Nous rappelons que les données quantitatives précises nous manquent en ce qui concerne le néon. Nous pouvons affirmer toutefois que dans tous les mélanges naturels il n'y en a jamais que de très faibles proportions et que, de plus, elles sont généralement négligeables devant celles de l'hélium. Nous pouvons donc prévoir, *pour le moins*, que si les rapports du néon avec l'argon (ou avec le krypton, le xénon ou l'azote) se montrent variables, ils ne peuvent l'être qu'entre des limites beaucoup moins étendues que dans le cas de l'hélium.

pétrole a également une origine minérale et que, comme les gaz rares, il vient aussi d'ailleurs.

On peut donc dire que chaque valeur des rapports mutuels entre l'azote, l'argon, le krypton et le xénon, sensiblement la même dans tous les mélanges gazeux naturels, caractérise l'azote brut de ces mélanges et en est comme la *marque de fabrique*. L'air atmosphérique, rappelons-le, ne fait pas exception à la règle, puisque les divers rapports y présentent des valeurs voisines de celles qu'on trouve dans les mélanges souterrains. Et l'analogie qui apparaît, à ce point de vue, entre l'atmosphère externe et l'atmosphère interne de la Terre, ne laisse pas que d'être fort suggestive.*

3. Cet azote brut, dont nous venons ainsi de prouver la communauté d'origine pour tous les mélanges gazeux naturels, d'où provient-il ?

Nous remonterons ici encore, comme nous l'avons fait lorsque nous nous sommes proposé d'expliquer la constance de nos rapports, jusqu'à la nébuleuse solaire.

La masse gazeuse incandescente devait être un mélange relativement homogène dans ses différentes parties. Le fragment constitutif de la Terre s'étant détaché, celle-ci comprend bientôt trois régions concentriques : une masse en fusion, une écorce solide hétérogène et l'atmosphère gazeuse. Au cours de l'évolution continue de la Planète, tandis que les autres éléments contractaient des combinaisons mutuelles, les gaz rares, en vertu de leur inertie chimique, et aussi en grande partie, l'azote, élément *relativement* inerte, sont demeurés libres, et comme ils sont difficilement liquéfiables, ils ont conservé l'état gazeux ; et leurs rapports quantitatifs mutuels, dans l'atmosphère externe comme dans les mélanges gazeux souterrains qui furent emprisonnés ou occlus dans les roches de l'écorce au moment de sa solidification, ont dû se maintenir peu différents de ce qu'ils étaient au début.†

Bref, notre *azote brut* (azote + gaz rares) a gardé intact son cachet d'origine depuis l'époque de la nébuleuse jusqu'à nos jours.

4. L'azote brut occlus est susceptible d'être dégagé par diverses causes, parmi lesquelles l'action des eaux profondes n'est sans doute pas la moins importante.‡ Celui qui est emprisonné (dans des

* Observons que l'azote brut de l'air atmosphérique s'écarte de la plupart des azotes bruts des mélanges souterrains par sa faible teneur en hélium ($1\pi\sigma'o\sigma\sigma$).

† Hormis ce qui regarde l'hélium, dont nous savons qu'il y a production continue aux dépens des corps radioactifs dans l'écorce terrestre, et qui est plus ou moins abondant dans les mélanges souterrains, par rapport aux autres gaz inertes, suivant la nature des terrains traversés.

‡ Armand Gautier a émis l'idée que la plus grande partie des gaz thermaux doit provenir du noyau terrestre incandescent (*Revue Scientifique*, 2 et 9 novembre 1907).

poches plus ou moins volumineuses) peut être libéré sous l'influence des mouvements d'ensemble ou locaux de l'écorce : tremblements de terre, éruptions volcaniques, etc., amenant des ruptures et des dislocations. Quels que soient les mécanismes, l'azote brut, une fois mis en liberté, se répandra de proche en proche, à travers les fissures, entraîné par les eaux, par diffusion, etc., dans les différents milieux de l'écorce.* Il pénétrera, notamment, dans la houille, et ira se mêler au méthane du grisou. Il rencontrera également les pétroles et, avec les hydrocarbures volatils de ces derniers, il s'échappera dans l'atmosphère.

On prévoit, ainsi, que tous les gaz issus du sein de la terre ; gaz thermaux, grisous, gaz de pétroles, gaz volcaniques, etc., devront contenir une certaine proportion de cet azote brut, et c'est là une prévision que l'expérience vérifie complètement.

5. L'azote brut des mélanges naturels, nous ne saurions trop le répéter, se reconnaît partout et toujours à sa marque de fabrique : l'inertie chimique de l'azote, de l'argon, du krypton et du xénon, et la propriété que possèdent ces gaz d'être difficilement liquéfiables, font que chacun de leurs rapports quantitatifs mutuels présente ; dans les différents mélanges, une valeur toujours voisine de la valeur moyenne correspondante. Cette loi de constance ne peut être altérée que par des processus physiques : occlusion, dissolution, diffusion, etc., c'est à dire entre des limites peu étendues.

Nous avons observé, en fait, quelques écarts relativement notables dans les grisous. Cela n'a rien qui doive nous surprendre, puisque le charbon est une matière susceptible d'absorber les différents gaz dans des proportions fort inégales et, par suite, de leur faire subir un véritable fractionnement.† Ailleurs, le fractionnement naturel peut être opéré par diffusion, par dissolution, etc., et les effets produits varieront suivant les conditions de température et de pression, suivant la nature du solvant, etc.

A la réflexion, on voit donc que ce serait la constance rigoureuse des rapports qui devrait nous surprendre.

6. Nous venons, en ce qui concerne les légères variations des

* En pleine concordance avec cette manière de voir, un *soufflard* d'azote nous fut signalé en février 1912 par M. Barrois à Lesquin, près de Lille, à la profondeur de 45 mètres, dans le forage No. 1 de la Société Thomson-Houston. Nous lui trouvâmes la composition centésimale suivante ; anhydride carbonique, 0.97 ; oxygène, néant ; gaz combustibles, néant ; azote, 97.75 ; gaz rares en bloc, 1.274 ; argon, 0.350 ; hélium, 0.924. Le débit était de 18 mètres cubes à l'heure, ce qui portait le débit quotidien d'hélium à 3970 litres. Le soufflard était encore en activité en 1914 ; se trouvant dans la zone des opérations militaires, il a disparu dans le bouleversement des terrains.

† On se souvient que c'est précisément sur cette propriété que reposent nos méthodes de détermination qualitative et quantitative des différents gaz rares.

rapports mutuels entre l'azote, l'argon, le krypton et le xénon, de considérer les mélanges naturels dans leur ensemble. Un intérêt particulier s'attache à la comparaison, au même point de vue, des mélanges souterrains et de l'air atmosphérique.

On sait que l'atmosphère externe de la Terre se raréfie à mesure que l'on s'élève. La distribution de chaque gaz en hauteur obéit, théoriquement, à une loi exponentielle, laquelle, avec des coefficients différents, est de même forme pour tous. Conformément à cette loi, la teneur de l'air en gaz légers croît avec l'altitude, tandis que les gaz lourds se concentrent dans les basses régions. D'un autre côté, ainsi que la Mécanique permet de le démontrer, toutes les molécules qui, dans les couches extérieures de notre atmosphère, sont animées d'une vitesse d'au moins 11.2 kilomètres par seconde et se dirigent vers l'espace, doivent échapper à l'attraction terrestre. Or, les gaz les plus légers étant ceux dont la vitesse moyenne des molécules est la plus élevée et dont la concentration dans ces régions est en même temps la plus forte, on voit que les molécules susceptibles de quitter l'atmosphère sont plus nombreuses pour ces gaz que pour les gaz plus lourds. Il se produit donc ainsi une distillation continue et fractionnée de gaz des basses régions vers les hautes régions, et de celles-ci vers les espaces célestes. On comprend qu'en vertu de ce mécanisme la teneur de l'air en gaz lourds doit croître avec temps.* Si cette manière de voir est exacte, le rapport *xénon-argon*, par exemple, doit être plus grand dans l'air actuel qu'il ne l'était dans l'air initial.

Or, d'après notre hypothèse astrophysique, l'azote brut des mélanges gazeux souterrains n'est autre que celui de l'air initial ; il semble donc que les rapports dans l'air actuel devraient être supérieurs à ceux de cet azote brut. Il n'en est rien, du moins en général ; et l'on observe, au contraire, que les valeurs moyennes des rapports dans les gaz souterrains surpassent les valeurs des mêmes rapports dans l'air.

Nous estimons qu'on ne saurait voir là une infirmation de notre hypothèse. La déduction qui précède suppose, en effet, que la composition de l'azote brut initial n'a pu s'altérer d'aucune manière au cours de l'évolution de la Planète. Et cela est manifestement invraisemblable, étant données les causes physiques multiples de variabilité auxquelles est perpétuellement soumise la composition des mélanges gazeux naturels.

En réalité le problème est probablement très complexe. D'im-

* On peut ajouter que l'atmosphère ultime de la Terre, nécessairement très raréfiée, devra être constituée surtout par le gaz le plus lourd, qui est le **xénon** (nous faisons abstraction ici de l'émanation du radium ou niton, gaz qui est plus dense encore que le xénon).

portantes données, qui nous font encore défaut, seraient indispensables pour une discussion fructueuse. Il conviendra, notamment, d'étudier l'azote brut des mélanges gazeux dissous dans les eaux (eaux superficielles, eaux de la mer, eaux thermales) et dans les pétroles, ainsi que celui qui est occlus dans les diverses variétés de roches (roches primitives, roches sédimentaires, charbons, etc.).

7. *Les gaz rares autres que l'hélium au regard des corps radioactifs.*— Les relations simples que nous venons de mettre en évidence entre les proportions de quelques éléments dans la Nature apportent à la Géophysique et à l'Astrophysique des données inattendues—car ici, comme il arrive généralement, l'expérience a précédé la théorie—et il est vraisemblable qu'elles pourront servir de base à des travaux ultérieurs d'ordre théorique ou expérimental.

Par ailleurs, elles éclairent, d'une manière aussi utile qu'imprévue, une question toute différente. Si une étroite parenté rattache l'hélium aux substances radioactives, on ne connaît encore, d'une manière *positive*, rien d'analogue relativement aux quatre autres gaz rares : néon, argon, krypton, xénon, présents, comme lui, dans l'atmosphère externe et dans l'atmosphère interne de la Terre. Comme je l'ai dit précédemment, la grande similitude de propriétés qui existe entre ces cinq éléments porterait à supposer que le néon, l'argon, le krypton et le xénon sont, peut-être, de même que l'hélium, issus également des corps radioactifs, connus ou inconnus, qui seraient plus ou moins répandus dans les profondeurs de la Terre, et qui subiraient des métamorphoses du même ordre que celles du radium ou du thorium engendrant de l'hélium. Cependant, pour fixer les idées, envisageons l'argon et le krypton. Il y a proportionnalité entre ces deux gaz dans les mélanges gazeux naturels ; et ce fait est difficile à concilier avec l'hypothèse d'après laquelle ces gaz—ou seulement l'un d'eux—se produiraient *actuellement* par la désintégration d'autres atomes. Si l'argon et le krypton ont une telle origine, celle-ci doit sans doute remonter à une phase de l'Evolution de la matière antérieure à la formation de l'écorce terrestre. Quoiqu'il en soit, leur situation vis-à-vis des corps radioactifs apparaît comme très différente de celle de l'hélium.

Applications Pratiques Des Gaz Rares.

Nous savons que toute découverte scientifique, si exclusivement contemplatif que paraisse d'abord son intérêt, ne peut manquer de conduire, tôt ou tard, à des applications pratiques. L'on peut dire, en ce qui concerne les gaz rares, que les plus grandes espérances sont permises.

L'argon s'emploie dans les lampes à incandescence, et des essais d'éclairage au néon se sont montrés fort encourageants.

On se propose de gonfler les ballons à l'hélium, qui seront ainsi rendus ininflammables. Quels progrès en perspective pour l'Aéronautique ! On prévoit aussi l'utilisation de l'hélium pour l'éclairage, soit qu'on l'introduise, comme l'argon, dans les lampes à incandescence, soit, comme dans le cas du néon, qu'on illumine le gaz raréfié. L'emploi de l'hélium pour la réalisation de très basses températures paraît également appelé à un brillant avenir. En vue de ces applications et d'autres encore qui pourront être envisagées, la fabrication industrielle de l'hélium est déjà en voie de développement. Au moment de l'armistice (11 novembre 1918), grâce aux efforts concertés de MM. Moore, Cottrell, Burrell, Manning, etc., on avait extrait des gaz naturels, aux Etats-Unis, en vue de l'aérostation militaire, 147,000 pieds cubes d'hélium. Au Canada, M. MacLennan avec le concours de MM. Satterly, Patterson, etc., a également installé une fabrication d'hélium. En France, on se préoccupe aussi de cet intéressant problème. En Juin 1919, le Ministre de la Marine institua une " Commission de l'hélium," chargée de rechercher les sources exploitables d'hélium pouvant exister en France et dans les Colonies, et c'est sous ses auspices que nous avons, M. Lepape et moi, étudié les gaz naturels d'Alsace.

Messieurs,

Je ne saurais clore cette conférence sans faire observer toute la variété des problèmes qu'on est conduit à envisager quand on étudie la dissémination des gaz rares dans la Nature. La raison en est dans la situation toute privilégiée qu'occupent l'argon et ses congénères vis-à-vis des autres éléments. Leur complète inertie, qui les place, pour ainsi dire, en marge de la Chimie, leur permet de résister, en restant sains et saufs, à tous les cataclysmes de l'Astronomie et de la Géologie ; elle leur assure une éternelle inviolabilité. Grâce, en outre, à la propriété dont ils jouissent d'être difficilement liquéfiables, ils ont accès dans tous les fluides et dans toutes les atmosphères, où les cinq membres de la famille voyagent librement et toujours de compagnie. Un autre gaz, relativement inerte, l'azote, les accompagne partout ; il est leur diluant constant. C'est un rôle bien suggestif que celui de l'hélium dans les processus de l'Evolution de la Matière, et quelle destinée exceptionnelle que celle de ces divers éléments dans les phénomènes de la Physique du Globe et de l'Evolution des Mondes !

Nombreuses et importantes sont les lacunes expérimentales qui apparaissent de tous côtés quand on médite ces vastes questions. A les combler, nous invitons tous ceux qu'intéresse l'Histoire de la Terre.