



UNIVERSITATEA „BABEȘ-BOLYAI”
FACULTATEA DE ȘTIINȚA ȘI INGINERIA MEDIULUI
ȘCOALA DOCTORALĂ ȘTIINȚA MEDIULUI

EMISII GEOGENE DE METAN ÎN PLATFORMA
MOLDOVENEASCĂ ȘI BAZINUL
TRANSILVANIEI

— Rezumatul Tezei de doctorat —

Conducător științific
Prof. univ. dr. Călin BACIU

Doctorand
Ioan-Cristian POP

Cluj-Napoca
2014



UNIVERSITATEA „BABEŞ-BOLYAI”
FACULTATEA DE ŞTIINŢA ŞI INGINERIA MEDIULUI
ŞCOALA DOCTORALĂ ŞTIINŢA MEDIULUI

EMISII GEOGENE DE METAN ÎN PLATFORMA
MOLDOVENEASCĂ ŞI BAZINUL
TRANSILVANIEI

— Rezumatul Tezei de doctorat —

Conducător științific
Prof. univ. dr. Călin BACIU

Doctorand
Ioan-Cristian POP

Cluj-Napoca
2014



Mulțumiri

Pe această cale aș dori să mulțumesc conducătorului științific domnului Prof. univ. dr. ing. Călin Baciu, pentru tot sprijinul și ajutorul acordat pe toată durata cercetărilor și pentru că a avut încredere în mine și în ceea ce am făcut. Îi mulțumesc pentru îndrumare în înțelegerea diversității și complexității informațiilor din domeniul de studiu.

Datorez mulțumiri colegilor și prietenilor din cadrul Facultății de Știința și Ingineria Mediului, care m-au ajutat cu sfaturi utile pe tot parcursul derulării cercetărilor.

Doresc să subliniez ajutorul primit din partea colegului Artur Ionescu în munca de teren, fără de care n-aș fi reușit să identific toți vulcanii noroioși studiați, să efectuez măsurătorile și să înregistrez toate datele de care am avut nevoie.

Le mulțumesc de asemenea membrilor Comisiei de îndrumare: Conf. Dr. Nicoleta Brișan, Lector Dr. Dan Costin și Conf. Dr. Radu Mihăiescu pentru sfaturile și sugestiile acordate în timpul elaborării tezei de doctorat.

Soției și copiilor mei le adresez cele mai profunde mulțumiri pentru răbdarea și suportul moral pe care mi l-au acordat în tot acest timp.

Prezenta teză a fost elaborată cu sprijinul financiar al proiectului PN-II-ID-PCE-2011-3-0537.

*Cluj-Napoca
Noiembrie 2014*

Cuvinte cheie: emisii geogene de metan, vulcani noroioși, Platforma Moldovenească, Bazinul Transilvanie

CUPRINS

I. INTRODUCERE	6
II. FUNDAMENTARE TEORETICĂ	8
Originea metanului	8
Bugetul atmosferic al metanului	9
Manifestări de gaze din medii geologice.....	10
Geologia Platformei Moldovenești	11
Geologia zonei de studiu din Bazinul Transilvaniei	11
Zăcăminte de gaze naturale în Platforma Moldovenească	12
Zăcăminte de gaze naturale în Bazinul Transilvaniei	12
III. METODOLOGIA CERCETĂRII	13
Etapă de documentare	13
Manifestări de gaze în Platforma Moldovenească	13
Manifestări de gaze în Bazinul Transilvaniei.....	13
Metoda de investigare a fluxului de gaze	14
Modul de lucru	14
Metoda de interpretare a datelor.....	14
REZULTATE ȘI DISCUȚII	16
Platforma Moldovenească	16
Bazinul Transilvaniei	17
Studii similare internaționale	18
CONCLUZII	19
Bibliografie selectivă.....	20

I. INTRODUCERE

Efectul de seră reprezintă fenomenul prin care atmosfera terestră reține radiațiile solare directe și radiațiile emise de suprafața Pământului, din cauza prezenței unor gaze precum vapori de apă, CO₂ și CH₄. Dintre gazele cu efect de seră, metanul ocupă poziția a treia (după vaporii de apă și CO₂) în accentuarea efectului de seră (IPCC, 2013).

Conform IPCC (2013), după anul 1750 concentrația în atmosferă a CH₄ a avut o creștere accentuată, atingând 1650 ppb la mijlocul anilor 1980 și 1803 ppb în 2011. Între mijlocul anilor 1980 și mijlocul anilor 2000, rata de creștere a concentrației CH₄ în atmosferă a scăzut aproape de zero, iar din 2006 aceasta a început să crească din nou. Nu se poate afirma dacă este vorba de o fluctuație pe termen scurt sau reprezintă un nou regim pentru ciclul metanului în atmosferă. Concentrația CH₄ în atmosferă a început să crească odată cu Era Industrializării, ce marchează o intensificare fără precedent a activităților antropice (creșterea intensivă a animalelor, emisiile din sectorul extracției și arderii combustibililor fosili, mărirea suprafețelor cultivate cu orez etc.), acestea reprezentând 50-65% din totalul surselor de CH₄.

Prezența metanului în atmosferă (provenit atât din surse naturale cât și antropice) alături de celelalte gaze cu efect de seră (oxizi ai azotului, oxizi ai sulfului, clorofluorocarburi) conduce la amplificarea fenomenului de efect de seră cu implicație directă asupra creșterii temperaturii la scară globală.

Una dintre cele mai importante surse naturale de CH₄ este reprezentată de emisiile geogene. Identificarea acestui tip de manifestări de gaze la suprafața solului, care pot fi sub formă de vulcani noroioși, emisii uscate de gaze sau izvoare bogate în metan și cuantificarea acestor emisii pot furniza informații în domeniul geologiei, explorărilor petroliere, precum și în problemele de mediu legate de hazardele geologice și de încălzirea globală (Etiopie et al., 2008).

Vulcanii noroioși sunt structuri geologice rezultate în urma emisiilor de gaze, apă și sedimente la suprafața solului (Dimitrov, 2003). Vulcanii noroioși reprezintă o sursă geologică de metan semnificativă, cu un rol important în bugetul atmosferic al acestui gaz. La scară globală, în funcție de numărul de vulcani noroioși raportați în literatură, au fost făcute diferite estimări ale emisiilor de metan anuale: 10-12 Tg (Dimitrov, 2002), 5-10 Tg (Etiopie and Klusman, 2002), 5 Tg (Dimitrov, 2003), 6-9 Tg (Etiopie and Milkov, 2004) și 10-20 Tg (Etiopie et al., 2011).

O altă formă de manifestare a emisiilor de gaze la suprafața solului este reprezentată de emisiile uscate, ale căror debite sunt condiționate de nivelul pânzei freatice sau de

cantitatea de precipitații. O particularitate a acestor emisii de gaze este aceea că se pot aprinde spontan, de unde vine și denumirea de “Focuri vii”.

Lucrarea de față are ca scop identificarea pe baza informațiilor din literatură a manifestărilor de gaze din Platforma Moldovenească și cuantificarea pentru prima dată a emisiilor de metan și dioxid de carbon și completarea datelor existente cu privire la emisiile de metan și dioxid de carbon din Bazinul Transilvaniei.

Localizarea arealelor cu emisii geogene de gaze din cele două zone a presupus o documentare minuțioasă în literatura de specialitate și stabilirea unei strategii eficiente de verificare în teren a informațiilor obținute. Pe durata a două campanii de cercetare în teren au fost identificate punctele de interes pe baza datelor obținute din literatură, au fost efectuate măsurători ale fluxurilor de gaze și estimări ale emisiilor de metan și dioxid de carbon. S-au înregistrat coordonatele GPS și au fost notate aspecte utile, observate in situ, pentru fiecare punct în parte.

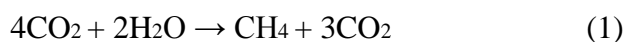
Lucrarea contribuie cu informații noi, utile pentru demararea unor investigații suplimentare în vederea obținerii unor date mai detaliate cu privire la zona de potențial rezervor. Totodată rezultatele obținute contribuie la conturarea bugetului de metan și dioxid de carbon la scară globală.

II. FUNDAMENTARE TEORETICĂ

Originea metanului

Originea metanului format în mediile geologice, denumit metan geogen, poate fi sintetizată în două mari categorii: **biotic**, produs prin descompunerea de către bacterii a materiei organice în absența totală a oxigenului și **abiotic**, produs pe cale anorganică în sisteme vulcanice și geotermale, sau în urma serpentinizării rocilor ultramafice din interiorul crustei terestre (Etiopie et al., 2011c).

În funcție de căile de producere, metanul biotic poate fi **biogen** sau **termogen**. Metanul biogen se formează în urma acțiunii bacteriilor anaerobe prin reducerea sulfaților și reducerea albuminei, celulozei și a acidului lactic din sedimente. Mai poate lua naștere prin reducerea dioxidului de carbon până la metan (1) sau prin reducerea dioxidului de carbon de către hidrogen (2), în prezența microorganismelor.



Temperatura de formare a metanului biogen este situată sub 50°C, iar adâncimea de formare este de la câțiva metri până la zeci de metri (Beca & Prodan, 1984; Judd, 2000).

Lundegard (2005) consideră că metanul biogen se poate genera și prin fermentarea acidului acetic rezultat în urma metabolismului de origine bacteriană la adâncimi mici, în apropierea suprafeței (3):



Metanul termogenic se formează prin descompunerea materiei organice din sedimente sub acțiunea factorilor fizico-chimici (temperatură, presiune, catalizatori), adâncimea de formare fiind de 1–4 km în funcție de gradientul geotermic. Metanul termogen se formează atât în faza de catageneză, la temperaturi de 200°C, cât și în faza de metageneză la temperaturi de peste 250°C. Transformarea materiei organice necesită un timp mai îndelungat, în urma transformărilor chimice rezultând hidrocarburi lichide, solide și gazoase (Judd et al., 2002).

Bugetul atmosferic al metanului

La nivel global au fost efectuate estimări ale emisiilor de metan pentru ultimele trei decade și pentru anul 2011 prin măsurarea fluxului de CH₄ și estimarea emisiilor de CH₄ la sursă și extrapolarea acestora la nivel regional sau național.

Din sursele naturale de metan atmosferic (347 Tg an⁻¹ în perioada 2000-2009), pe primul loc se situează zonele umede, care reprezintă 62,54% din totalul emisiilor de metan, cu o emisie aproximativă de 217 Tg CH₄ an⁻¹. Sursele geologice (inclusiv din oceane) emit anual aproximativ 54 Tg CH₄ an⁻¹ reprezentând 15,56%, urmate de apa dulce (lacuri și râuri) care are o contribuție de 40 Tg CH₄ an⁻¹, reprezentând 11,53%. Animalele sălbatice și termitile au un rol important în emisia de metan, cu o emisie de 15, respectiv 11 Tg CH₄ an⁻¹, reprezentând 4,32%, respectiv 3,17%. În cadrul surselor naturale de metan mai intră hidrații de metan (1,73%), arderea biomasei – focuri spontane din cauze naturale (0,86%) și permafrostul (0,29%).

Din sursele antropogene de metan (331 Tg an⁻¹) pe primul loc se situează producția de energie din combustibili fosili cu emisii de 96 Tg CH₄ an⁻¹, reprezentând 29% din totalul emisiilor de metan. Rumegătoarele reprezintă a doua sursă antropogenă importantă de metan cu emisii de 89 Tg CH₄ an⁻¹ reprezentând 26,89%. Activitățile microbiene din depozitele de deșuri au un aport de 75 Tg CH₄ an⁻¹, reprezentând 22,65%. Dintre sursele antropogene importante de metan mai pot fi amintite: orezăriile (10,87%) și arderea biomasei (10,57%).

Eliminarea metanului din atmosferă are loc, în principal, în urma reacției cu radicalul hidroxil (OH) din troposferă, consumul anual de CH₄ echivalând cu 90% din totalul emisiilor de metan de la suprafață, acest total reprezentând 9% din cantitatea de metan existent în atmosferă (4700-4900 Tg CH₄). Restul de metan este consumat în troposferă în reacție cu clorul din mediul marin sau în stratosferă în reacția cu OH ori în sol prin acțiunea bacteriilor metanotrofe.

Pe baza estimării emisiilor de metan prin extrapolarea fluxului măsurat la suprafața solului și pe baza inventarului surselor, a rezultat o emisie de 678 Tg CH₄ an⁻¹. Modelări matematice au relevat un consum mediu la nivel global de 632 Tg CH₄ an⁻¹, rezultând un plus de CH₄ în atmosferă de 45 Tg CH₄ an⁻¹ pentru perioada 2000-2011. Acest surplus a fost pus pe seama emisiilor antropogene (IPCC, 2013).

IPCC a inclus, începând cu anul 2007, emisiile de CH₄ din surse geogene în bugetul metanului. Emisiile submarine, vulcanii noroioși și macroemisiile din bazinele gazeifere și petrolifere sunt considerate sursele majore de metan geogen, suprafața cu potențial de emisii geogene reprezentând o treime din suprafața terestră.

Extrapolarea emisiilor de CH₄ la nivel global este dificil de realizat din cauza numărului mic de locații identificate și evaluate (Etiope & Klusman, 2002). Estimările conduc la valori cuprinse între 30-70 Tg CH₄ an⁻¹, cu o medie de 50 Tg CH₄ an⁻¹ (IPCC, 2013).

Manifestări de gaze din medii geologice

Gazele generate în urma descompunerii materiei organice din sedimente ajung la suprafața pământului sub formă de manifestări vizibile care modifică compoziția și morfologia solului (macroemisiile) sau sub formă de emisii invizibile (microemisiile). Macroemisiile pot fi clasificate în trei categorii de manifestări de gaze: vulcani noroioși, izvoare cu aport de gaze și emisii uscate. Microemisiile sunt emisii difuze care se găsesc cu precădere în apropierea macroemisiilor (Etiope et al., 2009).

Criteriul pe baza căruia unei manifestări de gaze i se poate atribui denumirea de vulcan noroios este existența celor trei faze: gaz, apă și sedimente. Cea mai simplă definiție a fost formulată de către Judd și Hovland (2007), care definesc vulcanul noroios ca un edificiu ce se impune în topografie din care curge sau erupe un material solid (cel puțin noroi, dar în general și roci solide) și fluide (apă, gaz, petrol).

Deși există o oarecare asemănare între vulcanii magmatici și vulcanii noroioși prin morfologia suprafeței (ex. structura conului) sau prin activitatea asemănătoare (erupții de gaze și materiale solide), cei din urmă au o genază și produse de erupție diferite și o manifestare mai redusă ca amploare.

În funcție de mărime, vulcanii noroioși pot fi structuri complexe cu mai multe cratere, vârfuri și sistem de evacuare complex, sau structuri simple cu un singur canal de evacuare (Judd și Hovland, 2007). Sub aparatul vulcanic noroios se găsesc unul sau mai multe stratesuri (vatra vulcanului) în care s-a acumulat material noroios și care urmează să fie expulzat prin canalul de alimentare.

Vulcanii noroioși emit material provenit din depozitele sedimentare, sub formă de gaze, apă și sedimente solide. Forma și înălțimea vulcanilor noroioși depinde de vâscozitatea, densitatea și mărimea granulelor materialului erupt, volumul acestuia, rata, natura și frecvența emisiilor: lent sau rapid (Ivanov et al., 1996, Judd și Hovland, 2007)

În cazul în care conul vulcanului are un unghi mai mic de 5°, este vorba de vulcani noroioși cu structură aplatizată. În cazul în care craterul este umplut cu nămol, structura formată poartă numele de bazin cu nămol.

Alte tipuri de macroemisii

Tipuri de macroemisii întâlnite, altele decât vulcanii noroioși, sunt (Etiopie et al., 2008):

- *Izvoare de apă* cu barbotări de CH₄. În acest caz emisia abundentă de gaze este însoțită de evacuarea apei. Apa poate proveni de la mare adâncime și interacționează cu gazul în drumul ei ascensional spre suprafață.
- *Emisii uscate*, a căror caracteristică principală este evacuarea unei singure faze, cea gazoasă, prin aflorimente de roci, orizonturi de sol sau prin paturile unor râuri sau lacuri. Gazele care traversează roci sau sol uscat se pot aprinde și pot arde în mod natural pentru mai mult timp (focuri vii).

Microemisii

Microemisiile sunt emisii difuze, lente și continue caracterizate, de regulă, prin fluxuri mici și manifestări pe suprafețe întinse. Microemisiile au fost clasificate în trei grupe, în funcție de factorul de emisie (Etiopie and Klusman, 2010):

- grupa I, pentru care factorul de emisie este $>50 \text{ mg m}^{-2} \text{ zi}^{-1}$;
- grupa II, pentru care factorul de emisie este cuprins în intervalul $5\text{-}50 \text{ mg m}^{-2} \text{ zi}^{-1}$;
- grupa III, pentru care factorul de emisie este cuprins în intervalul $0\text{-}5 \text{ mg m}^{-2} \text{ zi}^{-1}$;

Fluxul de CH₄ în cazul microemisiilor depinde de doi factori: cantitatea și presiunea gazului din rezervor și de permeabilitatea rocilor și a faliilor. În zonele cu activitate seismică sau active din punct de vedere tectonic, factorul de emisie poate să fie mai mare.

Geologia Platformei Moldovenești

Cuvertura depusă peste fundamentul cristalin este alcătuită din depozite sedimentare acumulate în trei mari cicluri aparținând Paleozoicului, Mezozoicului și Neozoicului, având o grosime însumată cuprinsă între 2500 m și 6100 m cu o creștere a grosimii de la est spre vest și de la nord spre sud (Ionesi, 1994). Cele mai vechi roci care afloră sunt cele cretacee.

Geologia zonei de studiu din Bazinul Transilvaniei

Părerile privind începutul formării Bazinului Transilvaniei diferă de la autor la autor. Vancea (1960) consideră Cretacicul superior – începutul Terțiarului ca perioadă de formare a Bazinului Transilvaniei, iar ca finalizare a procesului de scufundare, sfârșitul Pliocenului.

Pe baza datelor acumulate până la momentul respectiv, Ciupagea et al. (1970) aduc o completare și anume că Bazinul Transilvaniei s-a format pe parcursul a cinci cicluri de sedimentare: 1-Cretacic superior, 2-Paleogen, 3-Miocen inferior (Burdigalian-Helvetian), 4-Miocenul mediu (Badenian)-Miocenul superior (Sarmațian) și 5-Pliocen.

Krészsek și Filipescu (2005) consideră că evoluția Bazinului Transilvaniei a avut loc pe parcursul a patru etape: sfârșitul Cretacicului, Paleogen, Miocen inferior și Miocen mediu-superior.

Urmare a evoluției tectonice, în Bazinul Transilvaniei au rezultat trei structuri distincte: domuri circulare sau elipsoidale, cute diapire pe laturile de est și vest și monoclinale în NV, N și S (Săndulescu, 1984).

Zăcămintele de gaze naturale în Platforma Moldovenească

Structurile gazeifere din Platforma Moldovenească se află cantonate, în marea majoritate, în structuri eocene și o mai mică parte în structuri mezozoice (Beca și Prodan, 1983). Prin prospecțiuni geofizice au fost identificate structuri petro-gazeifere de tip monoclinale ca cele de la Frasin, Mălin, Valea Seacă, Roman-Secuieni sau Mărgineni.

Spre deosebire de zonele cutate sau regiunile de domuri, în Platforma Moldovenească acumulările de hidrocarburi sunt în cantități mai mici și prin urmare presiunea exercitată este mică, dând naștere unor manifestări de gaze mai puțin spectaculoase, diferite de vulcanii noroioși tipici (Peahă, 1965).

Zăcămintele de gaze naturale în Bazinul Transilvaniei

Majoritatea zăcămintelor de gaze au fost generate în Miocen (Ciupagea et al., 1970) și sunt de origine biogenă (Popescu, 1995). Alte zăcămintele identificate au fost generate în Cretacic superior-Miocen inferior cum este sistemul petro-gazeifer NV Transilvan (Popescu, 1995).

Rocile generatoare pentru hidrocarburile gazoase din Bazinul Transilvaniei s-au format în Miocenul mijlociu și sunt de tipul șisturilor bituminoase, șisturilor cu radiolari și pachete marnoase.

Valoarea economică a unor zăcămintele a scăzut datorită fenomenului de eroziune: Puini, Strugureni, Sărmășel, Șincai, Zau de Câmpie, Sânger, Vaidei, din cauza complicațiilor de natură tectonică: Daia, Bunești, Cristur, Chedea, Șoimuș, Sângeorgiu de Pădure, Ghinești, Trei Sate, Miercurea Nirajului, Teleac sau din cauza falierii structurilor: Copșa Mică și Noul Săsesc (Paraschiv, 1975; Filipescu și Humă, 1979).

III. METODOLOGIA CERCETĂRII

Etapa de documentare

În literatura de specialitate au fost găsite referiri la 46 de locații în Platforma Moldovenească și 69 locații în Bazinul Transilvaniei în care nu au fost efectuate anterior măsurători de flux de gaze.

Identificarea în teren s-a dovedit dificilă din cauza descrierii aproximative a locațiilor, de mare ajutor s-au dovedit a fi localnicii și ciobanii, prin amabilitatea cărora au fost identificate majoritatea manifestărilor de gaze.

Manifestări de gaze în Platforma Moldovenească

Pe parcursul primei campanii în teren, derulată în Platforma Moldovenească în județele Botoșani, Iași și Vaslui, au fost investigate 46 de locații selectate pe baza datelor din literatură și a informațiilor provenind din diverse surse (mass-media internet, comunicări personale). Dintre acestea, s-au observat manifestări active de gaze în 11 locații și indicații privind existența unor manifestări inactive la momentul cercetării, într-o locație. În 34 de locații nu au putut fi identificate manifestările de gaze căutate.

A fost identificat un vulcan noroios activ care nu este menționat în literatura de specialitate (Mânjești Deal) și un puț forat abandonat cu emisii de gaze în localitatea Hlipiceni.

Literatura de specialitate consemnează existența unor rezervoare de gaze de dimensiuni reduse, fără importanță economică în Platforma Moldovenească (Paraschiv, 1979). Aceste rezervoare, probabil situate la mică adâncime, se pare că au capacitatea de a genera manifestări de gaze la suprafața terenului, care au fost studiate, cel puțin parțial, în prezenta lucrare.

Manifestări de gaze în Bazinul Transilvaniei

În cea de a doua campanie derulată în Bazinul Transilvaniei, au fost investigate 69 de locații selectate pe baza datelor din literatură și a informațiilor provenind din diverse surse (mass-media internet, comunicări personale). Dintre acestea, s-au observat manifestări active de gaze în 13 locații și indicații privind existența unor manifestări inactive la momentul cercetării, în 3 locații. În 53 de locații nu au putut fi identificate manifestările de gaze căutate.

A fost identificat un punct nou, care nu a fost investigat anterior, în localitatea Boarta, reprezentat printr-un puț abandonat din care curge apă cu emisii de gaze.

Un caz aparte îl constituie rezervația geologică de la Boz, jud. Alba, unde anterior au fost făcute măsurători de flux la 4 vulcani noroioși din cei 13 existenți (Spulber, 2010). În 2013 au fost efectuate măsurători la toți vulcanii din rezervație.

Metoda de investigare a fluxului de gaze

Pentru măsurarea fluxului de metan și dioxid de carbon s-a folosit metoda camerei închise, utilizându-se un dispozitiv portabil dezvoltat de către West Systems srl Italia. Dispozitivul este alcătuit dintr-o cameră de acumulare, un detector de metan și unul de dioxid de carbon, un dispozitiv de aerisire a camerei de acumulare, o pompă de aspirație a gazelor din camera de acumulare, filtre. Calcularea fluxului se face cu ajutorul unui calculator portabil prevăzut cu un program dedicat. Recepționarea datelor de la detectori se face printr-o rețea wireless.

Modul de lucru

Camera de acumulare se amplasează pe sol până la limitator și se calculează fluxul de gaze prin măsurarea variației concentrației de gaz într-un interval de timp ales (Etiopie, 2008, Spulber et al., 2010).

Datele înregistrate de către detectori sunt transmise calculatorului care, prin intermediul programului dedicat instalat (FluxManager), înregistrează în timp real curbele fluxurilor și calculează fluxurile de metan și dioxid de carbon. În timpul efectuării măsurătorilor pe ecranul calculatorului este afișată curba fluxului, factorul de calitate a regresiei, panta (ppm/s) și valoarea minimă și maximă a concentrației (ppm).

Pentru obținerea unei evaluări cât mai bune a fluxului se impune alegerea corectă a curbei fluxului, în funcție de durata măsurătorii și coeficientul unghiular. Se recomandă ca timpul de măsurare să fie în intervalul 120÷360 de secunde, iar regresia liniară a curbei fluxului să aibă cel mai bun coeficient unghiular (a).

Metoda de interpretare a datelor

Pentru estimarea emisiilor de metan și dioxid de carbon s-au utilizat două metode: metoda de interpolare 'natural neighbor' și metoda factorului de emisie.

a. Metoda de interpolare 'natural neighbor'

Această metodă asigură cea mai bună interpolare pentru o distribuție spațială neregulată a punctelor de măsurare, fără a aloca fluxuri mari sectoarelor unde nu au fost efectuate măsurători.

b. Metoda factorului de emisie

Această metodă constă în împărțirea suprafeței analizate în arii omogene cu fluxuri apropiate ca ordin de mărime, pentru care se determină un flux mediu, emisia totală obținându-se cu ajutorul formulei (Etiopie et al., 2007):

Metoda factorului de emisie a fost utilizată în cazul unui număr mic de puncte de măsurare în raport cu suprafața analizată sau din cauza accesului dificil sau imposibil în unele părți ale suprafeței investigate (de regulă zona centrală) și pentru care interpolarea fluxurilor măsurate duce la o supraestimare a emisiilor de gaze. Stabilirea ariilor omogene s-a făcut pe baza observațiilor din teren și în funcție de distribuția fluxurilor pe suprafața analizată.

Dificultatea metodei a constat în stabilirea influenței ariilor omogene asupra zonei centrale, mai ales în cazul vulcanilor noroioși cu suprafețe mari și dispunere perimetrală a punctelor de măsurare. Utile pentru această metodă sunt informațiile cu privire la:

- *Structura vulcanului.* Dacă are o structură tip dom este probabil ca în punctul de maxim al înălțimii, fluxurile să atingă valorile cele mai mari, cu descreștere spre margini. În cazul unei structuri plate, este dificil de estimat fluxul din zona centrală și încadrarea în una dintre ariile omogene, însă pot fi de ajutor în acest scop observațiile cu privire la prezența unor ochiuri de apă în care sunt vizibile bolborosiri sau urme recente de scurgeri de nămol.
- *Materialul solid de la suprafață.* Prezența unor fragmente de roci în zonele neinvestigate diferite de mediul înconjurător indică o probabilitate a emisiilor. Estimarea nivelului fluxurilor de gaze și încadrarea în una dintre ariile omogene poate fi ușurată prin compararea acestor zone cu cele în care au fost efectuate măsurători. În cazul în care în zona neinvestigată există noroi lichid sau ochiuri de apă, iar zona investigată (perimetrală) este acoperită cu o crustă de noroi uscat, este posibil ca fluxurile din zona neinvestigată să fie mai mari.
- *Starea crustei.* Dacă zona neinvestigată este acoperită cu o crustă întărită, brăzdată de crăpături, fluxurile difuzează de-a lungul acestora. O estimare apropiată de realitate ar fi încadrarea zonei neinvestigate în aria omogenă definită de fluxul din imediata vecinătate.

În cazul suprafețelor mici de până la 2 m² sau a celor acoperite complet de cruste uscate și brăzdate de crăpături, emisiile au fost estimate prin calcularea unui flux mediu pentru întreaga arie analizată.

În teren pot apărea diferite situații pentru care se pot crea o multitudine de scenarii. O estimare cât mai apropiată de realitate poate fi făcută utilizând cât mai multe informații de la

fața locului și pe baza informațiilor obținute din literatura de specialitate. Estimarea emisiilor de gaze prin diferențierea datelor în grupuri cu fluxuri de același ordin de mărime și calcularea unui flux mediu pentru fiecare arie omogenă în parte este mai apropiată de realitate decât calcularea unui flux mediu atribuit suprafeței analizate considerată omogenă sau prin însumarea fluxurilor măsurate unde aria de distribuție a emisiilor este dată de produsul dintre numărul de puncte de măsurare și suprafața camerei de acumulare.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Investigarea emisiilor de metan și dioxid de carbon din Platforma Moldovenească și din zone neinvestigate din Bazinul Transilvaniei reprezintă partea experimentală a prezentei teze de doctorat.

Platforma Moldovenească

Măsurătorile din Platforma Moldovenească au fost efectuate într-o perioadă secetoasă (iulie 2013), cantitățile de metan estimate fiind în general mici. În total au fost efectuate 93 de măsurători din care 67 (72%) au înregistrat valori ale fluxurilor sub 10 ppm. Valori mai mari ale fluxurilor de CH₄ au fost înregistrate punctual la manifestările de gaze de la Stăniilești (3372 g m⁻² zi⁻¹ în punctul nr.6), Pogănești MV2 (2116 g m⁻² zi⁻¹ în punctul nr.1) și Oțetoaia MV2 (1231 g m⁻² zi⁻¹ în punctul nr.1). Fluxurile de CO₂ măsurate în punctele sursă individuale se situează între 1,45-8489 g m⁻² zi⁻¹. Estimarea totală a emisiilor din surse naturale în Platforma Moldovenească atinge valoarea de 8,99 t/an CH₄ și 55,35 t/an CO₂.

În cazul sondei de la Hlipiceni, măsurătorile de flux au arătat valori de 13x10⁵ g CH₄ zi⁻¹ și 4x10⁴ g CO₂ zi⁻¹, estimările emisiilor ajungând la 11,08 t/an CH₄ și 0,45 t/an CO₂.

Emisiile totale generale în Platforma Moldovenească din surse de emisii investigate pentru prima dată în acest studiu arată valori de 20,07 t/an pentru metan și 55,8 t/an pentru dioxid de carbon.

În Platforma Moldovenească, roca magazin a gazelor este într-o regiune de platformă cu acumulări de gaze mult mai reduse decât în regiunile cutate. Acest lucru explică emanațiile slabe înregistrate. În două locații, Pogănești și Hlipiceni, fluxul de gaze mai ridicat a permis prelevarea de probe de gaze în vederea analizei în laborator. Rezultatele arată că în cazul manifestării de gaze de la Pogănești gazul metan are o origine mixtă, termogenică și microbială, iar la Hlipiceni origine microbială.

Nu au fost publicate pâna în prezent informații cu privire la existența unor zăcăminte de hidrocarburi sau de metan în Platforma Moldovenească care să fie în strânsă legătură cu emisiile de metan din zonele studiate. Excepție face puțul forat de la Hlipiceni, care permite migrarea spre suprafață a gazelor ce trec prin acviferul cantonat la o adâncime de aproximativ 200 m. În acest caz, debitul foarte scăzut de apă indică o pânză de apă freatică care nu se află sub presiunea stratelor acvifere, curgerea fiind cauzată de debitul mare de gaze (în principal metan și dioxid de carbon) care indică existența unei acumulări subterane de gaze. Gazele pot fi aprinse, flacăra ajungând la 25-30 cm înălțime.

Rezultatele obținute nu oferă informații despre mărimea și adâncimea acestora și nu se poate afirma dacă acestea sunt fezabile din punct de vedere economic. Faptul că au fost identificate emisii de metan constituie un punct de plecare pentru demararea unor investigații suplimentare pentru a obține date mai detaliate cu privire la zona de potențial rezervor.

Bazinul Transilvaniei

În Bazinul Transilvaniei au fost efectuate 284 de măsurători din care 190 (~66%) au înregistrat valori ale fluxurilor sub 10 ppm. Valori mai mari ale fluxurilor de CH₄ au fost înregistrate punctual la manifestările de gaze de la Goagiu (2941 g m⁻² zi⁻¹ în punctul nr.1), Blăjnel MV4 (512 g m⁻² zi⁻¹ în punctul nr.4) și Țăpu MV1 (464 g m⁻² zi⁻¹ în punctul nr.2). Fluxurile de CO₂ măsurate în punctele sursă individuale se situează între 2,88-2941 g m⁻² zi⁻¹. Estimarea totală a emisiilor din manifestările de gaze din surse naturale în Bazinul Transilvaniei atinge valoarea de 20,15 t/an CH₄ și 57,08 t/an CO₂.

În cazul sondei de la Boarta (emisii antropice) măsurătorile de flux au arătat valori de 41547 g CH₄ m⁻² zi⁻¹ și 551 g CO₂ m⁻² zi⁻¹, estimările emisiilor ajungând la 1,11 t/an CH₄ și 0,059 t/an CO₂.

Datele obținute în rezervația geologică de la Boz, jud. Alba, reprezintă o completare la măsurătorile efectuate în 2009 de Spulber. Fluxurile de gaze măsurate în 85 de punctele sursă individuale se situează între 0,13-205 g CH₄ m⁻² zi⁻¹ și 8,08-2490 g CO₂ m⁻² zi⁻¹; estimarea totală a emisiilor atinge valoarea de 3,76 t/an CH₄ și 24,19 t/an CO₂ pentru o arie de distribuție a emisilor de 208,89 m². Estimările de CH₄ efectuate de către Spulber au condus la o emisie de metan de 0,20 t/an CH₄ pentru o arie de distribuție a emisilor de 23 m².

Investigarea manifestărilor de gaze de la Băile Homorod din 2014 au relevat o modificare a situației consemnate în 2009 de către Spulber. Manifestările de gaze consemnate în 2009 au devenit inactive și trei noi puncte de emisii au fost identificate. Estimările din 2014 au condus la valori de 0,01 t/an CH₄ și 0,23 t/an CO₂, indicând o reducere a emisiilor de metan și dioxid de carbon față de 2009.

Emisiile totale generale estimate în Bazinul Transilvaniei din surse de emisii investigate pentru prima dată în acest studiu arată valori de 21,26 t/an pentru metan și 57,13 t/an pentru dioxid de carbon.

Studii similare internaționale

În ultimii 50 de ani au fost realizate numeroase studii despre vulcanii noroioși și zonele cu emisii de gaze (ex. Jakubov et al., 1971; Barber et al., 1986; Kopf, 2002), fiind estimat un număr de peste 10.000 de asemenea manifestări de gaze (Clarke and Cleverly, 1991), din care doar un număr mic au fost investigate în mod direct: peste 1150 de manifestări de gaze din 84 de țări.

Măsurători de emisii de metan din surse geogene - macroemisii, au fost măsurate în 5 țări din Europa (printre care și România). Măsurătorile efectuate în Italia au condus la o estimarea emisiilor de 3203 t CH₄ an⁻¹ corespunzând unei suprafețe investigate de 1,53 km². În Grecia, pe o suprafață investigată de 0,04 km², emisiile estimate se situează în jurul valorii de 17,6 t CH₄ an⁻¹. În Scoția, pe cei 0,0025 km² investigați, au fost estimate emisii de 400 t CH₄ an⁻¹. În Elveția, pentru care nu a fost raportată suprafața investigată, emisiile estimate sunt de 71 t CH₄ an⁻¹ (Etiopie, 2008).

În Azerbaidjan, pe cei 5,9 km² investigați, au fost înregistrate fluxuri de 55-560000 mg m⁻² an⁻¹, cu emisii totale de 1392 t CH₄ an⁻¹ și au fost efectuate estimări ale emisiilor pe o suprafață de 2000 km² rezultând emisii de metan de 300.000-900.000 t an⁻¹ (Etiopie, 2008).

Microemisiile (exceptând vulcanii noroioși sau zonele din apropierea macroemisiilor) reprezintă o sursă de metan cu impact în bugetul atmosferic al acestui gaz, estimările indicând un aport de peste 10 Tg an⁻¹ (Etiopie and Klusman, 2010).

Din datele publicate până în prezent, rezultă că România are 2,275 km² investigați, emisiile totale estimate depășind 2100 t CH₄ an⁻¹ (Etiopie, 2009; Spulber, 2010). Contribuțiile privind emisiile din surse geogene din această lucrare aduc informații în premieră despre zonele cu emisii din Platforma Moldovenească și constituie o completare a emisiilor de CH₄ din Bazinul Transilvaniei. Totodată, informațiile publicate în această lucrare despre emisiile de gaze din Platforma Moldovenească constituie date preliminare în cazul efectuării unor prospecțiuni în zonele investigate.

Toate datele obținute în această lucrare vor contribui la conturarea mai exactă a bugetului de CH₄, la scară globală.

CONCLUZII

- Literatura studiată pentru redactarea prezentei teze menționează existența a 46 de locații cu manifestări de gaze în Platforma Moldovenească și 69 în Bazinul Transilvaniei.
- În urma investigațiilor din teren, au fost identificate în Platforma Moldovenească 11 locații cu manifestări de gaze active (vulcani noroioși și zone cu emisii) și indicații privind existența într-o locație a unei manifestări cu emisii, însă care era inactivă la momentul cercetării. Emisiile estimate pe baza rezultatelor obținute din cele 93 de măsurători ale fluxului efectuate în locațiile investigate în Platforma Moldovenească arată valori de 20,07 t/an pentru metan și 55,8 t/an pentru dioxid de carbon.
- În Bazinul Transilvaniei au fost identificate 13 locații cu manifestări de gaze active (vulcani noroioși și zone cu emisii) și indicații privind existența unor manifestări inactice la momentul cercetării în 3 locații. Emisiile estimate pe baza rezultatelor obținute din cele 284 de măsurători ale fluxului efectuate în locațiile investigate în Bazinul Transilvaniei arată valori de 21,26 t/an pentru metan și 57,13 t/an pentru dioxid de carbon.
- În prezent nu au fost găsite informații cu privire la existența unor zăcăminte sau rezervoare de gaz metan sau cu privire la demararea unor prospecțiuni în zonele investigate din Platforma Moldovenească.
- Manifestările de gaze investigate în Platforma Moldovenească constituie dovezi de suprafață a unor ocurențe de gaze naturale, fără a oferi informații despre mărimea și adâncimea acestora. În această fază a investigațiilor nu se poate afirma dacă acumulările de gaze naturale identificate sunt fezabile din punct de vedere economic. Importanța acestor investigații constă în faptul că pot constitui un punct de plecare pentru demararea unor investigații suplimentare pentru a obține date mai detaliate cu privire la zona de potențial rezervor.
- În Bazinul Transilvaniei investigațiile efectuate reprezintă o completare a datelor existente cu privire la emisiile de metan și dioxid de carbon obținute de Baciu (2007) și Spulber (2010).
- Această lucrare a investigat pentru prima dată emisiile de metan și dioxid de carbon în Platforma Moldovenească și în zone cu emisii neinvestigate din Bazinul Transilvaniei, contribuind la completarea datelor publicate până în prezent privind emisiile din România și la completarea bazei de date la scară globală.

Bibliografie selectivă

- Abrams M.A., 2005, *Significance of hydrocarbon seepage relative to petroleum generation and entrapment*. Marine Petroleum Geology, v. 22, p. 457-477.
- Baciu C., Caracausi A., Etiope G. and Italiano F., 2007, *Mud volcanoes and methane seeps in Romania: main features and gas flux*. Annals of Geophysics, 50 (4).
- Baciu C., Etiope G., Cuna S., Spulber L., 2008, *Methane seepage in an urban development area (Bacau, Romania): origin, extent, and hazard*. Geofluids (8), p. 311-320.
- Beca C., Prodan D., 1983, *Geologia zăcămintelor de hidrocarburi*. Editura Didactică și Pedagogică, București, 271 pp.
- Deville E., Guerlais S., 2009, *Cyclic activity of mud volcanoes: Evidences from Trinidad (SE Caribbean)*, Marine and Petroleum Geology nr. 26, p. 1681–1691.
- Dimitrov L.I., 2002, *Mud volcanoes—the most important pathway for degassing deeply buried sediments*. Earth Sci Rev 59:49–76.
- Enculescu P., 1911, *Cîteva gloduri (ochiuri) din Podișul Moldovei*. Dări de seamă Inst.geol. Rom., vol.II.
- Etiope, G. and Klusman, R. W., 2002. *Geologic emissions of methane to the atmosphere*. Chemosphere, 49, 777–789.
- Etiope G., Milkov A.V., 2004. *A new estimate of global methane flux from onshore and shallow submarine Mud volcanoes to the atmosphere*. Environmental Geology, 46, 997–1002.
- 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., 2008, *Natural emissions of methane from geological seepage in Europe*, Atmospheric Environment, 43, 1430-1443.
- Etiope G., 2008, *Technical specifications of closed chamber system for measurements of methane flux from soil*, Technical report for West Systems srl.
- Etiope G., Feyzullayev A., Baciu C., 2008, *Terrestrial methane seeps and mud volcanoes: A global perspective of gas origin*, Marine and Petroleum Geology, 26/3: 333-344.
- Etiope, G. and Klusman, R. W., 2010, *Microseepage in drylands: Flux and implications in the global atmospheric*. Global and Planetary Change 72 (2010) 265–274
- Falk I., 2003, *Stratigrafia Depresiunii Transilvaniei cunoscută prin intermediul forajelor executate până în prezent*. Referat de doctorat, Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca, 29, 7 appendices pp., (in Romanian).
- Filipescu S., 1996, *Stratigraphy of the Neogene from the western border of the Transylvanian Basin*. Studia Univ. Babeș-Bolyai, Geol.-Geogr., XLI, 2, Cluj-Napoca, p. 3–79
- Florea M., 1985, *Observații cu privire asupra unor vulcani noroioși de pe teritoriul României*. Ocrotirea naturii și a mediului înconjurător, Natura, Tera, 3, p.45-45.
- Frunzeti N., Baciu C. Etiope G., Pfanzen 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, August 2012, Vol. 7, No. 3, p. 159 – 166.
- Hovland M., Curzi P. V., 1989, *Gas seepage and assumed mud diapirism in the Italian central Adriatic Sea*, Marine and Petroleum Geology, vol. 6, iss. 2, p. 161–169.
- Ionesi L., 1994. *Geologia unităților de platformă și a orogenului Nord-Dobrogean*. Editura Tehnică București
- IPCC, 2013, *Climate Change 2013: The Physical Science Basis, of Working Group I Contribution to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Stocker, T.F., D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S.K. Allen, J. Boschung, A.

- Nauels, Y. Xia, V. Bex and P.M. Midgley (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 1535 pp.
- Judd A., Hovland M., 2007, *Seabed Fluid Flow, The Impact on Geology, Biology and the Marine Environment*, Cambridge University Press, 475 p.
- Kopf A., Ben Clennell M., Kevin M. Brown, 2005, *Physical Properties of Muds Extruded from Mud Volcanoes: Implications for Episodicity of Eruptions and Relationship to Seismicity*, in Martinelli, G., Panahi, B. (redactori) *Mud Volcanoes, Geodynamics and Seismicity*, NATO Earth Env. Sci. Ser., Vol. 51, p. 263–283.
- Krészsek Cs., Bally W.A., 2006, *The Transylvanian Basin (Romania) and its relation to the Carpathian fold and thrust belt: Insights in the gravitational salt tectonics*. *Marine and Petroleum Geology*, v.23/4, p. 405-442
- Lazăr A.L., Baciuc C., Roba C., Dicu T., Pop I.C., Rogozan C., Dobrotă C., 2013, *Impact of the past mining activity in Rosia Montana (Romania) on soil and vegetation*, *Environ Earth Sci*, DOI 10.1007/s12665-014-3361-z.
- Macarovic N., 1945. *Unele indicațiuni de prezența gazurilor naturale în Podișul Moldovei*. Rev. șt. "V. Adamachi". vol. XXXI. nr. 3.
- Mazzini A., 2009, *Mud volcanism: Processes and implications*, *Marine and Petroleum Geology*, 26 (2009) 1677–1680.
- Morariu, D.C., 1998. *Subtle traps in the petroleum hydrocarbon systems of Romania*. Ph.D. thesis, Bucharest University, Romania, 156 pp.
- Mutihac V., Stratulat M.L., Fechet R.M., 2004, *Geologia Romaniei*. Editura Didactică și Pedagogică, București
- Panahi B., 2005, *Mud Volcanism, Geodynamics and Seismicity of Azerbaijan and the Caspian Sea Region*, NATO Sci. Ser., Vol. 51, p. 89–104.
- Paraschiv D., 1975, *Geologia zăcămintelor de hidrocarburi din România*. Institutul de Geologie și Geofizică, Stud. Teh. Econ., Seria A, v. 10, 363 p.
- Paraschiv D., Paraschiv C., 1978, *Zona șisturilor verzi și relațiile cu celelalte unități ale vorlandului Carpaților Orientali*. Stud. Cerc. Geol. 23/1.
- Paraschiv D., 1979, *Romanian Oil and Gas Fields, vol. 13*. Institutul de Geologie și Geofizică Stud. Teh. Econ. Seria A, Bucharest, 382 pp.
- Păucă M., 1969, *Vulcanii noroioși din Transilvania*. Ministerul Minelor, Bul. Geol. 4, p. 38-40.
- Peahă M., 1965. *The Mud volcanoes from Romania*. St. Cerc. Geol., GFeofis., Geogr., 12(2), 193-206 (in Romania).
- Popița G.E., Frunzeti N., Ionescu A., Lazar A.L., Baciuc C., Popovici A., Pop I.C, Faur V.C., Proorocu M., 2012, *Evaluation of carbon dioxide and methane emissions from Cluj-Napoca municipal landfill*, *International Journal of Environmental Pollution*, în curs de publicare.
- Șencu V., 1985, *Vulcanii noroioși de la Berca*. Edit. Sport-Turism, București, 21 pp.
- Sevastos E., 1914, *Descrierea geologică a împrejurimilor orașului Iași*. An. Inst. Geol. Rom., vol. V.
- Spulber L., Etiope G., Baciuc C., Maloș C., Vlad Ș. N., 2010, *Methane emission from natural gas seeps and mud volcanoes in Transilvania (Romania)*. *Geofluids* 10, p.463-475.
- Vancea A., 1929, *Observațiuni geologice în regiune de SW a Câmpiei Ardelene – Cu o privire generală asupra geologiei Basinelui Transilvaniei și cu descrierea specială a domului de gaz natural dela Zaul de Câmpie (Moinești)*. Teză de doctorat, Mediaș (in Romanian).
- *** *Handbook: Portable diffuse flux meter with LI-COR CO2 detector*, West Systems Release 8,2, September 2012.