



UNIUNEA EUROPEANĂ



GUVERNUL ROMÂNIEI  
MINISTERUL MUNCII, FAMILIEI,  
PROTECȚIEI SOCIALE ȘI  
PERSOANELOR VÂRSTNICE  
AMPOSDRU



Fondul Social European  
POSDRU 2007-2013



Instrumente Structurale  
2007-2013



MINISTERUL  
EDUCAȚIEI  
NAȚIONALE  
OIPOSDRU



UNIVERSITATEA TEHNICA  
"GHEORGHE ASACHI" DIN  
IASI



UNIVERSITATEA „BABEȘ-BOLYAI”

CLUJ-NAPOCA

Facultatea de Știința și Ingineria Mediului



# EMISII GEOGENE DE GAZE CU EFECT DE SERĂ ÎN SECTORUL SUDIC AL CARPAȚILOR ORIENTALI

- REZUMAT -

Conducător de doctorat:

Prof. univ. dr. Laurențiu-Călin Baci

Doctorand:

Nicolae Frunzeti

CLUJ-NAPOCA - 2013

## Cuprinsul tezei de doctorat

|                                                                                                            |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Introducere.....                                                                                           | 9  |
| <b>Capitolul I</b> - Gazele geogene și implicațiile acestora pentru bugetul gazelor cu efect de seră ..... | 11 |
| 1.1 Dioxidul de carbon .....                                                                               | 12 |
| 1.1.1 Sursele dioxidului de carbon .....                                                                   | 13 |
| 1.2 Metanul.....                                                                                           | 13 |
| 1.2.1 Sursele metanului .....                                                                              | 14 |
| 1.3 Emisiile geogene de CO <sub>2</sub> și CH <sub>4</sub> .....                                           | 15 |
| <b>Capitolul II</b> - Formarea gazelor în mediile geologice .....                                          | 18 |
| 2.1 Formarea dioxidului de carbon în sistemele geotermale .....                                            | 18 |
| 2.2 Metanul în sistemele geotermale .....                                                                  | 19 |
| 2.2.1 Surse de metan în sistemele geotermale .....                                                         | 19 |
| 2.3 Formarea metanului în bazinele sedimentare .....                                                       | 20 |
| <b>Capitolul III</b> - Transferul gazelor către suprafață .....                                            | 24 |
| 3.1 Difuzia.....                                                                                           | 24 |
| 3.2 Advecția.....                                                                                          | 25 |
| <b>Capitolul IV</b> - Caracteristici generale ale izotopilor .....                                         | 27 |
| 4.1 Carbonul .....                                                                                         | 28 |
| 4.2 Hidrogenul.....                                                                                        | 29 |
| 4.3 Heliul .....                                                                                           | 30 |
| 4.4 Efectele izotopice .....                                                                               | 31 |
| <b>Capitolul V</b> - Tipurile de manifestări la suprafață a emisiilor de gaze geogene .....                | 32 |
| 5.1 Manifestările de emisii geogene de gaze în bazinele sedimentare .....                                  | 32 |
| 5.1.1 Vulcanii noroiși .....                                                                               | 32 |
| 5.1.2 Focurile vii .....                                                                                   | 33 |
| 5.1.3 Miniemisiile și microemisiile .....                                                                  | 34 |
| 5.2 Manifestările de emisii geogene de gaze în sistemele vulcanice și geotermale .....                     | 35 |
| 5.2.1 Mofetele.....                                                                                        | 35 |
| 5.2.2 Izvoare cu barbotări de gaze .....                                                                   | 36 |
| 5.2.3 Emisiile difuze.....                                                                                 | 37 |
| <b>Capitolul VI</b> - Geologia arealului de studiu .....                                                   | 38 |
| 6.1 Zona cristalino-mesozoică.....                                                                         | 39 |
| 6.2 Zona flișului .....                                                                                    | 40 |

|                                                                                                   |           |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 6.3 Zona de molasă.....                                                                           | 42        |
| 6.4 Depresiunile intramontane.....                                                                | 43        |
| 6.4.1 Depresiunea Ciucului .....                                                                  | 44        |
| 6.5 Lanțul vulcanic Călimani-Gurghiu-Harghita .....                                               | 45        |
| 6.5.1 Structura Munților Călimani.....                                                            | 46        |
| 6.5.2 Structura Munților Gurghiu .....                                                            | 46        |
| 6.5.3 Structura Munților Harghita .....                                                           | 47        |
| 6.6 Activitatea vulcanică a Munților Harghita de Nord și de Sud.....                              | 47        |
| 6.7 Corelația între geologia lanțului vulcanic Călimani-Gurghiu-Harghita și aureola mofetică..... | 49        |
| <b>Capitolul VII - Metodologia cercetării .....</b>                                               | <b>51</b> |
| 7.1 Dispozitivul portabil pentru măsurarea fluxului de CO <sub>2</sub> și CH <sub>4</sub> .....   | 51        |
| 7.1.1 Efectuarea măsurărilor de flux de gaze prin difuzie.....                                    | 52        |
| 7.1.2 Procesarea datelor.....                                                                     | 54        |
| 7.2 Măsurarea izotopilor stabili .....                                                            | 56        |
| <b>Capitolul VIII - Rezultatele obținute .....</b>                                                | <b>58</b> |
| 8.1 Studiu de caz: vulcanul Ciomadul (sudul Munților Harghita).....                               | 58        |
| 8.1.1 Introducere.....                                                                            | 58        |
| 8.1.2 Identificarea principalelor structuri cu emanații de gaze.....                              | 59        |
| 8.1.3 Cadrul geografic și geologic.....                                                           | 60        |
| 8.1.4 Metodologie.....                                                                            | 62        |
| 8.1.5 Rezultate .....                                                                             | 64        |
| 8.1.6 Discuții .....                                                                              | 67        |
| 8.1.6.1 Emisiile difuze de CO <sub>2</sub> .....                                                  | 67        |
| 8.1.6.2 Originea gazului .....                                                                    | 75        |
| 8.1.7 Concluzie.....                                                                              | 78        |
| 8.2 Studiu de caz: Băile Homorod (Județul Harghita).....                                          | 79        |
| 8.2.1 Cadrul geografic și geologic.....                                                           | 79        |
| 8.2.2 Metodologie.....                                                                            | 79        |
| 8.2.3 Rezultate .....                                                                             | 80        |
| 8.2.4 Discuții .....                                                                              | 81        |
| 8.2.4.1 Emisiile difuze.....                                                                      | 81        |
| 8.2.4.2 Originea gazului .....                                                                    | 83        |
| 8.2.5 Concluzii .....                                                                             | 84        |

|                                                                                                              |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 8.3 Studiu de caz: Emisii geogene de metan și dioxid de carbon la vulcanul noroios Beciu, Județul Buzău..... | 85  |
| 8.3.1 Introducere.....                                                                                       | 85  |
| 8.3.2 Cadrul geologic și descrierea arealului.....                                                           | 86  |
| 8.3.3 Metodologie.....                                                                                       | 88  |
| 8.3.4 Rezultate .....                                                                                        | 88  |
| 8.3.4.1 Fluxul de gaze din zone de vent (macro-seepage).....                                                 | 88  |
| 8.3.4.2 Emisii difuze.....                                                                                   | 89  |
| 8.3.5 Discuții .....                                                                                         | 92  |
| 8.3.6 Concluzii .....                                                                                        | 93  |
| 8.4 Studiu de caz: Focurile vii din sud-estul Carpaților Orientali .....                                     | 94  |
| 8.4.1 Introducere.....                                                                                       | 94  |
| 8.4.2 Geologia arealului de studiu .....                                                                     | 95  |
| 8.4.3 Rezultate .....                                                                                        | 96  |
| 8.4.4 Discuții .....                                                                                         | 98  |
| 8.4.4.1 Fluxul de CH <sub>4</sub> și CO <sub>2</sub> .....                                                   | 98  |
| 8.4.4.2 Originea gazului .....                                                                               | 99  |
| 8.4.5 Concluzii .....                                                                                        | 100 |
| Concluzii generale.....                                                                                      | 102 |
| Bibliografie.....                                                                                            | 105 |

**Cuvinte cheie:** dioxid de carbon, metan, vulcani stinși, vulcani noroioși, focuri vii, originea gazului

## Introducere

Cuantificarea emisiilor gazoase din sistemele geologice reprezintă o ramură importantă de cercetare în domeniul științei mediului, acestea reprezentând surse importante de gaze cu efect de seră la bugetul atmosferic. Dintre mediile geologice, se disting două categorii diferite: prima categorie în care sunt incluse emisiile în care predomină dioxidul de carbon ( $\text{CO}_2$ ), iar din a doua categorie fac parte emisiile în care predomină metanul ( $\text{CH}_4$ ). Din prima categorie fac parte vulcanii activi, vulcanii stinși și sistemele geotermale, pe când din cea de-a doua fac parte manifestările care apar în general în bazinele purtătoare de hidrocarburi și anume vulcanii noroioși și focurile vii.

Studiile geochemice care se bazează pe compoziția izotopică a carbonului și hidrogenului, împreună cu rapoartele izotopice ale heliului au devenit un bun indicator al originii gazului. Raportul izotopic  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  din  $\text{CO}_2$ , exprimate în  $\delta^{13}\text{C}$  (‰) oferă informații importante despre cantitatea de  $\text{CO}_2$  provenită din manta sau din crusta terestră. În cazul metanului, același raport în relație cu rapoartele izotopice ale hidrogenului din metan indică originea metanului care poate fi: termogenă, biogenă sau mixtă; pe când rapoartele izotopice ale heliului furnizează informații suplimentare despre originea crustală sau din manta a gazului.

Cercetările efectuate asupra emisiilor gazoase s-au dovedit a fi un indicator util pentru multe domenii de cercetare cum sunt prezicerea aparițiilor de cutremure, explorările geochemice a unor falii active, sau prezicerea unor erupții vulcanice (Badalamenti et al., 1988; Rogie et al., 2001). Schimbările care au loc în cantitatea de gaze emise în zonele vulcanice pot furniza informații legate de nivelul activității vulcanice precum și despre schimbări ce au loc în magma ce se găsește sub edificiul vulcanic (Allard et al., 1991; Baubron et al., 1990; Chiodini et al., 1998).

Manifestările de gaze unde predomină concentrația de metan pot furniza informații importante în domeniul geologiei și exploatărilor petroliere, studiilor tectonice și structurale, precum și problemelor de mediu cum sunt hazardele geologice și bugetul gazelor cu efect de seră. Apariția acestor manifestări reprezintă un indicator al discontinuității tectonice, furnizând informații despre localizarea unor rezervoare de hidrocarburi. Vulcanii noroioși, au fost studiați cu precădere datorită sensibilității acestora la activitățile seismice (Mellors et al., 2007). Dintre sursele naturale, emisiile geologice de metan reprezintă ce-a de-a doua sursă ca importanță după mediile umede (Etiope et al., 2008). La nivel global emisiile geologice de metan au fost estimate la aproximativ  $40\text{-}60 \text{ Tg an}^{-1}$  (Etiope și Klusman, 2002), dintre care mai puțin de 10% sunt atribuite metanului provenit din sistemele geotermale și manifestările vulcanice (Lacroix, 1993; Etiope și Klusman, 2002). Doar pentru Europa s-a estimat o emisie de  $3 \text{ Tg an}^{-1}$  provenită din emisiile geologice, ceea ce reprezintă 8% din emisiile antropogene la nivel european (Etiope, 2009).

Sectorul sudic al Carpaților Orientali reprezintă un areal destul de variat din punct de vedere al tipurilor de manifestări de gaze existente. În partea estică se găsesc manifestările în care predomină emisiile de CO<sub>2</sub>, reprezentate de numeroși vulcani inactivi care alcătuiesc masivul Harghita. Fenomenele post-vulcanice precum mofetele, emisiile difuze de CO<sub>2</sub> și izvoarele minerale cu barbotări de gaze se găsesc din abundență în acest areal. În partea estică și sud-estică a Carpaților Orientali se găsesc manifestările în care predomină emisiile de CH<sub>4</sub>, reprezentate de vulcanii noroiși precum și de focurile vii.

Lucrarea de față are ca obiectiv localizarea diferitelor areale cu emisii geogene de gaze și investigarea acestora din punct de vedere al compoziției, originii gazului, precum și estimarea fluxului total de CO<sub>2</sub> și CH<sub>4</sub>. Dintre emisiile predominante de CO<sub>2</sub>, o atenție deosebită a fost acordată vulcanului Ciomadul, care reprezintă vulcanul cu cea mai recentă activitate din întreg lanțul carpatic. Acesta a fost studiat din punct de vedere al originii gazului precum și al fluxului de gaze, în contextul studierii fazei în care se află vulcanul. Mai mult, au fost investigate câteva suprafețe extinse cu emisii difuze de CO<sub>2</sub>, cu scopul de a localiza suprafețele cu emisii geogene de CO<sub>2</sub>.

Dintre arealele în care predomină emisiile de CH<sub>4</sub>, s-a pus accentul pe mai multe focuri vii din sud-estul Carpaților Orientali, precum și pe vulcanul norios Beciu din județul Buzău. Acestea au fost studiate din punct de vedere al originii gazului, estimându-se totodată emisia totală de gaze cu efect de seră provenită din aceste areale.

În final, aportul surselor geogene din arealul de studiu a condus la o primă conturare a emisiilor de CO<sub>2</sub> și CH<sub>4</sub> din sectorul sudic al Carpaților Orientali. Interpretările din punct de vedere geochemic a probelor de gaze din locațiile investigate au furnizat informații suplimentare despre procesele care au loc în timpul migrării gazelor spre suprafață precum și despre originea gazului.

## **Capitolul VI Geologia arealului de studiu**

Studiile de caz prezentate în prezenta teză de doctorat corespund unor unități geologice din sudul Carpaților Orientali. Geologia Carpaților Orientali este una complexă, în cuprinsul acestora individualizându-se mai multe zone cu caractere structurale diferite. Arealul de studiu se întinde la vest până în masivul Harghita, iar înspre est până în Subcarpații de Curbură.

Carpații Orientali fac parte din orogenul carpatic și reprezintă rezultatul coliziunii mai multor micro-plăci tectonice cu Placa Est-Europeană, (Royden, 1988; Csontos, 1995). Ei s-au format și au evoluat în ansamblul structural al orogenului carpatic, având trăsături comune cu întreg sistemul orogenic, însă și-au dezvoltat unele caractere structurale proprii. Astfel,

Carpații Orientali sunt caracterizați de o individualitate care este dată de dezvoltarea vulcanitelor neogene și de dezvoltarea mare a formațiunilor de fliș.

Unitatea cea mai veche a Carpaților Orientali, aparținând Dacidelor mediane, este alcătuită din roci metamorfice, la care se adaugă un sedimentar Triasic-Jurassic-Cretacic inferior, motiv pentru care este cunoscută în mod tradițional sub denumirea Zona cristalino-mezozoică.

În Cretacic, începe perioada de compresiune și generarea primelor structuri tectonice. Astfel, în Cretacicul mediu iau naștere dacidele timpurii. Spre sfârșitul Cretacicului, în faza subhercinică, se formează o a doua generație de structuri, dând naștere dacidelor târzii pe un aliniament mai extern. Fenomenul de compresiune continuă și în Terțiar, când aria de acumulare se deplasează, limitându-se în cele din urmă la o zonă depresionară marginală, care are rolul de avanfosă. Mișcările orogene care au loc în Miocenul mediu duc la formarea moldavidelor timpurii. Zona moldavidelor este caracterizată de prezența mai multor pânze dispuse în structuri cutate și șariate (Săndulescu 1984; Bădescu, 1998), fiind compusă din sedimente cretacice marine și depozite de fliș și de molasă, de vârstă paleogen până la neogen. Acestea constau din roci argiloase și gresii care predomină, iar subordonat sunt prezentemarne, calcare, tufuri și conglomerate. Pânzele exterioare conțin formațiuni evaporitice neogene, reprezentate prin sare și gipsuri (Săndulescu, 1984; Matenco și Bertotti, 2000).

În Sarmațianul inferior are loc o fază importantă în aranjamentul tectonic al Carpaților Orientali, atunci când mișcările fazei moldavice duc la formarea structurilor moldavice târzii. Tot atunci se stabilesc raporturile de superpoziție tectonică între formațiunile din Depresiunea Pericarpatică și unitățile de vorland. După ridicarea Carpaților Orientali, are loc scufundarea unor arii restrânse, care duce la formarea depresiunilor posttectonice intramontane. În zona de contact dintre Carpații Orientali și masivul median transilvan, se produce punerea în loc a vulcanitelor neogene.

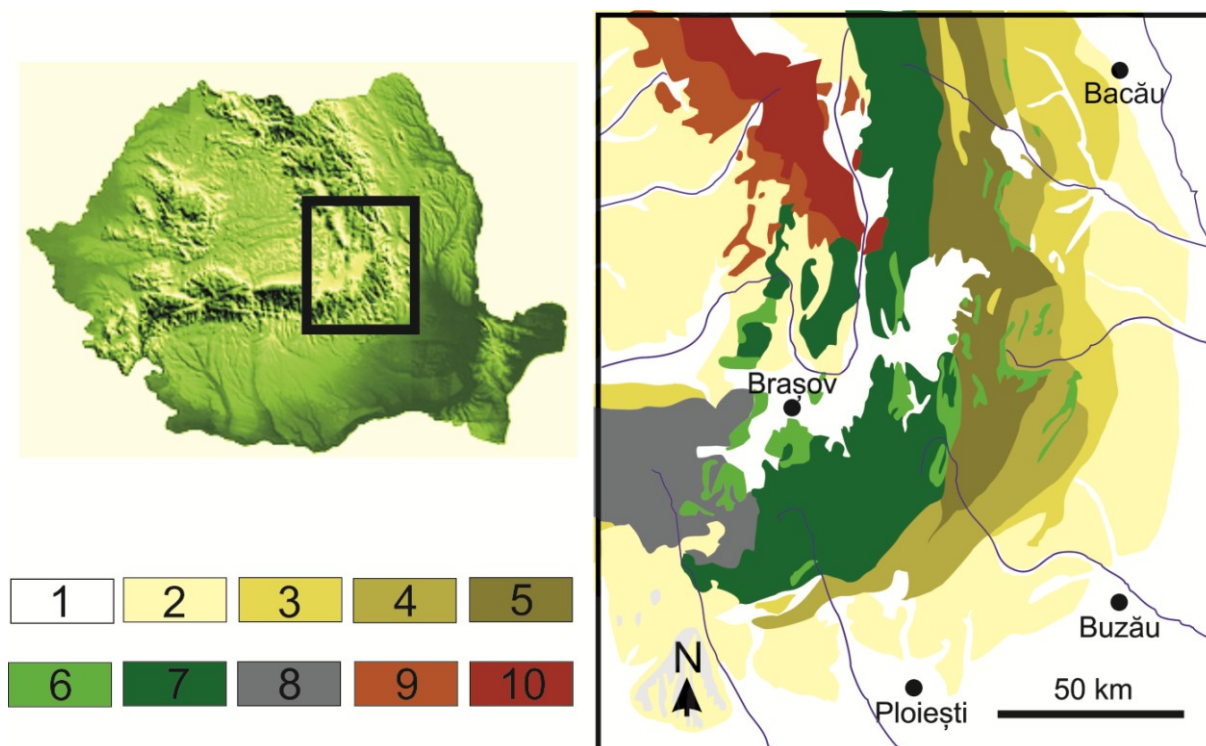


Figura 6.1 Harta geologică a sectorului sudic din Carpații Orientali; 1 - cuaternar, 2 – panonian-sarmatian, 3 - paleozoic, 4 - paleogen-miocen , 5 - oligocen, 6 - neocomian, 7 - titonian-neocomian , 8 - paleogenul mijlociu, 9 - depozite vulcanogene neogene, 10 - vulcanite neogene (după Szakács și Seghedi, 1986; 1990)

Ca urmare a etapelor evolutive menționate mai sus, în Carpații Orientali se separă, în mod clasic, următoarele zone cu caractere de unități structurale: zona cristalino-mezozoică, zona flișului, zona de molasă, zona vulcanitelor neogene, precum și depresiunile intramontane.

## Capitolul VII Metodologia cercetării

### 7.1 Dispozitivul portabil pentru măsurarea fluxului de CO<sub>2</sub> și CH<sub>4</sub>

Pentru măsurarea fluxurilor de dioxid de carbon respectiv metan, s-a folosit dispozitivul portabil de măsurare prin difuzie, pentru dioxid de carbon și metan (Figura 1). Acest sistem este bazat pe metoda camerei închise, metodă intens utilizată pentru măsurarea fluxurilor de gaze în diferite medii geologice (vulcani, sisteme geotermale, bazine sedimentare), precum și medii antropice (emisiile de gaze de pe depozitele de deșeuri menajere). Caracteristicile senzorilor de detecție ai metanului sunt următoarele: limita de detecție de 1 ppm, cu rezoluția de 1 ppm. Datele măsurate în teren sunt afișate în timp real,

detectorul comunicând cu un Palmtop PC. Comunicarea poate avea loc printr-un cablu RS232, acesta făcând legătura între detector și palmtopul PC, sau printr-o rețea wireless.

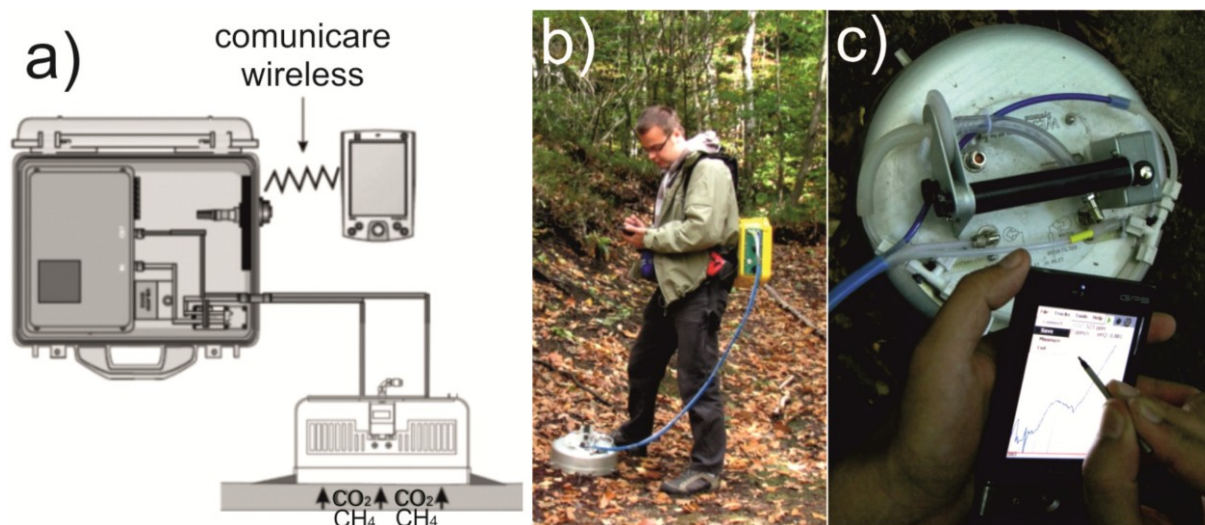


Figura 1 – reprezentare schematică a dispozitivului de măsurare a fluxului de gaze prin difuzie; b – măsurătoare de flux de gaze în teren; c – înregistrarea unei măsurători de flux de gaze

Componentele dispozitivului portabil de măsurare a fluxului prin difuzie sunt: camera de acumulare, detectorul de metan (compus din trei senzori de detecție), pompa, bateriile, cablu RS232, placa de bază, cablu RS485 și un calculator portabil.

### Procesarea datelor

Pentru a estima fluxul pe o anumită suprafață se folosesc câteva softuri comerciale de interpolare a măsurătorilor. Fiecărei măsurători îi corespunde o coordonată spațială, iar aceste măsurători sunt transpuse pe o hartă pentru a obține o distribuție a emisiilor. Aceasta este ulterior analizată în programe de statistică (Excel, Statistica).

Pentru estimarea emisiilor totale de metan respectiv dioxid de carbon de pe anumite suprafețe sau aplicat metodele de interpolare "Kriging" și "Natural Neighbour".

Metoda de interpolare "**Kriging**" se aplică atunci când măsurătorile fluxului au valori omogene și sunt răspândite pe o suprafață mare.

Metoda de interpolare "**Natural Neighbour**" este aplicată în general pentru puncte cu spațiere neregulată iar valorile măsurate nu sunt omogene. Astfel se poate evita alocarea unor fluxuri mari sectoarelor unde nu au fost efectuate măsurători. În cazul în care aceste măsurători au valori extreme, datele sunt separate în grupuri mai omogene astfel încât valorile măsurate să difere cu cel mult trei ordine de mărime. Avantajul aceste metode este și faptul că interpolarea se rezumă doar la aria în care au fost efectuate măsurătorile.

## 7.2 Măsurarea izotopilor stabili

Izotopii unui element prezintă proprietăți fizice și chimice puțin diferite care se datorează diferențelor masice.



Figura 7.4 Spectrometrul de masă Thermo Finnigan  
Delta plus – tipul XP (<http://www.atomki.hu>)

Pentru elementele cu număr atomic mic, aceste diferențe de masă sunt destul de mari astfel încât diferite procese fizice, chimice și biologice să producă o fracționare la nivel isotopic. Aceste schimbări în raportul isotopic pot furniza informații importante despre procesele care au dus la aceste fracționări. Procesul de fracționare izotopică schimbă raportul isotopic la o scară foarte mică; în consecință este nevoie de măsurători cu o precizie foarte mare.

Spectrometrul de masă Thermo Finnigan Delta plus – tipul XP (figura 7.4) măsoară rapoartele izotopice în forma  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $SO_2$ . Acuratețea rapoartelor izotopice este de:

- $\delta^2H$ :  $\pm 3\text{‰}$ ,
- $\delta^{18}O$ :  $\pm 0,2\text{‰}$ ,
- $\delta^{13}C$ :  $\pm 0,1\text{‰}$ ,
- $\delta^{15}N$ :  $\pm 0,3\text{‰}$
- $\delta^{34}S$ :  $\pm 0,3\text{‰}$

## Capitolul VIII Rezultatele obținute

### 8.1 Studiu de caz: vulcanul Ciomadul (sudul Munților Harghita)

Scopul acestui studiu de caz este de a investiga emisiile difuze ale vulcanului Ciomadul, cu scopul de a evalua emisiile geogene de CO<sub>2</sub> exhalate în interiorul celor două cratere. Mai mult, sunt raportate un nou set de rezultate pentru  $\delta^{13}\text{C}$  împreună cu rapoartele  $^3\text{He}/^4\text{He}$ . Probele de gaze au fost analizate pentru compoziția izotopică a Ne ( $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ ) și Ar ( $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ ), cu scopul de a afla informații suplimentare despre originea crustală sau din manta a gazului.

#### 8.1.4 Metodologie

Pentru măsurarea fluxului de CO<sub>2</sub> s-a folosit metoda camerei închise, descrisă în capitolul 7. Emisiile difuze de CO<sub>2</sub> au fost măsurate în interiorul celor două cratere. Pentru craterul Sfânta Ana au fost efectuate două campanii: octombrie 2011, respectiv august 2012. În prima campanie au fost efectuate 49 de măsurători în interiorul craterului Sfânta Ana, pe când în cea de-a doua campanie, au fost efectuate un număr de 91 de măsurători. Măsurătorile au fost distribuite omogen în jurul lacului Sfânta Ana, cu scopul de a obține o distribuție spațială a fluxului de CO<sub>2</sub>. Ele au fost efectuate până la distanța de 150 m față de marginea lacului. Măsurătorile au fost distribuite în grupe de până la 6 măsurători cu distanța între ele de aproximativ 20 m. Măsurătorile au fost efectuate începând de la marginea lacului, către marginea craterului. Distanța dintre grupurile de măsurători a fost de aproximativ 100 m (Figura 8.1.4). La craterul Mohoș, măsurătorile pentru fluxul de CO<sub>2</sub> au fost distribuite în interiorul craterului, acoperind o suprafață de aproximativ 4,9 hectare. A fost alese două transecte unul la craterul Sfânta Ana, iar altul la craterul Mohoș. Pentru transectul Sfânta Ana, măsurătorile au fost efectuate pornind dinspre flancul sudic către craterul Sfânta Ana. Acesta a avut o lungime de aproximativ 2,3 km, iar măsurătorile de flux au fost efectuate la fiecare aproximativ 100 m. Transectul realizat la craterul Mohoș a avut o lungime de aproximativ 700

m, iar măsurătorile de flux au fost efectuate pornind de pe flancul estic către craterul Mohoș la distanțe de aproximativ 50 m.

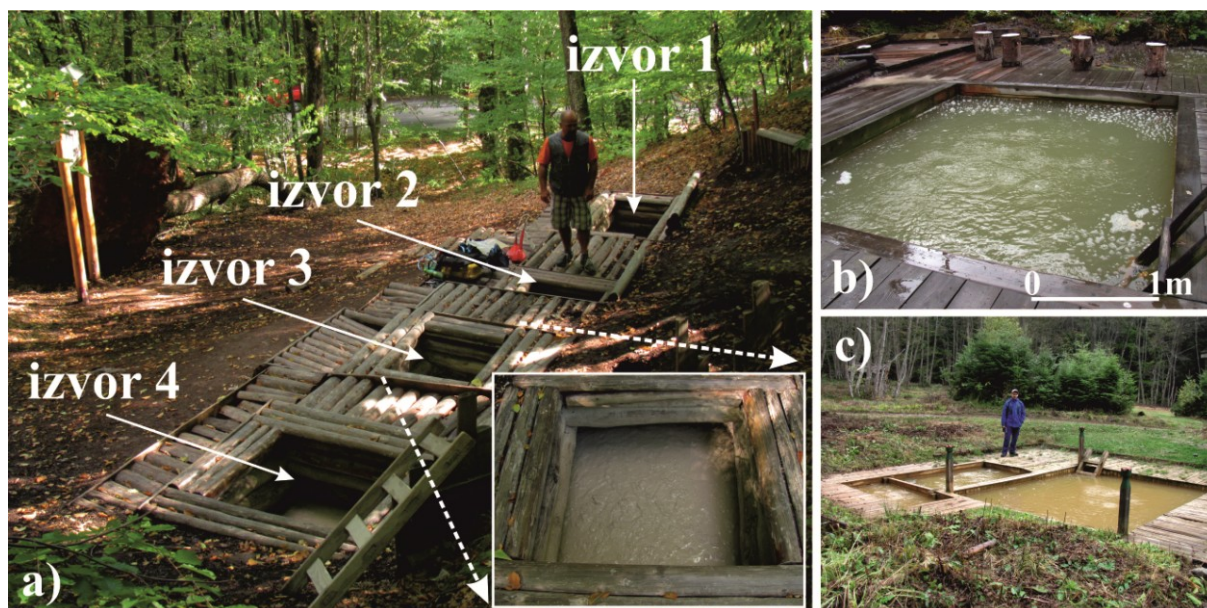


Figura 8.1.2 a) Izvoarele Tămăduitoare; b) Băile Hammas; c) Baia Vallato

Locațiile principale cu emisii intense de gaze au fost identificate prin observarea barbotării gazelor din izvoare și bazine amenajate (Figura 8.1.2). Majoritatea dintre acestea au fost amenajate și s-au construit bazine din lemn, care în prezent sunt folosite în scopuri terapeutice și reprezintă o atracție turistică (Baciu et al., 2012). Majoritatea sunt localizate în partea de sud-estică a edificiului vulcanic (Băile Transilvania, Baia Rece, Izvoarele Tămăduitoare, Baia Apor, Grota Sulfuroasă, Băile Hammas, Băile Vallato). Celelalte se găsesc la est (turbăria Răbufnitoarea), precum și la nord-est (izvorul Tușnad, Baia Nadaș și Lăzărești). Datorită faptului că metoda camerei închise nu a putut fi aplicată peste tot, trebuie menționat faptul că în momentul în care s-a măsurat fluxul, s-au luat în considerare doar emisiile vizibile de pe suprafața apei. Emisia totală de  $\text{CO}_2$  de pe suprafața apei a fost estimată însumând toate fluxurile măsurate în fiecare ivire de gaz. În unele cazuri, atunci când fluxul a fost relativ constant pe o suprafață mai mare, s-au efectuat mai multe măsurători, iar valoarea medie a fost înmulțită cu aria suprafeței în care s-au observat bule de gaze.

### 8.1.5 Rezultate

Valorile măsurătorilor de flux efectuate în interiorul craterului Sfânta Ana în campania octombrie 2011 au fost cuprinse între  $6,3 \text{ g m}^{-2} \text{ zi}^{-1}$  (valori tipice pentru sursele biogene) și  $87,9 \text{ g m}^{-2} \text{ zi}^{-1}$ , media acestora fiind de  $29 \text{ g m}^{-2} \text{ zi}^{-1}$ . În schimb, valorile celor 91 de măsurători efectuate în interiorul craterului Sfânta Ana în campania august 2012 au fost cuprinse între  $6,4 \text{ g m}^{-2} \text{ zi}^{-1}$  și  $255 \text{ g m}^{-2} \text{ zi}^{-1}$ , medie acestora fiind de  $69 \text{ g m}^{-2} \text{ zi}^{-1}$ . În cazul craterului Mohoș,

rezultatele celor 29 de măsurători au avut valori mai mici, cuprinse între  $3,6 \text{ g m}^{-2} \text{ zi}^{-1}$  și  $57,9 \text{ g m}^{-2} \text{ zi}^{-1}$ . În ceea ce privește măsurătorile efectuate de-a lungul celor două transecte, s-a observat o tendință de descreștere a fluxului, cu valorile mai mari înregistrate la marginea craterului, și valori mai mici către flanc (Figura 8.1.8). Acest rezultat sugerează o cantitate mai mare de  $\text{CO}_2$  exhalat în apropierea craterului, la bugetul total contribuind și surse endogene de  $\text{CO}_2$ .

În tabelul 8.1.1 sunt prezentate rezultatele emisiilor difuze de  $\text{CO}_2$  din interiorul celor două cratere. În cazul craterului Sfânta Ana, valorile fluxului au fost mai mari pentru campania din august 2012 decât cele din octombrie 2011, cu toate că și rezultatele din toamnă depășesc valorile medii provenite din surse biogene. Acest lucru indică faptul că migrarea spre suprafață a gazelor a fost influențată de parametrii meteorologici; temperatura aerului a înregistrat temperaturi negative (minimul de  $-4^\circ\text{C}$  pentru noaptea precedentă măsurătorilor) iar stratele superioare de sol erau înghețate. Prin comparație, minimul temperaturii înregistrate în noaptea dinaintea măsurătorilor din campania din august 2012 a fost de  $13,1^\circ\text{C}$  (Klein Tnak et al., 2002).

Pentru estimarea emisiei difuze totale de  $\text{CO}_2$  din jurul lacului Sfânta Ana, s-a luat în considerare volumul pozitiv al fluxului de  $\text{CO}_2$  corespunzător pe o suprafață de aproximativ  $0,12 \text{ km}^2$  (11,6 hectare), iar rezultatul a fost de aproximativ  $6,5 \text{ t CO}_2 \text{ zi}^{-1}$ .

Tabelul 8.1.1 Rezultate statistice pentru emisiile difuze de  $\text{CO}_2$  din interiorul carterelor Sfânta Ana și Mohoș ale vulcanului Ciomadul

| Locul<br>măsurătorilor         | Nr. de<br>măsurători | Min.<br>( $\text{g m}^{-2} \text{ zi}^{-1}$ ) | Max.<br>( $\text{g m}^{-2} \text{ zi}^{-1}$ ) | Media<br>( $\text{g m}^{-2} \text{ zi}^{-1}$ ) | Deviația<br>standard | Eroarea<br>standard |
|--------------------------------|----------------------|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------|------------------------------------------------|----------------------|---------------------|
| Sfânta Ana<br>(octombrie 2011) | 49                   | 6,3                                           | 87,9                                          | 29,3                                           | 13,7                 | 0,14                |
| Sfânta Ana<br>(august 2012)    | 91                   | 6,4                                           | 255,8                                         | 69,7                                           | 49,7                 | 0,48                |
| Mohoș                          | 29                   | 3,6                                           | 57,9                                          | 14,9                                           | 10                   | 1,86                |

În schimb, valorile fluxurilor de gaze pentru zonele unde s-au observat barbotări de gaze a fost de până la  $25.000 \text{ g m}^{-2} \text{ zi}^{-1}$ , acestea fiind localizate în câteva locuri izolate în interiorul bazinelor cu apă, acestea corespunzând unor suprafețe în general mai mici de  $1 \text{ m}^2$ . Metoda camerei închise nu a putut fi aplicată pentru măsurarea fluxului de gaze la Grota Sulfuroasă, o peșteră cu lungimea de 14 metri.

Zonele cele mai active din punct de vedere al emisiilor de gaze sunt localizate în partea de sud-est a edificiului vulcanic. Aici, există o abundență de izvoare bogate în  $\text{CO}_2$  și bazine cu barbotări de gaze. Dintre toate acestea, excluzând Grota Sulfuroasă unde nu au putut fi efectuate măsurători, Băile Hammas reprezintă zona cu cea mai mare emisie de  $\text{CO}_2$ , cu aproximativ  $60 \text{ t an}^{-1}$ .

Însumând rezultatele pentru toate zonele investigate, un total de  $\sim 230 \text{ t an}^{-1}$  de  $\text{CO}_2$  a fost estimat (tabelul 8.1.2). Emisia totală însă poate fi mai mare, având în considerare că metoda camerei închise nu a putut fi aplicată datorită construirii unor podele în anumite zone.

Tabelul 8.1.2 Compoziția moleculară a gazului și emisia de  $\text{CO}_2$  pentru zonele investigate

| Locația       | Tipul    | Altitudinea | Fluxul<br>( $\text{t an}^{-1}$ ) | $\text{CO}_2$<br>(%) | $\text{CH}_4$ (%) | $\text{N}_2$ (%) | Ar ppb | Xe ppb | Ne ppm | He ppm | $\delta^{13}\text{C}/\text{CO}_2$ | $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ |
|---------------|----------|-------------|----------------------------------|----------------------|-------------------|------------------|--------|--------|--------|--------|-----------------------------------|-------------------------------|
| 1. Băile      |          |             |                                  |                      |                   |                  |        |        |        |        |                                   |                               |
| Transilvania  | izvoare  | 786         | 6.34                             | n.d.                 | n.d.              | n.d.             | n.d.   | n.d.   | n.d.   | n.d.   | n.d.                              | n.d.                          |
| 2. Băile Reci | izvoare  | 890         | 47.8                             | 99.99                | 0.008             | n.d.             | n.d.   | n.d.   | n.d.   | n.d.   | n.d.                              | n.d.                          |
| 3. Izvoarele  |          |             |                                  |                      |                   |                  |        |        |        |        |                                   |                               |
| tămăduitoare  | izvoare  | 904         | 15.2                             | 97.2                 | 1.34              | 1.42             | 153    | 2.5    | 0.046  | 35.24  | -3.3                              | -7.4                          |
| 4. Baia Apor  | izvoare  | 930         | 18.2                             | 96.8                 | 1.31              | 1.93             | 115    | 2.23   | 0.013  | 34.93  | -3.7                              | -4.9                          |
| 5. Grota      |          |             |                                  |                      |                   |                  |        |        |        |        |                                   |                               |
| Sulfuroasă    | mofetă   | 1055        | n.d.                             | 96.7                 | 1.19              | 2.11             | 111    | 1.38   | 0.046  | 27.09  | -3.1                              | -7.5                          |
| 6. Hammas     | turbărie | 886         | 60.1                             | 97.2                 | 1.32              | 1.51             | 258    | 3.79   | 0.05   | 32.91  | -3.2                              | -9.9                          |
| 7. Vallato    | izvoare  | 852         | 7.32                             | n.d.                 | n.d.              | n.d.             | n.d.   | n.d.   | n.d.   | n.d.   | n.d.                              | n.d.                          |
| 8.            |          |             |                                  |                      |                   |                  |        |        |        |        |                                   |                               |
| Răbufnitoarea | turbărie | 940         | 55.4                             | 96.9                 | 1.59              | 1.52             | 286    | 7.2    | 0.02   | 36.74  | -2.8                              | -9.3                          |
| 9. Tușnad     | izvoare  | 739         | 0.12                             | 95.7                 | 0.003             | 4.42             | 212    | 2.74   | 0.073  | 0.53   | -4.7                              | -8.2                          |
| 10. Nadas     | izvoare  | 725         | 2.8                              | n.d.                 | n.d.              | n.d.             | n.d.   | n.d.   | n.d.   | n.d.   | n.d.                              | n.d.                          |
| 11. Lăzărești | izvoare  | 744         | 17.1                             | n.d.                 | n.d.              | n.d.             | n.d.   | n.d.   | n.d.   | n.d.   | n.d.                              | n.d.                          |

Măsurătorile de flux pentru cele patru izvoare din zona Izvoarele Tămăduitoare (Figura 8.1.3) au fost efectuate în trei campanii, iar emisia totală pentru fiecare izvor în parte este raportată în aceeași figură. S-a observat o variabilitate mare a emisiei de  $\text{CO}_2$ , cea mai mare diferență fiind între campaniile din august 2011 și 2012. Între aceste campanii, în cazul izvorului 1 și 2, emisia de  $\text{CO}_2$  a variat cu aproximativ -58% respectiv -26,5%. Pentru izvoarele 3 și 4, variația fluxului a fost pozitivă: 37,9% respectiv 46,7%. De remarcat totuși faptul că deși emisia de  $\text{CO}_2$  a izvoarelor a variat destul de mult, emisia totală a celor patru izvoare a rămas relativ constantă, cu o creștere de doar 5,8%. O variabilitate mare a fluxului poate fi interpretată ca o consecință a unei perturbări produse în camera magmatică, dar în cazul rezultatelor de la Izvoarele Tămăduitoare emisia totală a rămas relativ constantă de-a lungul timpului.

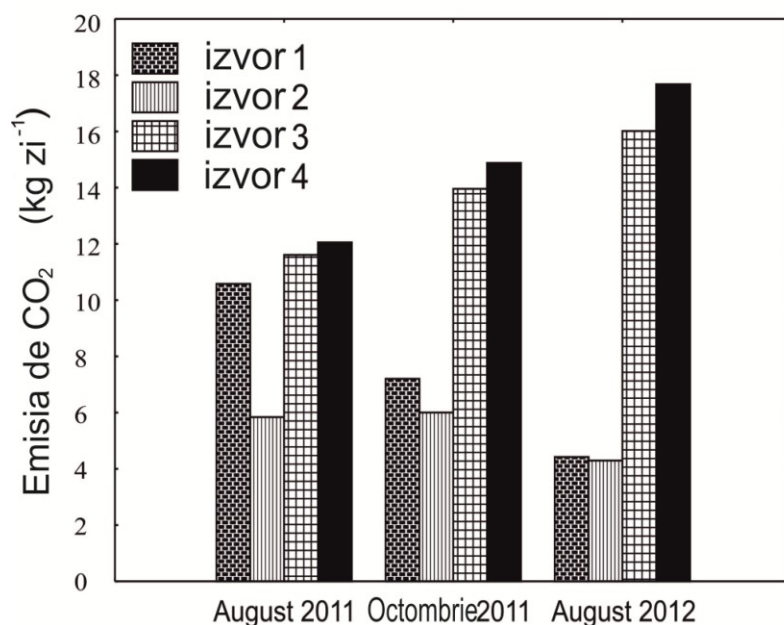


Figura 8.1.3 Emisiile de CO<sub>2</sub> la Izvoarele Tămăduitoare

Compoziția izotopică a probelor colectate din diferite zone ale vulcanului Ciomadul este prezentată în tabelul 8.1.3. Valorile pentru  $\delta^{13}\text{C}$  variază între -4,7 și -2,7‰.

Tabelul 8.1.3 Compoziția izotopică pentru Ne și Ar

| Locația       | R/Ra<br>(Helium) | $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ | $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ |
|---------------|------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| Grota         |                  |                                 |                                 |
| Sulfuroasă    | 2,199            | 10,444                          | 339,74                          |
| Hammas        | 2,242            | 10,361                          | 263,37                          |
| Răbufnitoarea | 2,291            | 10,626                          | 357,21                          |
| Izvoarele     |                  |                                 |                                 |
| Tămăduitoare  | 2,302            | 9,920                           | 1386,60                         |
| Baia Apor     | 2,438            | 11,470                          |                                 |
| Tușnad        | 0,724            | 9,790                           | 282,96                          |

Compoziția izotopică a heliului prezintă valori destul de ridicate pentru R/Ra. Majoritatea acestora sunt peste valoare de 2, cu o valoare maximă de 2,44. O singură probă prezintă o valoare mai mică decât vrăportul heliului atmosferic de 1, și anume 0,72 pentru izvorul termal de la Tușnad.

Valorile pentru  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  variază între 263 și 1386, valoarea maximă fiind destul de mare față de raportul atmosferic de 295,5 (Steiger și Jäger, 1977). Două probe prezintă însă valori mai mici decât raportul  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  atmosferic.

Valorile pentru  $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$  variază între 9,8 la izvorul termal Tușnad, până la 11,47.

## 8.2 Studiu de caz: Băile Homorod (Județul Harghita)

Stațiunea Băile Homorod se află în partea de vest a Munților Harghita, în zona de contact a acestora cu Depresiunea Transilvaniei. În regiunea Băilor Homorod se găsesc depozite vulcanoclastice, precum și depozite miocene care aparțin bazinului sedimentar din Depresiunea Transilvaniei. Badenianul este constituit din marne care alternează cu nisipuri, tufuri vulcanice precum și depozite de sare. Sarmațianul este format din argile, depozite de conglomerate și gresii. Panonianul este format din nisipuri și argile (Ticleanu et al., 1980). Regiunea este fragmentată de falii, care au un rol important în migrarea fluidelor spre suprafață (Peltz et al., 1983; Szabó et al., 1957).

### 8.2.2 Metodologie

S-a măsurat fluxul de  $\text{CO}_2$  de pe trei izvoare, precum și de pe un bazin cu apă, unde s-a observat barbotare de gaze. Două dintre izvoarele care eliberau cele mai multe gaze au fost monitorizate în trei campanii (octombrie 2011, august 2012 respectiv septembrie 2012). Pentru estimarea fluxului s-au realizat trei măsurători și astfel s-a obținut o valoare medie. Pe suprafața bazinului cu apă s-a observat un număr de șase iviri de gaze, iar emisia totală s-a calculat însumând valorile fluxurilor măsurate în fiecare ivire de gaze. S-au efectuat de asemenea un număr de 42 de măsurători de flux pe suprafața solului, localizate în apropierea bazinului de apă cu barbotare de gaze (Figura 8.2.1).



Figura 8.2.1 Măsurătorile efectuate în apropierea bazinului cu apă și barbotări de gaze

### 8.2.3 Rezultate

Compoziția moleculară și izotopică a probei de gaz colectate este prezentată în tabelul 8.2.1, respectiv 8.2.2. Principalul component este CO<sub>2</sub> (98,1%), urmat de N<sub>2</sub> (1,7%) și CH<sub>4</sub> (0,19%). Compoziția izotopică a carbonului  $\delta^{13}\text{C}$  în CO<sub>2</sub> este de -4,7‰, iar pentru raportul  $^3\text{He}/^4\text{He}$  exprimat în R/R<sub>a</sub> este de 0,45.

Tabelul 8.2.1 Compoziția moleculară a probei de gaz de la Homorod

| CO <sub>2</sub> (%) | N <sub>2</sub> (%) | CH <sub>4</sub> (%) | He (ppm) | Ne (ppm) | Ar (ppb) | Kr (ppb) | Xe (ppb) | Bibliografie         |
|---------------------|--------------------|---------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------------------|
| 98,1                | 1,7                | 0,19                | 10,41    | 0,0302   | 91,8     | 24,24    | 3,71     | Acest studiu         |
| 98,24               | 1,16               | 0,36                | 0,48     | -        | -        | -        | -        | Vaselli et al., 2002 |

Tabelul 8.2.2 Compoziția izotopică a probei de gaz de la Homorod

| $^{13}\text{C}-\text{CO}_2$ | $^{18}\text{O}-\text{CO}_2$ | $^3\text{He}/^4\text{He}$ (R/R <sub>a</sub> ) | $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ | $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ | Bibliografie         |
|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|----------------------|
| -4,7                        | -8,3                        | 0,45                                          | 9,59                            | 319,53                          | Acest studiu         |
| -2,03                       | -                           | 0,62                                          | -                               | -                               | Vaselli et al., 2002 |

Valorile fluxului de CO<sub>2</sub> măsurate pe suprafața solului în apropierea bazinului au fost cuprinse între 2,2 g m<sup>-2</sup> zi<sup>-1</sup> și 40,7 g m<sup>-2</sup> zi<sup>-1</sup>. Prin comparație, valorile fluxurilor măsurate pe izvoare și pe bazinul de apă au atins valori de până la 20.000 g m<sup>-2</sup> zi<sup>-1</sup>, însă aceste valori corespund pentru câteva zone restrânse care au de obicei suprafața de sub 1 m<sup>2</sup>. Emisia totală de CO<sub>2</sub> de pe cele trei izvoare și bazinul cu apă este estimată la 4,25 kg zi<sup>-1</sup> (1,6 t an<sup>-1</sup>) iar rezultatele pentru fiecare izvor în parte sunt prezentate în tabelul 8.2.3.

Tabelul 8.2.3 Emisia de CO<sub>2</sub> de pe izvoare și bazinul de apă

| Emisia de CO <sub>2</sub><br>(kg zi <sup>-1</sup> ) | Campania        | Izvor nr. 2 (Kálmán) | Izvor nr. 3 (Fenyőš) | Izvor nr. 8 Fără nume (aflat în zona pensiunii) | Bazinul cu apă |
|-----------------------------------------------------|-----------------|----------------------|----------------------|-------------------------------------------------|----------------|
|                                                     | Octombrie 2011  | 0,5                  | -                    | 0,68                                            | 2,51           |
|                                                     | August 2012     | 0,54                 | -                    | 0,89                                            |                |
|                                                     | Septembrie 2012 | 0,55                 | 0,1                  | 1,72                                            |                |
|                                                     | Valoarea medie  | 0,53                 | 0,1                  | 1,09                                            | 2,51           |

### **8.3 Studiu de caz: Emisii geogene de metan și dioxid de carbon la vulcanul noroios Beciu, Județul Buzău**

Vulcanii noroioși din zona Berca au fost descriși pentru prima dată în anul 1867 de către H. Coquand, atunci când au început primele extracții de petrol în zonă (Peahă, 1965). Zona din apropierea acestor vulcani noroioși reprezintă cea mai veche zonă de extracție petrolieră din România. Începând cu anul 1900, sistemul de extracție s-a dezvoltat rapid, fiind săpate sute de foraje. În timpul Primului Război Mondial, această zonă de extracție a fost distrusă parțial. În perioada dintre cele două războaie mondiale s-au construit noi foraje, iar zona Berca-Arbănași- Sărata Monteoru a devenit cea mai importantă zonă petrolieră a României. Odată cu scăderea rezervelor de petrol din zonă, activitatea de extracție s-a diminuat. În prezent, mai există puține sonde de extracție, dar zona a rămas importantă pentru vulcanii noroioși care se găsesc aici, precum și pentru istoria extracției de petrol.

În ceea ce privește emisiile de gaze din sursele geologice din România, vulcanii noroioși din zona Berca reprezintă o sursă importantă de gaze cu emisii considerabile de metan, evidențiate de măsurătorile de flux efectuate la vulcanii noroioși de la Pâclele Mari, Pâclele Mici și Fierbători (Etiope et al., 2004). Studiu de față completează studiile anterioare, raportând fluxul metanului și al dioxidului de carbon de la vulcanul noroios de la Beciu, care nu a fost măsurat anterior (Frunzeti et al., 2012).

#### **8.3.4 Rezultate**

##### ***8.3.4.1 Fluxul de gaze din zone de vent (macro-seepage)***

Cantitatea de gaze emisă de pe ivirile măsurate a variat între 0,014 și 32 tone de  $\text{CH}_4$   $\text{an}^{-1}$ . Valoarea cea mai ridicată s-a măsurat la conul principal al vulcanului, unde suprafață cu bolborosiri de gaze este de aproximativ  $0.78 \text{ m}^2$  (Figura 8.3.2.b).

Suprafețele cu bolborosiri de gaze este foarte variată, de la  $0.07 \text{ m}^2$  (corespunzând cu suprafața camerei de acumulare) până la  $7 \text{ m}^2$  pentru un bazin format prin asocierea a 3 iviri de gaze. De altfel, suprafața totală a tuturor ivirilor de gaze unde s-au observat bolborosiri a fost de aproximativ  $30 \text{ m}^2$ , ceea ce reprezintă doar 0,65% din suprafața totală a vulcanului noroios acoperită cu noroi.

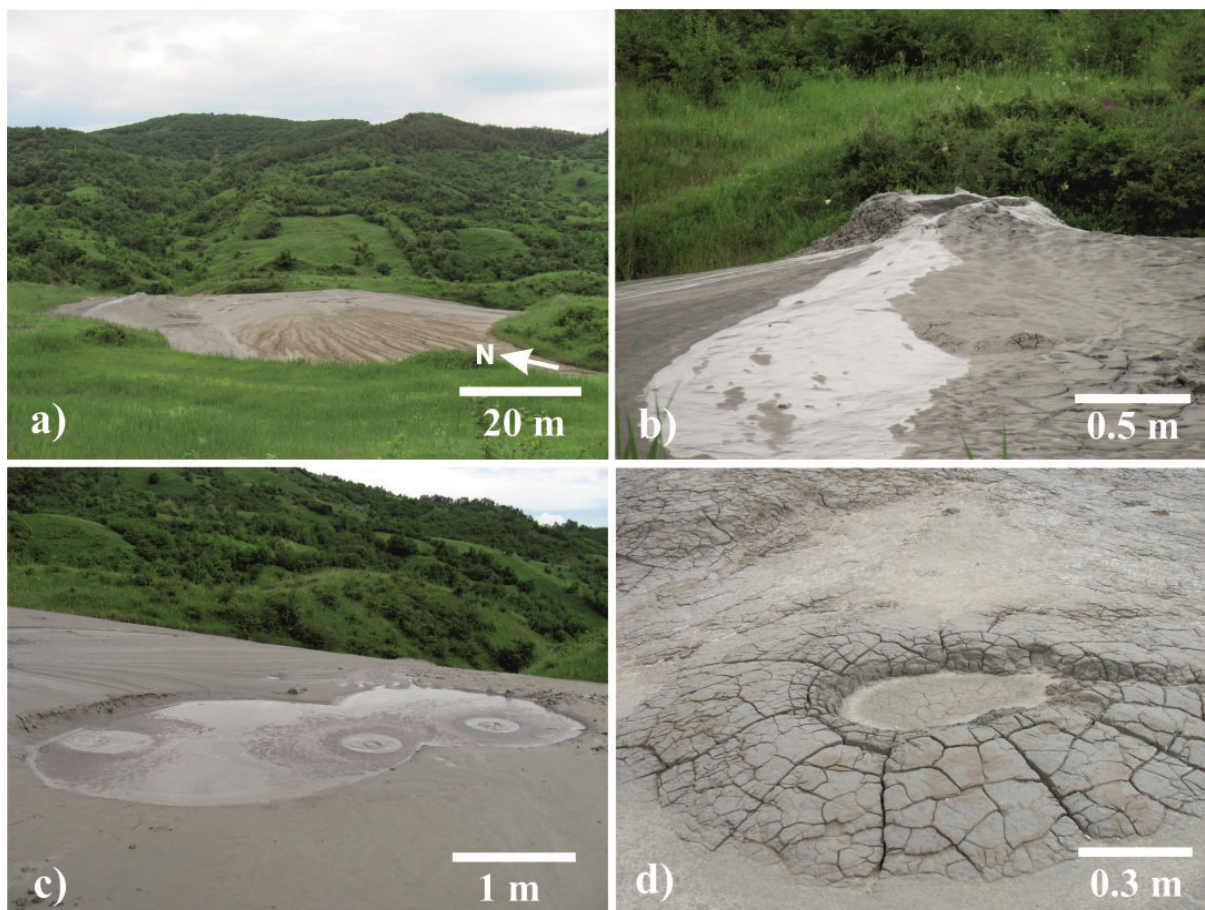


Figura 8.3.2 a – privire de ansamblu a vulcanului noroios de la Beciu, b – principala ivire de gaz cu scurgere noroioasă, c – bazin sub în formă circulară (formă de plăcintă), d) ivire inactivă

Folosind modelul teoretic pentru calculul fluxului de gaze conform Etiope et al. (2004) al ivirilor neaccesibile pentru măsurătorile directe, s-a estimat un total de 8 tone  $\text{CH}_4 \text{ an}^{-1}$ , respectiv 0,8 tone  $\text{CO}_2 \text{ an}^{-1}$ . Astfel, cantitatea totală emisă în atmosferă prin ivirile de gaze a fost estimată la aproximativ 182 tone  $\text{CH}_4 \text{ an}^{-1}$  respectiv 21 tone  $\text{CO}_2 \text{ an}^{-1}$ .

#### 8.3.4.2 Emisii difuze

Valorile fluxurilor provenite din emisii difuze au fost cuprinse între  $10^2 - 10^5 \text{ mg CH}_4 \text{ m}^{-2} \text{ zi}^{-1}$  și  $10^2 - 10^4 \text{ mg CO}_2 \text{ m}^{-2} \text{ zi}^{-1}$ . Valorile maxime înregistrate au fost  $2.1 \times 10^5 \text{ mg m}^{-2} \text{ zi}^{-1}$  pentru metan și  $5 \times 10^4 \text{ mg m}^{-2} \text{ zi}^{-1}$  pentru dioxid de carbon. Aceste măsurători au fost efectuate la 1 m distanță de principala ivire de gaze. S-a observat o scădere bruscă a fluxurilor de gaze la o distanță de 2 m ( $9.6 \times 10^2 \text{ mg m}^{-2} \text{ zi}^{-1}$  pentru dioxid de carbon și de ordinul a 10  $\text{mg m}^{-2} \text{ zi}^{-1}$  pentru metan; Figura 8.3.3.b). Fluxul metanului a fost mic până la o distanță de 8 metri, apoi o ușoară creștere de până la  $6 \times 10^3 \text{ mg m}^{-2} \text{ zi}^{-1}$ . Valorile scăzute ale fluxului de metan din apropierea principalei iviri de gaze se poate datora bacteriilor metanotrofe, care pot consuma metanul.

Pe de altă parte, fluxul dioxidului de carbon a înregistrat valori destul de constante de-a lungul transectului. Mai multe măsurători au fost distribuite aleatoriu pe toată suprafața vulcanului noroios de la Beciu, valoarea medie fiind de  $4,4 \times 10^3 \text{ mg m}^{-2} \text{ zi}^{-1}$  pentru metan și  $8,9 \times 10^3 \text{ mg m}^{-2} \text{ zi}^{-1}$  pentru dioxid de carbon.

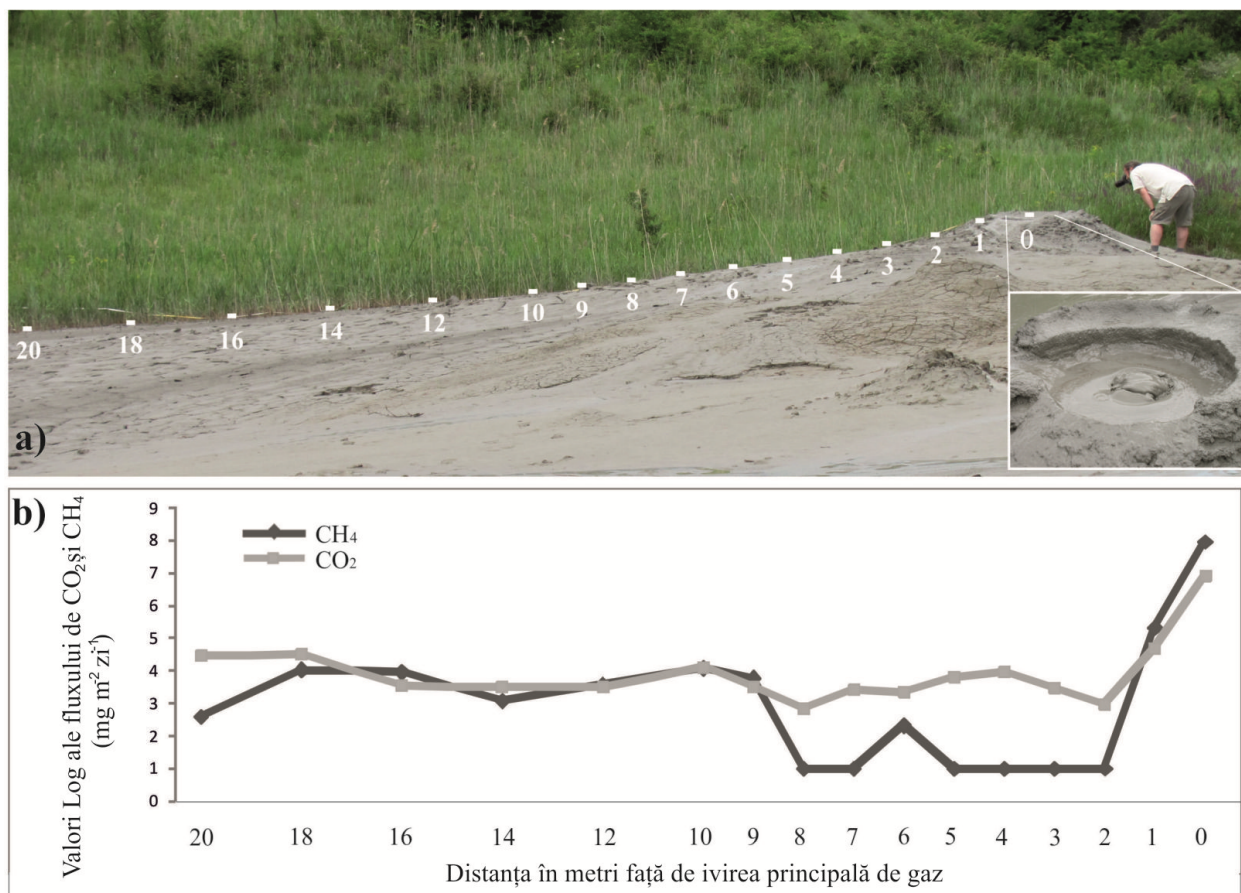


Figura 8.3.3 a) transectul realizat la vulcanul noroios Beciu; b) Valorile măsurătorilor de flux de CH<sub>4</sub> și CO<sub>2</sub> efectuate de-a lungul transectului

De remarcat faptul că s-au măsurat fluxuri pozitive pe întreaga suprafață a vulcanului noroios. Măsurătorile efectuate dincolo de marginea vulcanului noroios au înregistrat valori destul de constante atât pentru metan cât și pentru dioxid de carbon. Valoarea medie a fost de  $3,7 \times 10^2 \text{ mg m}^{-2} \text{ zi}^{-1}$  pentru metan, respectiv  $1,9 \times 10^3 \text{ mg m}^{-2} \text{ zi}^{-1}$  pentru dioxid de carbon. Astfel, luând în considerare emisiile difuze de pe suprafața vulcanului noroios, un total de 7,5 tone de metan și aproximativ 14,7 tone de dioxid de carbon au fost estimate, folosind metoda de interpolare Natural Neighbour.

Distribuția spațială a fluxurilor de metan și dioxid de carbon de pe întreaga suprafață a vulcanului noroios este prezentată în figura 8.3.4. Se poate observa că fluxurile de metan și dioxid de carbon au aceeași distribuție spațială, indicând faptul că amândouă sunt componente ale aceluiași rezervor, având aceeași sursă.

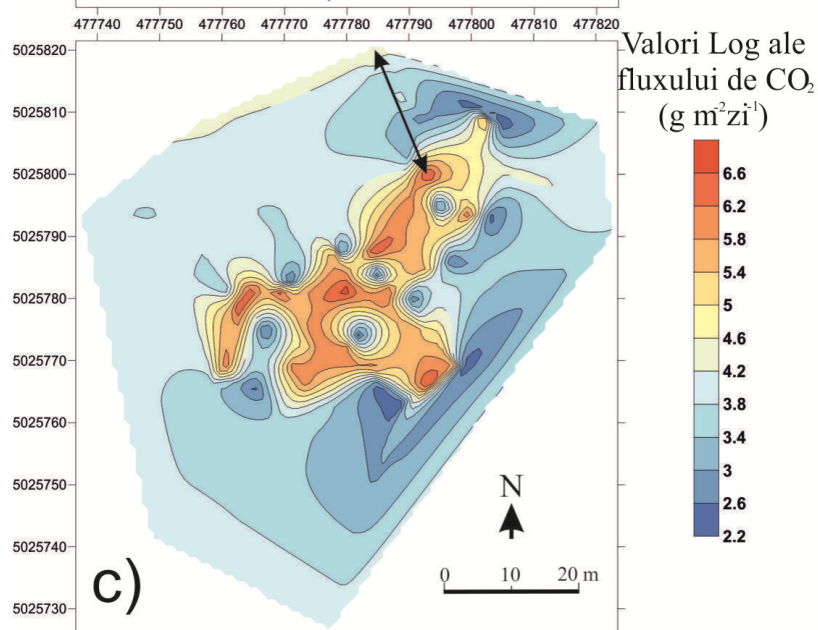
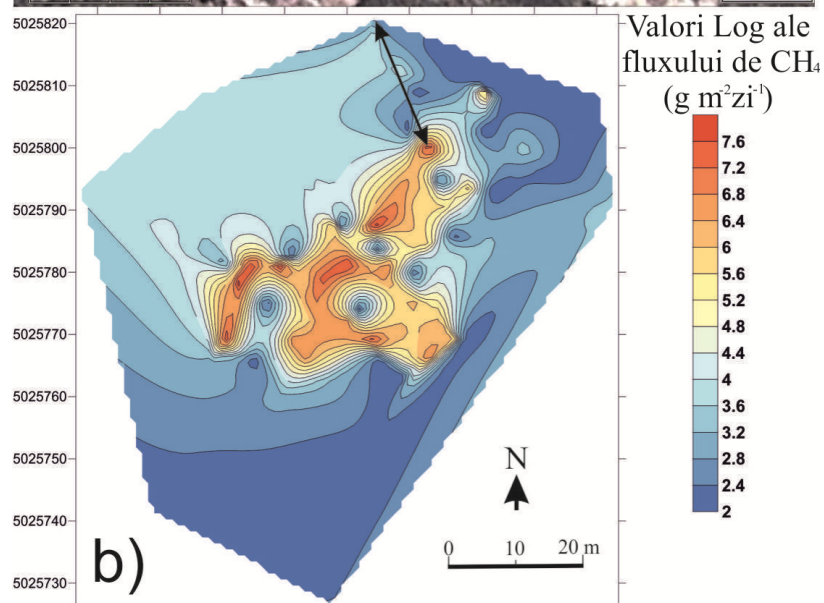
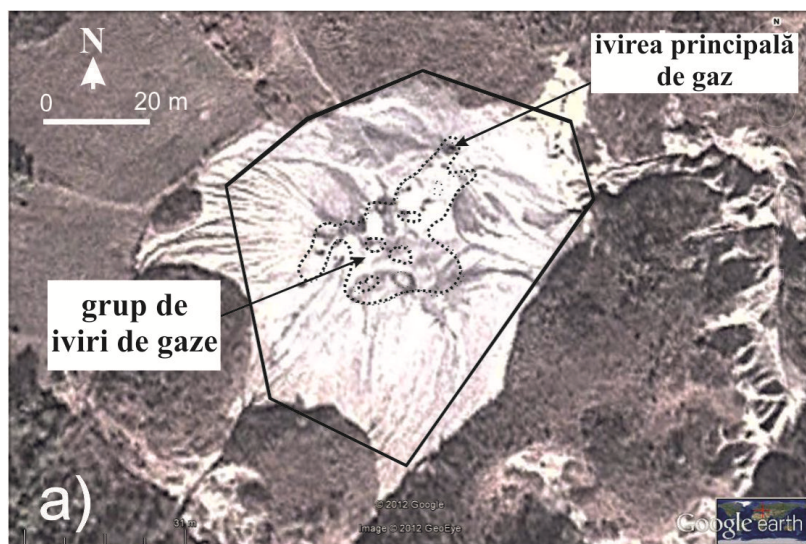


Figura 8.3.4 a) Privire aeriană a vulcanului noroios de la Beciu; b) Harta de distribuție a fluxului de metan; c) Harta de distribuție a fluxului de dioxid de carbon

Singura excepție s-a observat la marginea vulcanului noroios, unde valorile fluxului de dioxid de carbon au fost puțin mai ridicate decât fluxul metanului, probabil datorită surplusului de dioxid de carbon provenit din surse biogene (respirația plantelor sau descompunerea materiei organice).

#### 8.4 Studiu de caz: Focurile vii din sud-estul Carpaților Orientali

În acest studiu de caz este evaluată originea gazului a patru focuri vii (Andreiașu, Lepșa, Răiuți și Lopătari) precum și a unui mic vulcan noroios aflat în imediata apropiere a focului viu



Figura 8.4.1 Focul viu de la: a) Lopătari; b) Răiuți; c) Lepșa; e) Andreiașu și vulcanul noroios Andreiașu (d)

Andreiașu (Figura 8.4.1). Mai mult, sunt raportate și estimările pentru emisiile de  $\text{CH}_4$  și  $\text{CO}_2$  ale acestor manifestări de gaze.

### 8.4.3 Rezultate

Compoziția metanului variază de la 78,6 % la vulcanul noroios Andreiașu până la 95,3 % la focul viu de la Răiuți. Valoarea dioxidului de carbon a fost destul de ridicată la vulcanul noroios Andreiașu (20,85 %) precum și la focul viu de la Lepșa (7,82 %), în comparație cu celelalte locații investigate, unde valoarea de CO<sub>2</sub> a fost destul de scăzută, situându-se în jurul valorii de 1 % (Tabelul 8.4.1).

Tabelul 8.4.1 Compoziția moleculară a probelor de gaz

| Locația                | He<br>% | H <sub>2</sub><br>% | Ar<br>% | O <sub>2</sub><br>% | CO <sub>2</sub><br>% | N <sub>2</sub><br>% | C <sub>1</sub><br>% | C <sub>2</sub><br>% | C <sub>3</sub><br>% | iC <sub>4</sub><br>% | nC <sub>4</sub><br>% | iC <sub>5</sub><br>% | nC <sub>5</sub><br>% | C <sub>6+</sub><br>% |
|------------------------|---------|---------------------|---------|---------------------|----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Lepșa                  | 0.0016  | -                   | 0.0270  | 0.38                | 7.82                 | 3.18                | 87.73               | 0.757               | 0.0777              | 0.0178               | 0.0006               | 0.0080               | -                    | 0.0027               |
| Andreiașu<br>(v.n.)    | 0.0013  | -                   | 0.0070  | 0.090               | 20.85                | 0.35                | 78.60               | 0.0454              | 0.0358              | 0.0185               | 0.0002               | 0.0009               | -                    | 0.0016               |
| Andreiașu<br>(foc viu) | nd      | -                   | 0.0053  | 0.10                | 1.96                 | 0.41                | 94.60               | 1.93                | 0.568               | 0.121                | 0.143                | 0.0598               | 0.0367               | 0.0707               |
| Răiuți                 | 0.0126  | 0.0032              | 0.0124  | 0.056               | 1.07                 | 1.62                | 95.30               | 1.23                | 0.367               | 0.0678               | 0.104                | 0.0432               | 0.0345               | 0.0840               |
| Lopătari               | 0.0040  | -                   | 0.1500  | 0.501               | 0.40                 | 0.79                | 94.90               | 1.80                | 0.74                | 0.1500               | 0.28                 | 0.1020               | 0.084                | 0.1000               |

Compoziția izotopică a carbonului din metan ( $\delta^{13}\text{C}_1\text{‰}$ ) a variat între -48,46‰ la focul viu de la Lepșa și -32,23‰ la focul viu de la Lopătari. S-a observat o variație mai mare în ceea ce privește izotopii hidrogenului din metan ( $\delta\text{DC}_1\text{‰}$ ), cu un minim de -227,8‰ la Lepșa și un maxim de -144,5‰ la Lopătari (Tabelul 8.4.2).

Tabelul 8.4.2 Compoziția izotopică a probelor de gaz

| Locația          | $\delta^{13}\text{C}_1\text{‰}$ | $\delta\text{DC}_1\text{‰}$ | $\delta^{13}\text{C}_2\text{‰}$ | $\delta^{13}\text{C}_3\text{‰}$ |
|------------------|---------------------------------|-----------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| Lepșa            | -48.46                          | -227.8                      | -30.43                          | -                               |
| Andreiașu (v.n.) | -41.68                          | -171.6                      | -                               | -                               |
| Andreiașu (f.v.) | -35.73                          | -151.0                      | -25.54                          | -24.50                          |
| Răiuți           | -32.23                          | -148.9                      | -27.51                          | -26.08                          |
| Lopătari         | -32.29                          | -144.5                      | -26.78                          | -26.51                          |

În tabelul 8.4.3 sunt prezentate datele statistice ale valorilor pentru fluxurile de CH<sub>4</sub> și CO<sub>2</sub> din locațiile investigate. Valorile minime pentru fluxul de CO<sub>2</sub> au fost comparabile cu valorile provenite din sursele biogene, în schimb ce valorile maxime indică clar un surplus de CO<sub>2</sub> provenit din surse geogene. De altfel, valorile medii s-au situat peste valorile medii provenite din surse biogene, indicând astfel că majoritatea cantității de CO<sub>2</sub> este de proveniență geogenă, în special în cazul vulcanului noroios de la Andreiașu. În ceea ce privește rezultatele măsurătorilor fluxului de metan, valorile minime au fost sub limita de detecție, indicând măsurători unde metanul geogen nu a fost interceptat. În schimb, valorile fluxurilor măsurate în locul unde ardeau focurile ating valori de până la ~16000 g m<sup>-2</sup> zi<sup>-1</sup>.

Tabelul 8.4.3 Datele statistice ale măsurătorilor fluxului de dioxid de carbon și metan

| Locația                         | suprafața<br>(m <sup>2</sup> ) | Nr. de măsurători | CO <sub>2</sub> |         |        | CH <sub>4</sub> |         |        |
|---------------------------------|--------------------------------|-------------------|-----------------|---------|--------|-----------------|---------|--------|
|                                 |                                |                   | Min.            | Max.    | Med.   | Min.            | Max.    | Med.   |
| Andreiașu<br>(focul viu)        | 337                            | 31                | 19,7            | 970,6   | 173,7  | 0,07            | 7150    | 583,5  |
| Andreiașu<br>(vulcanul noroios) | <1                             | 8                 | 3,3             | 38273,1 | 8255,7 | 0               | 15996,2 | 3892,2 |
| Lopătari                        | 38                             | 14                | 24,7            | 494,3   | 144,5  | 0               | 15794   | 1265,3 |
| Lepșa                           | <1                             | 6                 |                 |         |        | 1,4             | 4240,8  | 835,9  |
| Răiuți                          | 5                              | 6                 | 81,1            | 1297,2  | 350,5  | 0               | 30227,9 | 5410,6 |

Emisiile de metan și dioxid de carbon de pe locațiile investigate sunt raportate în tabelul 8.4.4.

Tabelul 8.4.4 Estimările emisiilor de metan și dioxid de carbon de pe locațiile investigate

| Locația                | Fluxul de CH <sub>4</sub> (t an <sup>-1</sup> ) | Fluxul de CO <sub>2</sub> (t an <sup>-1</sup> ) |
|------------------------|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------|
| Lepșa                  | <b>1,5</b>                                      | <b>0,64</b>                                     |
| Andreiașu<br>(v.n.)    | <b>3</b>                                        | <b>3,5</b>                                      |
| Andreiașu<br>(foc viu) | <b>38</b>                                       | <b>4,2</b>                                      |
| Răiuți                 | <b>8</b>                                        | <b>0,5</b>                                      |
| Lopătari               | <b>21,9</b>                                     | <b>0,5</b>                                      |

Emisiile totale de metan de pe toate locațiile investigate sunt de aproximativ 70 t an<sup>-1</sup>. În ceea ce privește emisia de dioxid de carbon din aceste locații estimarea se situează la aproximativ 10 t an<sup>-1</sup>.

## Concluzii generale

Efectele dioxidului de carbon și ale metanului asupra schimbărilor climatice sunt bine cunoscute, acestea reprezentând gazele cu efect de seră cele mai importante după vaporii de apă.

Lucrarea de față are ca scop localizarea și estimarea emisiilor de dioxid de carbon și metan din sectorul sudic al Carpaților Orientali. Pentru studiile de caz au fost alese manifestări geogene de gaze de tip natural în care predomină concentrația de metan (vulcani noroioși, focuri vii, iviri de gaze în apă) precum și manifestări în care predomină concentrația de dioxid de carbon (izvoare minerale cu barbotări de gaze, mofete naturale, emisii difuze de gaze prin sol). Au fost luate în considerare și unele perimetre cu intervenție antropică (bazine amenajate cu barbotări de gaze) aflate în apropierea manifestațiilor naturale de gaze.

Metodologia aplicată pentru măsurarea fluxului de gaze cu ”Dispozitivului portabil de măsurare a fluxului prin difuzie, pentru CO<sub>2</sub> și CH<sub>4</sub> (WEST Systems)” este una inovativă, permițând evidențierea rapidă și calcularea directă în teren a fluxului de CO<sub>2</sub> și CH<sub>4</sub>.

Studiile de caz au cuprins pe medii geologice diferite care includ vulcani inactivi din zona Munților Harghita precum și areale bogate în hidrocarburi petroliere din sud-estul Carpaților Orientali.

Zona Munților Harghita este cunoscută prin abundența manifestărilor de tip post-vulcanic de tipul izvoarelor minerale și a mofetelor care sunt utilizate în scopuri terapeutice. Din acest areal s-au luat două studii de caz: vulcanul Ciomadul și băile Homorod (județul Harghita).

**Vulcanul Ciomadul** a fost ales ca studiu de caz datorită faptului că acesta reprezintă cel mai tânăr vulcan din întreg lanțul carpatic, iar manifestările de tip post-vulcanic se găsesc din abundență. Probele de gaze prelevate din diferite zone ale vulcanului au fost analizate din punct de vedere al compoziției moleculare și izotopice. Interpretările geochimice sugerează că la majoritatea probelor analizate, o cantitate însemnată de dioxidul de carbon provine din manta. A fost identificată o singură sursă la care originea dioxidului de carbon este crusta terestră. În interiorul craterului Sfânta Ana a fost identificată o suprafață de aproximativ 0,12 km<sup>2</sup> cu emisii difuze de CO<sub>2</sub> geogenic. Emisia totală de dioxid de carbon de pe această suprafață fiind de aproximativ 2300 t an<sup>-1</sup>. Mai multe locații cu emisii de CO<sub>2</sub> punctuale au fost investigate din punct de vedere al fluxului, însă măsurătorile au fost efectuate doar pe suprafața apei, datorită faptului că metoda folosită nu a putut fi aplicată peste tot. Rezultatele arată o emisie de aproximativ 230 t an<sup>-1</sup>. Astfel, vulcanul Ciomadul reprezintă o locație importantă și reprezentativă pentru investigarea întreg sistemului geotermal al lanțului vulcanic Călimani-Gurghiu-Harghita. Studiile viitoare, vor putea evalua diferite locații din acest areal în vederea evaluării evoluției sistemului vulcanic sau poate chiar al reactivării vulcanismului. În prezent însă nu există semnale geochimice care să confirme o reactivare a vulcanismului în acest areal.

Ivirile de izvoare de la **Băile Homorod** care apar de-a lungul unei linii drepte sunt puse pe seama existenței unei falii locale. Măsurătorile de flux de dioxid de carbon efectuate pe suprafața solului au indicat valori mai ridicate pe direcția acestei presupuse falii. Acest rezultat poate indica faptul că valorile mai ridicate conțin un surplus de dioxid de carbon geogenic, care migrează la suprafață pe direcția acestei linii de falie. La Băile Homorod, contribuția gazului provenit din manta este mult mai mică decât în cazul vulcanului Ciomadul. Acest lucru indică o contribuție mai mică a gazului provenit din manta pentru locațiile aflate în afara arealului vulcanic al Munților Călimani-Gurghiu-Harghita. Un număr de patru izvoare și un bazin cu apă și barbotori de gaze au fost investigate din punct de vedere al fluxului de dioxid de carbon iar emisia este estimată la aproximativ 1,5 t an<sup>-1</sup>.

Vulcanii noroioși din zona Berca-Arbănași se află în topul surselor geogene de metan cu cel mai mare impact din sectorul sudic al Carpaților Orientali. Studiul de caz reprezintă pentru această zonă purtătoare de hidrocarburi și prezentat în prezenta lucrare este **vulcanul noroios de la Beciu**. Studiul a constatat în măsurarea fluxului de metan și dioxid de carbon, datele despre compoziția moleculară și izotopică existând deja în literatură. Acest studiu

reprezintă prima cercetare detaliată a vulcanului noroios de la Beciu, cel mai nordic din această structura purtătoare de hidrocarburi Berca-Arbănași. Vulcanul noroios de la Beciu este unul relativ mic în comparație cu Pâclele Mari sau Pâclele Mici, însă ciuda acestei mărimi, prezintă o activitate a emisiilor de gaze destul de mare. Emisia totală de  $\text{CH}_4$  și  $\text{CO}_2$  emisă de vulcanul noroios de la Beciu este estimată la aproximativ  $190 \text{ t an}^{-1}$ , respectiv  $35 \text{ t an}^{-1}$ . Însă emisia totală a vulcanului noroios de la Beciu poate fi mai mare, având în vedere că suprafața investigată în acest studiu nu a fost extinsă dincolo de zona acoperită cu noroi, măsurătorile fiind efectuate cu precădere pe suprafața vulcanului noroios.

Astfel, rezultatul obținut pentru vulcanului noroios de la Beciu completează măsurătorile anterioare efectuate la vulcanii noroiși de la Fierbători, Pâclele Mari și Pâclele Mici, indicând o emisie totală de pe acești patru vulcani noroiși de aproximativ  $1350 \text{ t an}^{-1}$  de metan. În schimb, un total de aproximativ  $120 \text{ t an}^{-1}$  de dioxid de carbon este estimat pentru cei patru vulcani noroiși din zona Berca-Arbănași.

Cel de-al patrulea studiu de caz cuprinde mai multe locații din sud-estul Carpaților Orientali: patru focuri vii (***Lepșa, Andreiașu, Răiuți și Lopătari***) și un mic **vulcan noroios de la Andreiașu**. Compoziția gazului este dominată de metan, și este cuprinsă între 88,7% la Lepșa și 95,3% la Răiuți. În ceea ce privește concentrația metanului la vulcanul noroios Andreiașu, aceasta a fost de 78,6%, în comparație cu 94,6% la focul viu Andreiașu, distanța dintre aceste două locații fiind de aproximativ 500 m. Contribuția metanului geogenic la bugetul atmosferic, emisii provenite din aceste locații au fost estimate la aproximativ  $70 \text{ t an}^{-1}$ . Contribuția dioxidului de carbon este de aproximativ  $10 \text{ t an}^{-1}$ .

În concluzie, sectorul sudic al Carpaților Orientali reprezintă un areal foarte de variat din punct de vedere al tipurilor de manifestări de gaze geogene. O emisie conservativă în ceea ce privește fluxul de metan din locațiile investigate din sectorul sudic al Carpaților Orientali (vulcanul noroios Beciu și Andreiașu, precum și focurile vii Andreiașu, Lepșa, Lopătari și Răiuți) este de aproximativ  $260 \text{ t an}^{-1}$ . În ceea ce privește emisia de dioxid de carbon din arealele geotermale (vulcanul Ciomadul și Băile Homorod), precum și din sistemele în care predomină metanul din locațiile menționate mai sus se ridică la aproximativ  $3000 \text{ t an}^{-1}$ .

Lucrarea de față subliniază faptul că sectoarele aflate la marginea plăcilor tectonice și afectate de procese de subducție, cum este cazul Carpaților Orientali sunt zone producătoare de dioxid de carbon, care este în marea majoritate de origine non-magmatică. Astfel de fenomene au mai fost semnalate și în alte regiuni din zona Alpino-Himalaiană, cum sunt nordul munților Apenini precum și nordul munților Caucaz.

## Bibliografie selectivă

Allard, P., Carbonelle, J., Dajlevic, D., Le bronec, J., Morel, P., Robe, M., C., Maurenas, J., M., Faivre-Pierret, R., Martin, D., Sabroux, J., C., Zettwoog, P., 1991, Eruptive and diffuse emissions of CO<sub>2</sub> from Mount Etna, *Nature*, 351, 387-391

Baciu, C., **Frunzeti, N.**, Ionescu, A., Etiope, G., Costin, D., Maloș, C., 2012, Geogenic gas emissions in Romania and their value for tourism, 12<sup>th</sup> International Multidisciplinary Scientific Geoconference, SGEM 2012, Conference Proceedings, 439-446

Badalamenti, B., Gurrieri, S., Hauser, S., Valenza, M., 1988, Ground CO<sub>2</sub> output in the island of Vulcano during the period 1984–1988: gas hazard and volcanic activity surveillance implications, *Rendiconti Società Italiana Mineralogia Petrologia*, 43, 893–899

Badescu, D., 1998. Geology of the East Carpathians—an overview. Monograph of Southern Carpathians, Reports on Geodesy, 7 (37), Warsaw University of Technology, Warsaw, 49–69

Baubron, J., C., Allard, P., Toutain, J., P., 1990, Diffuse volcanic emissions of carbon dioxide from Volcano Island, Italy, *Nature*, 344, 51-53

Chiodini, G., Cioni, R., Guidi, M., Marini, L., Raco, B., 1998, Soil CO<sub>2</sub> flux measurements in volcanic and geothermal areas. *Applied Geochemistry*, 13, 543–552

Csontos, L., 1995, Tertiary tectonic evolution of the Intra-Carpathian area: a review. *Acta Vulcanol.*, 7, 1-13

Etiope G., Klusman R., W., 2002, Geologic emissions of methane into the atmosphere, *Chemosphere*, 49, 777-789

Etiope, G., Baciu, C., Caracausi, A., Italiano, F. & Cosma, C., 2004, Gas flux to the atmosphere from mud volcanoes in eastern Romania, *Terra Nova*, 16, 179-184

Etiope G., Lassey K.R., Klusman R., W., Boschi, E., 2008, Reappraisal of the fossil methane budget and related emission from geologic sources, *Geoph. Res. Lett.*, 35, L09307, doi:10.1029/2008GL033623.

Etiope, G., 2009, Natural emissions of methane from geological seepage in Europe, *Atmospheric Environment*, 43, 1430-1443

**Frunzeti, N.**, Baciu, C., Etiope, G., Pfanz, H., 2012, Geogenic emission of methane and carbon dioxide at Beciu mud volcano (Berca-Arbănași hydrocarbon-bearing structure, Eastern Carpathians, Romania, *Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences*, 7, (3), 159-166

Klein Tank AMG, Wijngaard JB, Konnen GP, Bohm R, Demaree G, Gocheva A, Mileta M, Pashiardis S, Hejkrlik L, Kern-Hansen C, Heino R, Bessemoulin P, Muller-Westermeyer G, Tzanakou M, Szalai S, Palsdottir T, Fitzgerald D, Rubin S, Capaldo M, Maugeri M, Leitass A, Bukantis A, Aberfeld R, Van Engelen AFV, Forland E, Milet M, Coelho F, Mares C, Razuvaev V, Nieplova E, Cegnar T, Antonio Lopez J, Dahlstrom B,

Moberg A, Kirchhofer W, Ceylan A, Pachaliuk O, Alexander LV, Petrovic P. 2002a. Daily dataset of 20th-century surface air temperature and precipitation series for the European climate assessment. *International Journal of Climatology*, 22, 1441–1453

Lacroix, A., V., 1993, Unaccounted-for sources of fossil and isotopically enriched methane and their contribution to the emissions inventory: a review and synthesis, *Chemosphere*, 26, 507-557

Matenco, L., Bertotti, G., 2000, Tertiary tectonic evolution of the external East Carpathians (Romania), *Tectonophysics*, 316, 255–286

Mellors, R., Kilb, D., Aliyev, A., Gasanov, A., Yetirmishli, G., 2007, Correlations between earthquakes and large mud eruptions, *Journal of Geophysical Research*, 112, B04304

Peahă, M., 1965, The mud volcanoes from Romania, *Geology, Geophysics, Geography Studies and research – Geography series*, Academy of Socialist Republic of Romania, 12(2), 193-206

Peltz, S., Popescu, I., Ștefănescu, M., Patrulius, D., Seghedi, I., Ticleanu, N., Mihăilă, N., Peltz, M., Ștefănescu, M., Popescu, A., 1983 Geological Map 1:50000, Chirui Spa. The Institute of Geology and Geophysics, Bucharest. (In Romanian)

Rogie, J., D., Kerrick, D., M., Sorey, M., L., Chiodini, G., Galloway, D., L., 2001, Dynamics of carbon dioxide emission at Mammoth Mountain Continuous monitoring of diffuse CO<sub>2</sub> degassing, Horseshoe Lake, Mammoth Mountain, California. *Earth and Planetary Science Letters*, 188, 531-541

Royden, L., H., 1988, Late Cenozoic Tectonics of the Pannonian Basin System In: Royden L.H. & Horvath F. (eds.): *The Pannonian Basin; a study in basin evolution*. AAPG Memoir, 45, 27–48

Sandulescu, M., 1984, *Geotectonics of Romania*. Technical Publishing House, Bucharest. 336 pp. (in Romanian).

Steiger, R., H., Jäger, E., 1977, Subcommittee on Geochronology: convention on the use of decay constants in geo- and cos-mochronology, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 36, 359-362

Szabó Á., Soós I., Schwartz Á., Bánai J. & Várhegyi C. 1957: Mineral waters and gases from the Hungarian Autonomic Region, Academic Print, București, pp. 190. (in maghiară)

Szakács, A., Seghedi, I., 1986, Chemical diagnosis of the volcanics from the southeasternmost part of the Harghita Mountains — proposal for a new nomenclature. *Revue Roumaine de Géologie* 30, 41–48

Szakács, A., Seghedi, I., 1990, Quaternary dacitic volcanism in the Ciomadul massif (South Harghita Mts, East Carpathians, Romania). IAVCEI International Volcanological Congress, 3–8 Sept., Abstract Volume, Mainz

Ticleanu, N., Peltz, S., Popescu, A., Gheorghian, M., Andreescu, I., 1980, Geological Map 1:50000, Odorhei, The Institute of Geology and Geophysics, Bucharest (In Romanian).

Vaselli, O., Minissale, A., Tassi, F., Magro, G., Seghedi, I., Ioane, D., Szakács, A., 2002, A geochemical traverse across the Eastern Carpathians, (Romania): constraints on the origin and evolution of the mineral water and gas discharges, *Chemical Geology*, 182, 637-654