



Universitatea Babeș-Bolyai Cluj-Napoca
Facultatea de Știința și Ingineria Mediului
Școala Doctorală de Știința Mediului



**EMISII GEOGENE DE METAN ÎN ARII PETROLIFERE ȘI
GEOTERMALE ÎN ROMÂNIA: ORIGINE ȘI EMISII ÎN ATMOSFERA
-Rezumat-**

Conducător de doctorat:
prof. dr. Călin Baci

Doctorand:
Artur Ionescu

CLUJ-NAPOCA 2015

CUPRINS

1.	ÎNTRUDUCERE ȘI OBIECTIVE	1
2.	PARTE TEORETICĂ	3
2.1.	Notiunea de "seepage"	3
2.2.	Originea gazelor	6
2.3.	"State of the art" în România și pe glob	11
2.4.	Scurt istoric a cercetărilor emisiilor naturale de gaze în România ..	12
3.	PARTE EXPERIMENTALĂ	14
3.1.	Creare bazei de date HYSED-RO	15
3.2.	Cadrul geologic și ariile investigate	17
3.2.1.	Cadrul geologic general	17
3.2.2.	Ariile investigate	20
3.2.2.1.	Bazinul Transilvaniei	21
3.2.2.1.1.	Emisiile de la Tăuni	23
3.2.2.1.2.	Vulcanii noroiși din Transilvania	25
3.2.2.1.3.	Posibile vulcani noroiși inactive de la Sic	27
3.2.2.1.4.	Izvoarele investigate din Bazinul Transilvaniei.....	28
3.2.2.2.	Arii investigate din Orogeneza Carpatică	29
3.2.2.2.1.	Focurile vii din flișul Carpatic	32
3.2.2.2.2.	Apele minerale de la Slănic-Moldova	33
3.2.2.2.3.	Arii granitică de la Hercualne.....	34
3.2.2.2.4.	Apele geotermale de la Călimănești-Căciulata	36
3.2.2.2.5.	Apele minerale de la Olănești.....	37
3.2.2.2.6.	Focurile vii din Avânfosa Carpatică.....	37
3.2.2.2.7.	Vulcanii noroiși din Avânfosa Carpatică	38
3.2.2.2.8.	Izvoare invetigate din Avânfosa Carpatică.....	39
3.2.2.3.	Siturile din Platforma Moldovei.....	40

3.2.2.4.	Siturile din partea estică a Bazinului Panonic	42
3.3.	Metodologie.....	44
3.3.1.	Măsurare și estimarea fluxului	44
3.3.1.1.	Măsurători directe.....	44
3.3.1.2.	Măsurători indirecte	46
3.3.2.	Colectarea probelor de gaz și de apă.....	49
3.3.3.	Analizele moleculare și izotopice	49
3.3.4.	Extracția și determinare gazelor dizolvate	51
3.3.5.	Corecțiile pentru analizele moleculare și izotopice	55
3.3.6.	Măsurare radionuclizilor din apă.....	55
3.4.	Rezultate	58
3.4.1.	Baza de date.....	59
3.4.2.	Distribuția și cartarea emisiilor de suprafață.....	61
3.4.2.1.	Bazinul Transilvaniei	62
3.4.2.2.	Orogeneza Carpatică	62
3.4.2.3.	Platforma Moldovei și cea Scitică	63
3.4.3.	Analiza spațială a distribuției emisiilor	69
3.4.3.1.	Analiza Fry.....	69
3.4.3.1.1.	Bazinul Transilvaniei	71
3.4.3.1.2.	Orogeneza Carpatică	72
3.4.3.1.3.	Platforma Moldovei și cea Scitică	74
3.4.3.2.	Metoda ”distance distribution”	76
3.4.3.2.1.	Bazinul Transilvaniei.....	78
3.4.3.2.2.	Avanfosa Carpatică și Flișul Paleogen	79
3.4.3.2.3.	Herculane.....	81

3.4.3.3.	Metoda "weight of evidence"	83
3.4.3.3.1.	Bazinul Transilvaniei	85
3.4.3.3.2.	Avanfosa Carpatică	87
3.4.3.3.3.	Alte arii investigate	89
3.4.3.4.	Metoda "frequency ratio"	95
3.4.4.	Fluxul de gaze	99
3.4.5.	Originea hidrocarburilor din emisiile de suprafață	111
3.4.5.1.	Maturitatea și tipul de kerogen	117
3.4.5.2.	Procese post-genetice	121
3.4.5.2.1.	Fraționarea moleculară	122
3.4.5.2.2.	Biodegradarea și metanogeneza secundară	123
3.4.5.3.	Prezența heliului și a azotului	125
3.4.5.4.	Distribuția rapoartelor izotopice din gazele libere	127
3.4.6.	Metanul și alte hidrocarburi ușoare dizolvate în apă	129
3.4.6.1.	Compoziția izotopică a gazelor dizolvate	135
3.4.6.2.	Originea gazelor dizolvate	137
3.4.6.3.	Relația între C_{CH_4} and $\delta^{13}C-CH_4$ în probele de apă	141
3.4.7.	Emisiile de suprafață vs. rezervoarele de hidrocarburi	143
3.4.8.	Măsurătorile radiometrice a apelor	147
4.	CONCLIZII	153
	BIBLIOGRAFIE	160

CUVINTE CHEIE

- emisii de suprafată
- analiză spațială
- flux
- compoziție moleculară
- compoziție izotopică
- alterare post-genetică
- roca sursă
- rezervor de hidrocarburi
- radioactivitate
- Petroleum Seepage System

REZUMAT

Teza de doctorat intitulată „Metan geogenic din arii petrolifere și geotermale: origine și emisii în atmosferă” a avut 6 obiective.

Primul obiectiv a fost de-a evalua distribuția geografică și de a cartografia emisiile principale de gaze cu SIG. Acest obiectiv a fost realizat printr-o cercetare amănunțită a bibliografiei care se ocupa cu emisiile de gaze, dar și prin investigații de teren. În total au fost investigate în teren 141 de locații. Rezultatul primului obiectiv este baza de date HYSED-RO, care este prima bază de date modernă pentru emisiile de gaze naturale în România. Din HYSED-RO (609 de intrări), majoritatea sunt vulcani norioși (51%), urmând de izvoare cu conținut de gaze naturale (21%), izvoare de petrol (11%), emisii uscate de gaze (10%), emisii solide (4%) și restul de 4% conțin emisiile neclasificate. Baza de date se poate vizualiza pe următorul site: www.hydrocarbonseepage.blogspot.ro. În viitor pentru o completare mai precisă a bazei de date, ar trebui evaluate locațiile nesigure, pentru a vedea dacă pot fi considerate ”seep”-uri.

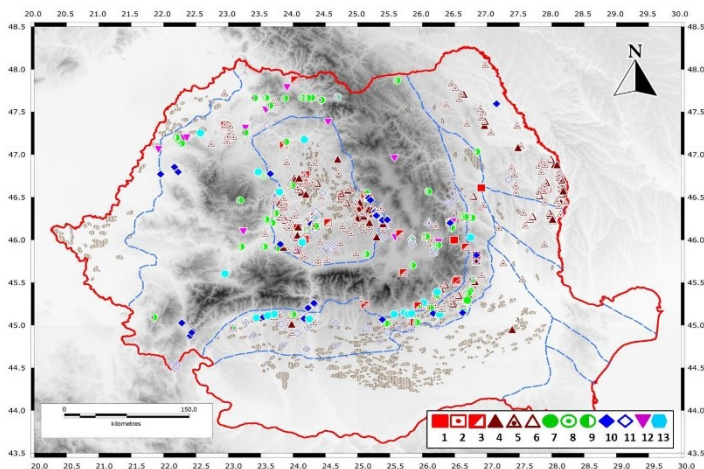


Figura 1 Hartă reprezentând diferitele tipuri de emisii pe teritoriul României: 1 – emisie uscată activă, 2 – emisie uscată inactivă, 3 – emisie uscată incertă, 4 – vulcan noroiuos activ, 5 – vulcan noroiuos incert, 6 – vulcan noroiuos inactiv, 7 – izvor de petrol activ, 8 – izvor de petrol inactiv, 9 – izvor de petrol incert, 10 – izvor cu conținut de gaze naturale activ, 11 – izvor cu conținut de gaze naturale incert, 12 – emisie solidă, 13 – emisie neclasificată

Al doilea obiectiv a fost de-a evalua eventuale relații între emisiile de gaze cu caracteristici geologice (fali, litologie etc.). Acest obiectiv a fost realizat cu ajutorul a patru metode de analiză spațială: analiza Fry, analiza numită ”distance distribution” (DDM), analiza ”weight-of-evidence” (WOE) și analiza ”frequency ration”. Pe baza celor 4 metode de analiză se poate observa, că pe o scară locală apariția emisiilor de gaze sunt controlate de falii (<1 km), iar pe o scară mai mare sunt controlate mai ales de anticlinale. Pentru a verifica mai amănunțit, apariția emisiilor, în viitor s-ar putea folosi hărți mai detaliate (litologie, tectonică, profiluri vertical etc.).

Tabelul 1 Rezultatele analizei DDM

Area	Type	d	DM	DN	DM/DN
Transilvania	anticlinal	1.5	0.8	0.31	2.58
	sinclinal	6	0.78	0.65	1.20
	falie	0.5	0.15	0.15	1.00
Avanfosa	anticlinal	1	0.95	0.37	2.57
	falie	7.4	1	0.94	1.06
	falie inversa	1.2	0.9	0.66	1.36
Herculane	falie inversa și normala	0.4	1	0.3	3.33

d – distanta optimă; DM – probabilitatea distanței emisiilor, DN – probabilitatea distanței punctelor aleatorii;

DM:DN – raportul între probabilitatea emisiilor vs punctelor aleatorii

Al treilea obiectiv a fost de-a evalua emisiia geologică de metan, și gazele asociate (etan, propan) din ariile petrolifere și din câteva arii geotermale din România. Măsurătorile de flux au fost efectuate în 39 de locații. Pentru evaluarea emisiilor din România s-au luat în considerare și 67 de măsurători de flux din literatura de specialitate. Pe baza estimărilor, în România, emisiia totală de metan este de 2.6 Gg / an. Această valoare poate fi comparată cu emisiile antropice (arderea terenurilor agricole, procese industriale). Pentru o mai bună estimare ar trebui în viitor să se remăsoare zonele investigate, dar și evaluarea zonelor cu emisii incerte.

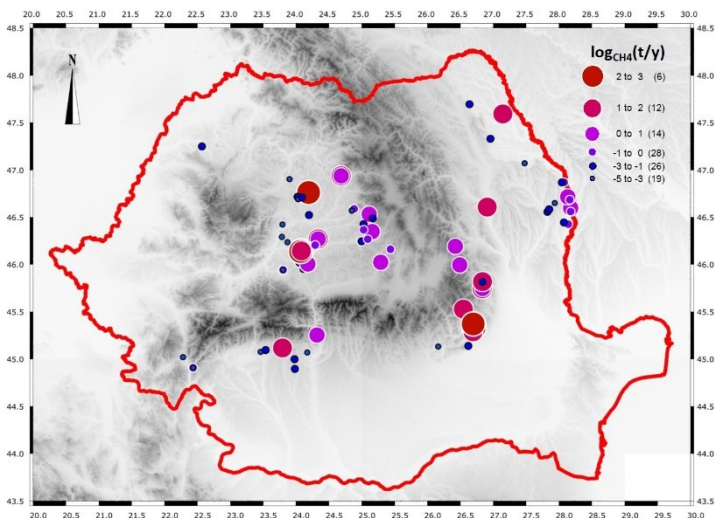


Figure 2 Harta emisiilor de metan în România. Valorile în legendă sunt exprimate în tone/an pe o scară logaritmică, valorile din paranteze reprezintă numărul de emisii din acea categorie.

Al patrulea obiectiv în teză a fost de-a evalua originea și alterarea post-genetică a gazelor. În total s-au colectat 12 probe de gaz și 96 de probe de apă, pentru analize moleculare și izotopice. Pentru evaluarea originii gazelor pentru tot teritoriul României s-au folosit și 25 de măsurători moleculare și izotopice din probe de gaz și 28 din probe de apă (28 moleculare și 19 izotopice). Pe baza analizelor moleculare și izotopice putem spune că gazell din Transilvania sunt preponderent de origine microbială; metanul termogenic se poate găsi mai ales în partea de est a Bazinului Transilvaniei aproape de zona vulcanică neogenică. Gazele din Orogeneza Carpatică sunt preponderent de origine termogenică. Măsurând $\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$ indică că focurile vii

de la Andreiașu, Răiuți și Lepșa sunt biodegradate, probabil fiind vorba de rezervoare de mica adâncime.

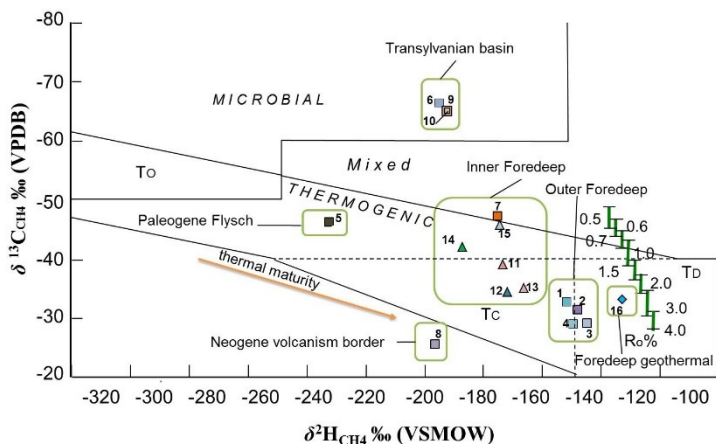


Figure 3 Compoziția izotopică a metanului din emanațiile de gaze din România. R_o : reflectanță de vitrinit. Relația dintre reflectanța de vitrinit și metan $\delta^{13}\text{C}$ sunt modificate după Jenden et al. 1993. "Focuri vii": 1 – Andreiașu EF ("eternal flame") 2012; 2 – Andreiașu EF 2007; 3 – Răiuți; 4 – Lopătari; 5 – Lepșa; 6 – Sârmașel; Emisii uscate de gaze: 7 – Bacău-Gherățești; 8 – Praid; 9 – Deleni 1; 10 – Deleni 2; Vulcani noroioși: 11 – Andreiașu MV ("mud volcano"); 12 – Beciu; 13 – Pâclele Mari; 14 – Pâclele Mici; 15 – Fierbători; 16 – Păușa duplicat.

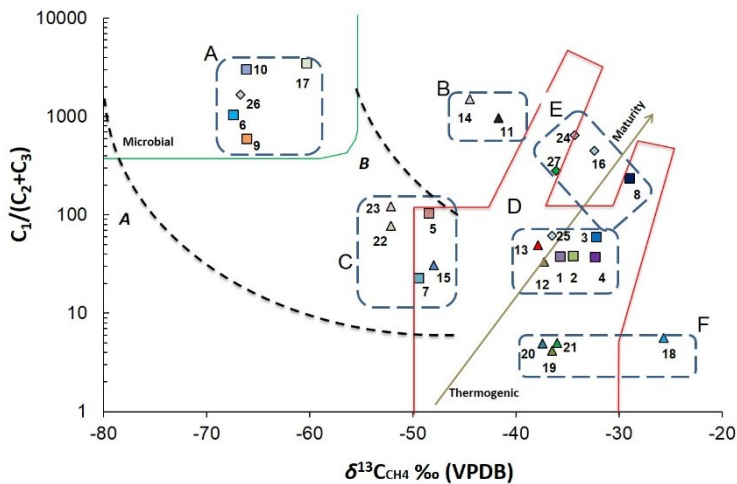


Figure 4 Diagrama de interpretare "Bernard", modificată după Bernard et al. 1978. Liniile A și B sunt liniile de amestecare calculate de către Whiticar 1999, pentru posibili membrii de capăt, pentru gaz microbial și termogenic. Numerele sunt identice cu figura 89. Emisia uscată de gaze Tăuni - 17; Vulcani noroioși: Homorod 3 – 18, Homorod 4 Iulie 2009 – 19, Homorod 4 August 2009 – 20, Homorod 4 Septembrie 2009 – 21, Alimpești – 22, Pogănești – 23, Izvoare cu conținut de gaze naturale: Săcelu-Gorj – 24, Păușa – 25, Hlipiceni – 26. Scorillo – 27.

Pentru prima dată și rocile sursă sunt propuse pentru gazele din emisiile naturale, pe baza analizelor izotopice. Au fost folosite două modele: modelul Berner și Faber și modelul GOR. Pe baza celor două modele, Lopătari și Răiuți au originea din kerogen de tip III, cu o maturitate între 1.0 și 1.6 %Ro for $\delta^{13}C_{ker}$ -26 to -28‰. Originea gazului din Andriașu este mai nesigură, probabil este un amestec între kerogen de tip II și III de maturitate ridicată. Lepșa este de tip II, cu maturitate

scăzută, probabil fiind amestecat cu gaz microbial. La prima vedere Păușa este asemănător cu Andreiașu din punct de vedere a compoziției izotopice.

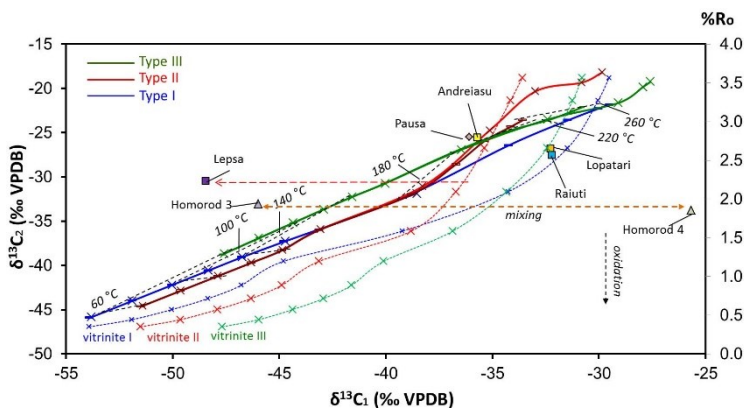


Figure 5 Modelul GOR pentru kerogen marin (tip I și II) și terestru (tip III), folosind programul GeoIsochem Corp. GOR software 1.94; rată de încălzire de 5°C per milion de an (Tang et al. 2000, Etiope et al. 2013). Rata izotopică folosită este de carbon-13 din metan respective etan. Săgeata orizontală indică biodegradarea gazelor din Lepșa, presupunând că gazele provin din kerogen marin. Săgeata dublă portocalie indică amestecarea între cele două surse a gazelor din Homorod.

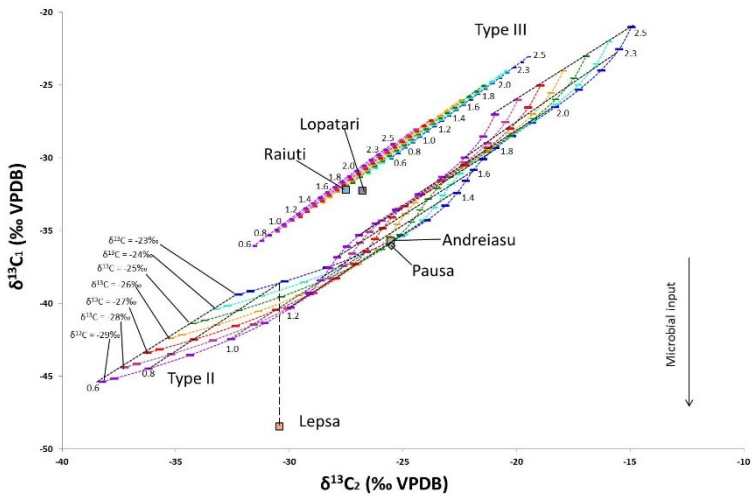


Figure 6 Diagramă de maturitate utilizând carbon-13 din etan respective metan după modelul lui Berner și Farber 1996. Pentru calcule s-a folosit o rată izotopică a carbonului-13 între -23 to -29 ‰, pentru kerogen de tip II și III.

Din cele 96 de probe de apă, 3.6% din probe au valori peste 10000 de $\mu\text{g/L}$ de metan, iar pe baza concentrației de metan aceste izvoare pot fii considerate emisii de gaze. Celelalte izvoarele au cantități foarte mici de CH_4 , și nu pot fii considerate emisii de gaze (baza de date HYSED-RO va fi revizuită pe baza acestor observații).

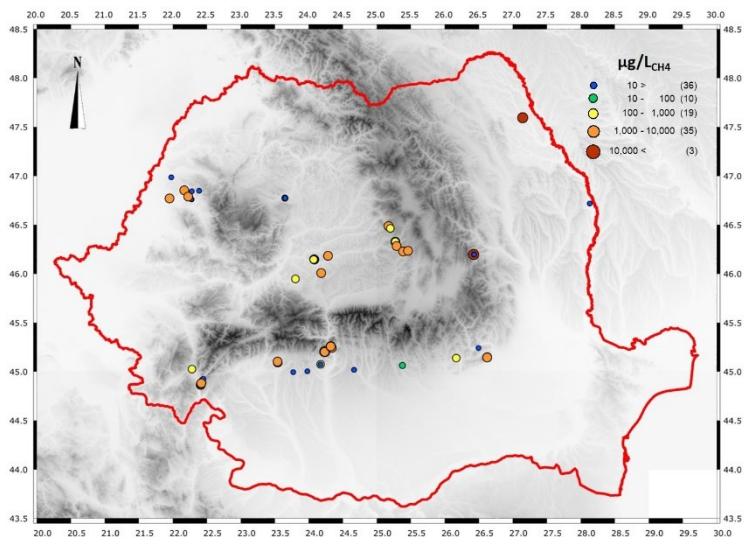


Figure 7 Hartă arătând magnitudinea concentrației de metan dizolvat în apă, din izvoarele investigate de pe teritoriul României. Valorile din legendă sunt în $\mu\text{g CH}_4 / \text{L}$ pe scară logaritmică, iar în paranteză, valorile reprezintă numărul de izvoare din categoria respectivă.

Originea metanului din izvoare seamănă cu zonarea (microbial, termogenic) a emisiilor de gaze uscate și vulcani noroioși. Gazele din Herculane au nevoie de o investigație mai detaliată din punct de vedere geochemic, pentru a înțelege originea gazelor natural, dar și a heliului.

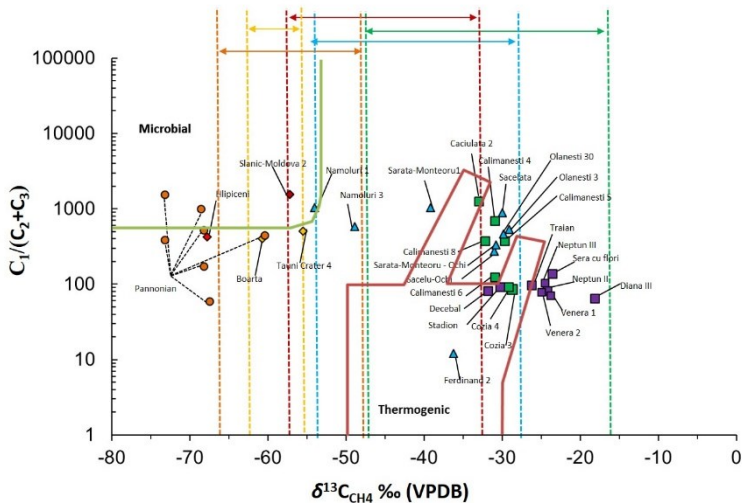


Figure 8 Diagrama Bernard pentru probele de apă. Liniile punctate reprezintă rata izotopică a carbonului-13 din metan: verde – Căciulata-Călimănești, albastru – Avanșosa carpatică, roșu – Slănic-Moldova, galben Transilvania, potocaliu – bazinul Panonian (Rowland et al. 2011)

O observație interesantă este că gazele din Transilvania (Sărmășel, Deleni, Tăuni) au cantități măsurabile de C_{2+} , ceace înseamnă că gazele nu sunt în totalitate microbiale, cum se crede în general. Prezența unui sistem termogenic (mai adânc) a fost formulat de către Popescu în 1995, dar nu a fost niciodată demonstrat. Au fost găsite în literatura veche și descrieri despre izvoare de petrol. Prezența unui sistem termogenic în rocile adânci ar deschide noi prospecțiuni energetice pentru Transilvania. Acest aspect ar merita studiat mai în detaliu.

Pentru gazele din România, comparația izotopică a hidrocarburilor cu cel al kerogenului din roca sursă, ne-ar aduce cu un pas mai în față de a găsi rocile sursă din care s-au format gazele.

Această teza conține cel mai mare set de date izotopice din metan, publicat vreodată pentru România: 123 de date izotopice din care 74% sunt rezultatul părții experimentale a tezei.

Al cincilea obiectiv al tezei a fost de-a investiga relația între emisiile de suprafață și rezervoarele de hidrocarburi. Obiectivul a fost realizat prin compararea datelor asupra compoziției gazelor din rezervoare cu cel a emisiilor de suprafață (deasupra rezervoarelor).

Comparația, rezervor vs emisie de suprafață, sugerează că emisiile de suprafață sunt conectate la rezervoarele din subsol, gazele vin direct din rezervoare; așa că emisiile de suprafață pot fi folosite pentru a evalua originea și calitatea gazelor din rezervor. Asociația între emisii-rezervorare a fost determinat pentru 9 situri (Andreiașu, Bacău, Deleni, Praid, Sărmășel, Berca, Herculane, Slănic-Moldova și Govora). Rezultatele arată că emisiile de gaze uscate sunt cele mai puțin fracționate molecular (emisiile au aceeași compoziție de C_1 - C_2 - C_3 ca și rezervoarele).

Am observat și că fracționarea moleculară (pierderea de C_2 și C_3 prin migrarea gazelor) este invers proporțională cu fluxul de gaze. Comparația de emisie vs rezervor este bună și pentru a afla rezervorul care alimentează emisia de suprafață. Emisiile cu flux mare sunt cele mai bune indicatoare pentru a afla compoziția moleculară a rezervoarelor (de exemplu Sărmășel și Praid).

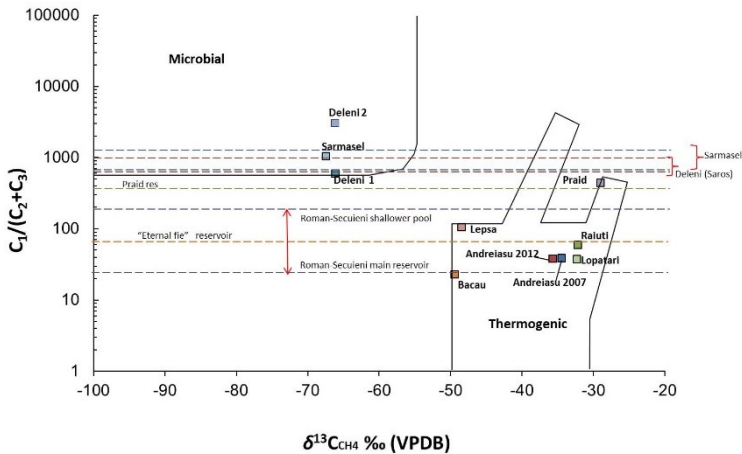


Figure 9 Diagramă Bernard pentru emisiile uscate de gaze vs. rezervoare. Liniile orizontale reprezintă compoziția moleculară a rezervoarelor, deoarece rata izotopică de carbon-13 din rezervoare lipsește pentru România. Adâncimea rezervoarelor folosite: Sârmașel: -200 până la -1440 m; Deleni (Șaroș): -160 până la -2125 m; Praid -2576 m; Romani-Secuieni - 310 până la -2179 m; rezervorul "Focurile Vii": -3484 până la -3496 m. Date din Filipescu și Huma 1979.

În viitor investigațiile ar presupune analiza izotopică a gazelor din forajale din apropierea emisiilor naturale și compararea acestora cu datele izotopice a emisiilor naturale.

Ultimul obiectiv al tezei era de a verifica eventuala corelație între radioactivitate și gaze (se știe că hidrocarburile sunt mai radioactive decât rocile înconjurătoare sau alte fluide subterane). Pentru acest obiectiv s-a măsurat activitatea radonului și radiului din 98 de probe de apă, din diferite arii geologice în România. Măsurătorile arată că nu există nici o corelație între activitatea radionuclizilor și

concentația de gaze. Cele mai mari valori de radon (de ordinul sutelor de Bq/L) a fost găsit la apele geotermale din Herculane, unde radioactivitatea se datorează rocilor vulcanice bogate în uraniu. În viitor continuarea studiului s-ar axa pe relația între petrol și radioactivitate.

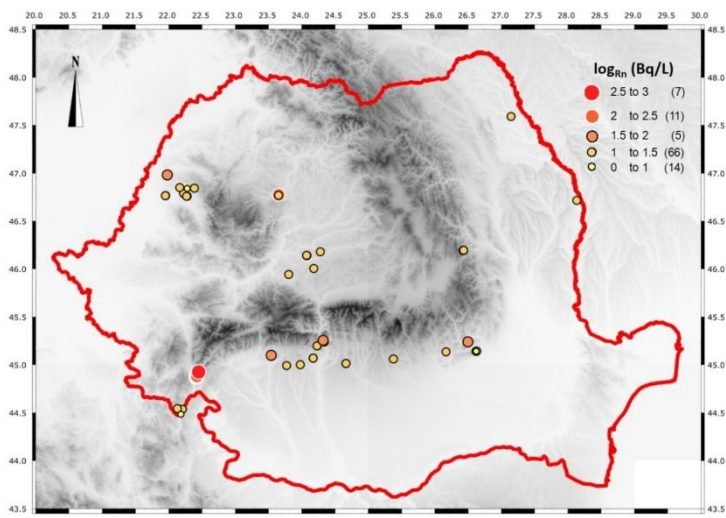
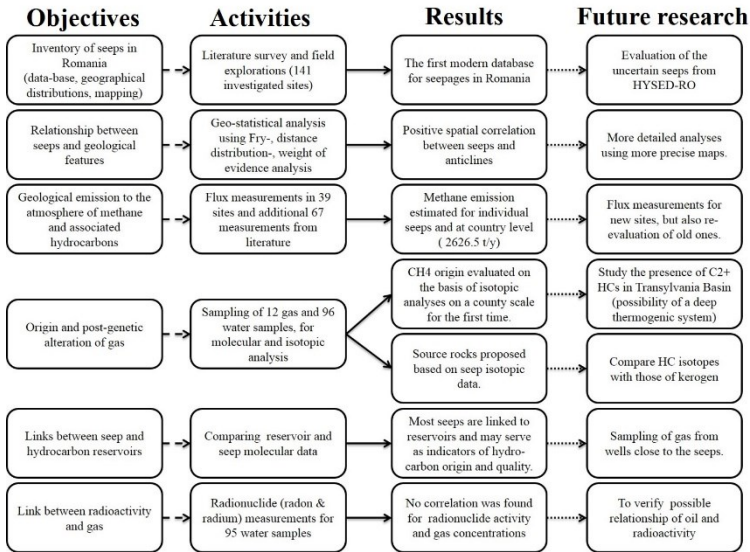


Figure 10 Hartă reprezentând activitate radonului în diferite arii din România. Valorile din legendă sunt în Bq / L pe scară logaritmică, iar în paranteză valorile reprezintă numărul de izvoare din categoria respectivă.

Următoarea figură însumează oboectivele, activitățile, rezultatele obținute dar și sugestiile pentru studii viitoare.



Se poate trage o concluzie generală pentru emisia și originea gazelor naturale din România.

Adăugând toate datele izotopice de carbon-13, într-o hartă se poate observa ca $\delta^{13}\text{C}$ se îmbogățește de la Bazinul Transilvaniei către zona vulcanică neogenică; de la Flișul Paleogen către Avânfosa interioară; în zona Bihorului de la est spre vest (cu creșterea fluxului geotermic); iar de la Avânfosă spre ariile geotermale, Căciulata-Călimănești și Săcelu-Gorj. Iar de la Avânfosă spre Platforma Moldovei și cea Scitică $\delta^{13}\text{C}$ descrește.

Rata izotopică pentru deuteriu crește de la Avanfosă spre ariile geotermale, iar de la Flișul Paleogen crește spre Avanfosa interioară, de unde spre Avanfosa exterioră descrește. În Bazinul Transilavniei deuteriul are valori stabile.

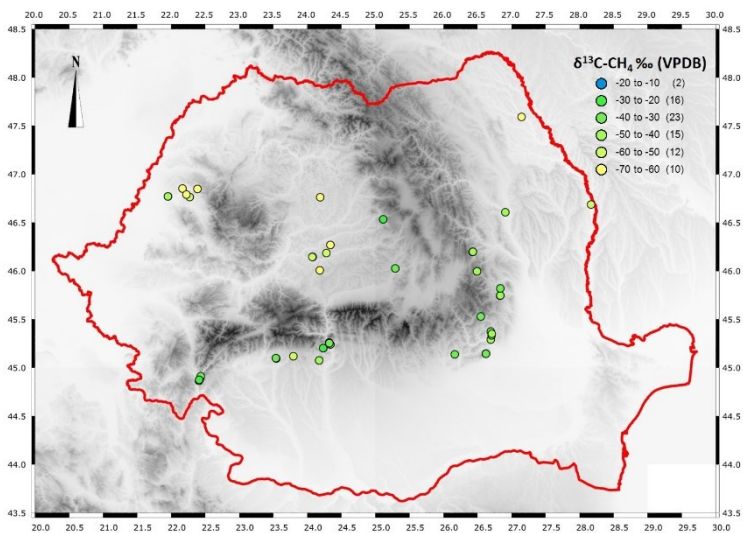


Figure 11 Hartă reprezentând $\delta^{13}\text{C}$ din metan din gazele din România.

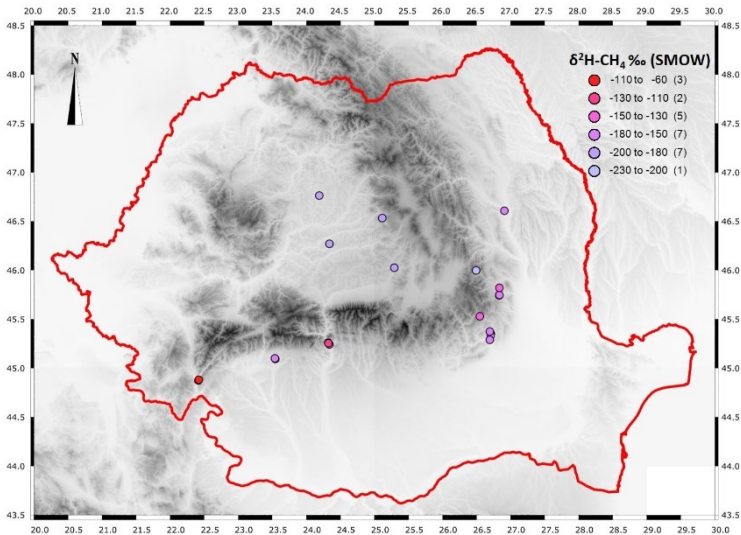


Figure 12 Hartă reprezentând $\delta^2\text{H}$ din metan din gazele din România

Așa numitul ”Petroleum Seepage System” (PSS) este definit de [Abrams 2005](#), ca și inter-conectivitatea între sedimente, tectonică (căile de migrare), geneza hidrocarburilor, și de emisiile de suprafață. Luând în considerare toate datele prezentate în această teză, am putea defini 8 PSS-uri, pentru prima oară pentru România.

În Bazinul Transilvaniei găsim două sisteme individuale: una predominant microbial (în partea de vest și central al bazinului), și una predominant termogenic (în partea estică a bazinului). Amândouă sisteme ar putea fi afectate de alte surse de hidrocarburi. Cel microbial (de adâncime mică) ar putea avea mici cantități de metan termogenic (de adâncime mare). Cel termogenic ar putea fi afectat de

Vulcanismul Neogenic (de exemplu Praid). În Platforma Moldovei și cea Scitică avem două sisteme mai mici, unul microbial iar unul predominant termogenic.

În Bazinul Carpatic, Bacău este un sistem PSS separat, deoarece este la granița între Avanfosa Carpatică și Platforma Moldovei. Sistemul PSS din partea de sud-est a Avanfosei Carpatice are cele mai mari emisii de hidrocarburi în atmosferă, dar și cele mai mature gaze. Zona situată între Căciulata-Călimănești și Săcelu-Gorj conține un sistem PSS termogenic, iar Herculane este un sistem PSS termogenic separat. În amândouă sisteme gazele găsite în ariile geotermale, gazele ar putea să fie un amestec între metan termogenic și abiotic (metan geotermal).

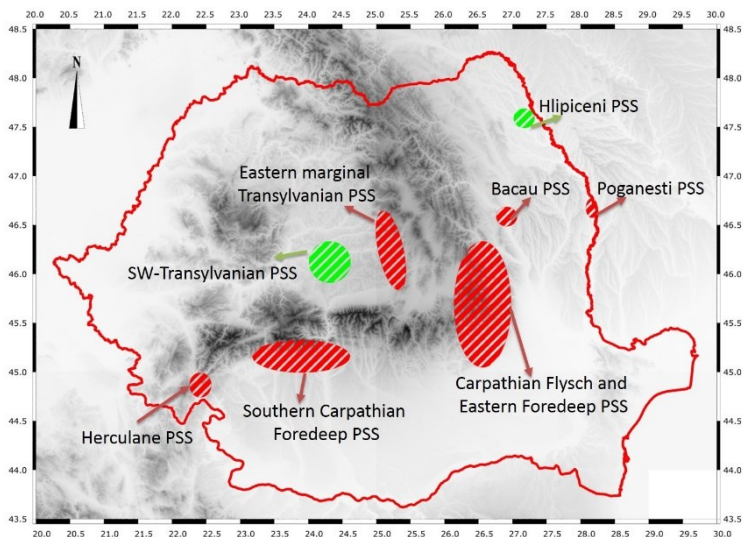


Figure 13 Hartă cu ariile celor 8 sisteme PSS determinate pentru teritoriul României. Verde reprezintă ariile predominant microbial, iar roșu cel termogenic.

Este pentru prima oară când gazele din emisiile naturale (seeps), au fost evaluate pentru: origine, roca sursă, alterare secundară, relația între emisii și tectonică (căi de migrare) dar și emisia totală pe o scară de națională. Cu alte cuvinte este pentru prima oară că pentru România sistemele PSS au fost evaluate de la sursă până la suprafață.

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

Abrams M.A., 2005, Significance of hydrocarbon seepage relative to petroleum generation and entrapment. *Marine and Petroleum Geology*, 22, 457–477.

Andrei A.S., Robeson M.S., Baricz A., Coman C., Muntean V., **Ionescu A.**, Etiopie G., Alexe M., Sicora C.I., Podar M., Banciu H.L., 2015, Contrasting taxonomic stratification of microbial communities in two hypersaline meromictic lakes, *The ISME Journal* in press.

Baciu C., Caracausi A., Etiopie G., Italiano F., 2007, Mud volcanoes and methane seeps in Romania: main features and gas flux, *Annals of Geophysics*, 50/4, 501-511.

Baciu C., Etiopie G., Cuna S., Spulber L., 2008, Methane seepage in an urban development area (Bacau, Romania): origin, extent and hazard. *Geofluids* 8,311-320.

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

Berman M., 1977, Distance distribution associated with Poisson processes of geometric figures. *Journal of Applied Probability*, 14, 195-199.

Berman M., 1986, Testing for spatial association between a point process and another stochastic process. *Applied Statistics*, 35, 54-62.

Bernard B.B., Brooks J.M., Sackett W.M., 1978, Light hydrocarbons in recent Texas continental shelf and slope sediments. *J Geophys Res* 83, 4053-4061.

Berner U. & Faber E., 1996, Empirical carbon isotope/maturity relationships for gases from algal kerogens and terrigenous organic matter, based on dry, open-system pyrolysis. *Org Geochem* 24, 947-955.

Bonham-Carter G.F., Agterberg F.P., Wrigh D.F., 1989, Weights of evidence modeling: a new approach to mapping mineral potential. In: Agterberg F.P., Bonham-Carter G.F. (eds) *Statistical applications in the earth sciences: Geol. Surv. of Canada, Paper*, 89–9, 171-183.

BP, 2014, BP statistical review of world energy. <http://www.bp.com/en/global/corporate/about-bp/energy-economics/statistical-review-of-world-energy.html>, accessed on February 2015

- Brown A., 2011, Identification of source carbon for microbial methane in unconventional gas reservoirs. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* 95, 1321-1338
- Carranza E.J.M., 2009, Controls on mineral deposit occurrence inferred from analysis of their spatial pattern and spatial association with geological features. *Ore Geology Reviews* 35, 383-400.
- Chung H.M., Gormly J.R., Squires R.M., 1988, Origin of gases hydrocarbons in subsurface environments: theoretical considerations of carbon isotope distribution. *Chemical Geology* 71, 97-104.
- Cosma C., Moldovan M., Dicu T., Kovacs T., 2008, Radon in Water from Transylvania (Romania), *Radiation Measurement* 43, 1423-1428.
- Darling W.G., 1998, Hydrothermal hydrocarbon gases: 1. Genesis and geothermometry. *Applied Geochemistry* 13/7, 815-824.
- Delichatsios M.A., 1990, Procedure for calculating the air entrainment into turbulent pool and jet fires. *J Fire Prot Engin* 2, 93-98.
- Dirks P.H.G.M., Mikhailov A., Kuskov A., 2000. *DotProc 1.3 Shareware*.
- Etiopie G. & Ciccioni P., 2009, Earth's degassing - a missing ethane and propane source. *Science* vol. 323, 478
- Etiopie G. & Ionescu A., 2014, Low-temperature catalytic CO₂ hydrogenation with geological quantities of ruthenium: a possible abiotic CH₄ source in chromitite-rich serpentized rocks. *Geofluids*, in press
- Etiopie G. & Klusman R.W., 2002, Geologic emissions of methane to the atmosphere. *Chemosphere* 49, 777-789
- Etiopie G. & Klusman R.W., 2010, Microseepage in drylands: flux and implications in the global atmospheric source/sink budget of methane. *Glob Plan Change* 72, 265-274.
- Etiopie G. & Schoell M., 2014, Abiotic gas: atypical but not rare. *Elements* 10, 291-296.

- Etiopie G. & Sherwood-Lollar B., 2013, Abiotic methane on Earth. *Rev Geophys* 51, 276-299.
- Etiopie G., 2015, Natural gas seepage: The Earth's hydrocarbon degassing. Springer International Publishing, 199 p.
- Etiopie G., Baciuc C., Caracausi A., Italiano F., Cosma C., 2004, Gas flux to the atmosphere from mud volcanoes in eastern Romania. *Terra Nova* 16, 179-184.
- Etiopie G., Baciuc C., Schoell M., 2011a, Extreme methane deuterium, nitrogen and helium enrichment in natural gas from the Homorod seep (Romania). *Chemical Geology* 280, 89-96.
- Etiopie G., Christodoulou D., Kordella S., Marinaro G., Papatheodorou G., 2013, Offshore and onshore seepage of thermogenic gas at Katakolo Bay (Western Greece). *Chemical Geology* 339, 115-126.
- Etiopie G., Feyzullayev A., Baciuc C.L., 2009b, Terrestrial methane seeps and mud volcanoes: a global perspective of gas origin. *Mar Pet Geol* 26, 333-344.
- Etiopie G., Feyzullayev A., Milkov A.V., Waseda A., Mizobe K., Sun C.H., 2009a, Evidence of subsurface anaerobic biodegradation of hydrocarbons and potential secondary methanogenesis in terrestrial mud volcanoes. *Marine and Petroleum Geology* 26, 1692-1703.
- Etiopie G., Martinelli G., 2009, "Pieve Santo Stefano" is not a mud volcano: comment on "Structural controls on a carbon dioxide-driven mud volcano field in the Northern Apennines" (by Bonini 2009). *J Struct Geol* 31, 1270-1271.
- Etiopie G., Nakada R., Tanaka K., Yoshida N., 2011c, Gas seepage from Tokamachi mud volcanoes, onshore Niigata Basin (Japan): origin, post-genetic alterations and CH₄-CO₂ fluxes. *Appl Geochem* 26, 348-359.
- Etiopie G., Schoell M., Hosgörmez H., 2011b, Abiotic methane flux from the Chimaera seep and Tekirova ophiolites (Turkey): Understanding gas exhalation from low temperature serpentinization and implications for Mars. *Earth and Planetary Science Letters* 310, 96-104.
- Etiopie G., Tsikouras B., Kordella S., Ifandi E., Christodoulou D., Papatheodorou G., 2013b, Methane flux and origin in the Othrys ophiolite hyperalkaline springs, Greece. *Chem Geol* 347, 161-174.
- Filipescu, M.N. & Huma I., 1979, *Geochimia gazelor naturale*, Editura Academiei Republicii Socialiste Romania, 175 pp (in Romanian).

Flory, P. J., 1936, Molecular size distribution in linear condensation polymers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 58, 1877-1885.

Formolo M., 2010, The microbial production of methane and other volatile hydrocarbons. In: Kenneth N (ed) *Handbook of hydrocarbon and lipid microbiology*, Springer, New York. pp 113-126.

Frunzeti N., Baciuc C., Etiope G., Pfanz H., 2012a, Geogenic emission of methane and carbon dioxide at Beciu mud volcano (Berca-Arbanasi hydrocarbon-bearing structure, Eastern Carpathians, Romania). *Carpathian J Earth Environ Sci* 7, 159-166.

Frunzeti N., Moldovan M., **Ionescu A.**, Burghele B., Baciuc C., Cosma C., Popita G., Stoian L.C., 2012b, Flux measurements of ^{222}Rn and CH_4 along with soil gas concentrations (^{222}Rn , CO , NO_2 and SO_2) over a methane reservoir in Transylvania (Romania). FERAS, abstract.

Fry N., 1979, Random point distribution and strain measurements in rocks. *Tectonophysics*, 60, 89-105.

Hosgormez H., Etiope G., Yalçın M.N., 2008, New evidence for a mixed inorganic and organic origin of the Olympic Chimaera fire (Turkey): a large onshore seepage of abiogenic gas. *Geofluids* 8, 263-275.

Ionescu A., Burrato P., Etiope G., Baciuc C., 2014, HYSED-RO: a database of hydrocarbon seeps in Romania. Results from IDEI 2011 project PN-II-ID-PCE-2011-3-0537 "Geogenic emissions of greenhouse gases from geothermal and petroleum systems - Application to Romania".

Jeffrey A.W.A., Alimi H.M., Jenden P.D., 1991, Geochemistry of the Los Angeles Basin oil and gas systems. In: Biddle, K.T. (Ed.), *Active Margin Basins*. American Association of Petroleum Geologists Memoir, vol. 52, pp. 197-219.

Jenden P.D., Hilton D.R., Kaplan I.R., Craig H., 1993, Abiogenic hydrocarbons and mantle helium in oil and gas fields. In: Howell DG (ed) *The future of energy gases (US geological survey professional paper 1570)*. United States Government Printing Office, Washington, pp 31-56.

Jenden P.D., Kaplan I.R., Poreda R.J., Craig H., 1988, Origin of nitrogen-rich natural gases in the California Great Valley: Evidence from helium, carbon and nitrogen isotope ratios, *Geochimica et Cosmochimica Acta* Vol. 52, pp. 851-861.

Kis B.M., 2013, Hydrogeochemistry of mineral waters from the eastern Carpathians - Transylvanian basin boundary, PhD thesis.

Kotarba M.J., Curtis J.B., Lewan M.D., 2009, Comparison of natural gases accumulated in Oligocene strata with hydrous pyrolysis gases from Menilite Shales of the Polish Outer Carpathians. *Organic Geochemistry* 40 (2009) 769–783

Krezsek Cs., 2011, Petroleum Systems of Romania. Search and Discovery Article #10349.

Krezsek Cs., Filipescu S., Silye L., Matenco L., Doust H., 2010, Miocene facies associations and sedimentary evolution of the Southern Transylvanian Basin (Romania): Implications for hydrocarbon exploration. *Mar. Petrol. Geol.*, 27, p. 191-214

Mastan I., Znamirovski V., Cosma C., 1982a, The composition and origin of the emanated gases from Mehadica Valley Geothermal Source, *St., Cerc/, Fiz.*, tom 34, nr 4, 347-350 (English abstract)

Mastan I., Znamirovski V., Cosma C., 1982b, New data on the composition and origin of the natural gases emanated gases from Cerna valley and Mehadica Valley Geothermal Sources, *St., Cerc/, Fiz.*, tom 34, nr 6, 579-585 (English abstract).

Mastan I., Znamirovski V., Cosma C., Pop I., 1981, The composition and origin of the emanated gases from Cerna Valley Geothermal Sources, *St., Cerc/, Fiz.*, tom 33, nr 6, 539-555 (English abstract)

Mastan, I. Helium in Geothermal Water Sources; Ph.D. Thesis, University Babes-Bolyai, Cluj-Napoca, Romania, 1987; pp. 34-35 (in Romanian).

McCollom T.M. & Seewald J.S., 2007 Abiotic synthesis of organic compounds in deep-sea hydrothermal environments. *Chem Rev* 107, 382-401.

McGenity T.J., 2010, Methanogens and Methanogenesis in Hypersaline Environments. Timmis K.N. (ed.), *Handbook of Hydrocarbon and Lipid Microbiology*

Milkov A.V., 2010, Methanogenic biodegradation of petroleum in the West Siberian Basin (Russia): Significance for formation of giant Cenomanian gas pools. AAPG Bulletin, v. 94, no. 10, pp. 1485-1541.

Milkov A.V., 2011, Worldwide distribution and significance of secondary microbial methane formed during petroleum biodegradation in conventional reservoirs. *Org Geochem* 42, 184-207

Miller J. B., Mack K. A., Dissly R., White J. W. C., Dlugokencky E. J., Tans P. P., 2002, Development of analytical methods and measurements of $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ in atmospheric CH_4 from the NOAA Climate Monitoring and Diagnostics Laboratory Global Air Sampling Network, *J. Geophys. Res.*, 107(D13), 4178, doi:10.1029/2001JD000630.

Moldovan M., Cosma C., Encian I., Dicu T., 2009, Radium-226 concentration in Romanian bottled mineral water, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 279, p. 487-491.

Molofsky L.J., Connor J.A., Wylie A.S., Wagner T., Farhat S.K., 2013, Evaluation of methane sources in groundwater in Northeastern Pennsylvania. *Groundwater*, vol 51, no 3, 333-349

Morner N.A. & Etiope G., 2002, Carbon degassing from the lithosphere. *Global Planet Change* 33, 185-203.

Paraschiv D., 1984, On the natural degasification of the hydrocarbon-bearing deposits in Romania, *An. Inst.Geol. Geofiz.*, LXIV, 215-220.

Pop C.I., 2014, Emisii geogene de metan in Platforma Moldoveneasca si Bazinul Transilvaniei, Babes-Bolyai University PhD thesis.

Pop C.I., **Ionescu A.**, Baciuc C., 2015, Methane seepage from geologic sources on the Moldavian Platform (Eastern Romania). *Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences*, February 2015, Vol. 10, No. 1, 203-210.

Popescu B.M., 1995, Romania's petroleum systems and their remaining potential. *Petroleum Geoscience*, Vol. 1, 337-350.

- Popita G.-E., Frunzeti N., **Ionescu A.**, Lazar A.L., Baciuc C., Popovici A., Pop C., Faur V.C., Proorocu M., 2014, Evaluation of carbon dioxide and methane emission from Cluj-Napoca municipal landfill, Romania, accepted, *Environmental Engineering and Management Journal*
- Povara I., Simion G., Marin C., 2008, Thermo-mineral waters from the Cerna Valley Basin (Romania), *Studia Universitatis Babeș-Bolyai, Geologia*, 53(2), 41-54
- Rowland H.A.L., Omeregic E.O., Millot R., Jimenez C., Mertens J., Baciuc C., Hug S.J., Berg M., 2011, Geochemistry and arsenic behavior in groundwater resources of the Pannonian Basin (Hungary and Romania), *Applied Geochemistry* 26, 1-17.
- Salati S., van Ruitenbeek F.J.A., Carranza E.J.M., van der Meer F.D., Tangestani M.H., 2013, Conceptual modeling of onshore hydrocarbon seep occurrence in the Dezful Embayment, SW Iran. *Mar. Pet. Geol.* 43, 102-120.
- Sandulescu M., 1984, *Geotectonica Romaniei*. Editura Academiei Romane, Bucuresti, 336 pp.
- Spulber L., Etiope G., Baciuc C., Malos C., Vlad S.N., 2010, Methane emissions from natural gas seeps and mud volcanoes in Transylvania (Romania), *Geofluids* 10, 463-475.
- Spulber L., 2010, Geogenic emissions of methane in Transylvania and their environmental implications, PhD thesis, Babeș-Bolyai University.
- Tang Y., Perry J.K., Jenden P.D., Schoell M., 2000, Mathematical modeling of stable carbon isotope ratios in natural gases. *Geochim Cosmochim Acta* 64, 2673-2687
- Tazaz A.M., Bebout B.M., Kelley C.A., Poole J., Chanton J.P., 2012, Redefining the isotopic boundaries of biogenic methane: Methane from endoevaporites, *Icarus*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.icarus.2012.06.008>, in press
- Warner N.R., Kresse T.M., Hays P.D., Downa A., Karr J.D., Jackson R.B., Vengosh A., 2013, Geochemical and isotopic variations in shallow groundwater in areas of the Fayetteville Shale development, north-central Arkansas. *Appl. Geochem.*
- Welhan J.A., 1988, Origins of methane in hydrothermal systems. *Chemical Geology* 71, 183-198.
- Whiticar M.J. & Etiope G., 2014, Methane in land-based serpentinized peridotites: new discoveries and isotope surprises. AGU 2014 Fall Meeting Abstracts

Whiticar M.J., 1999, Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane. *Chem Geol* 161, 291-314.

Wynn J.G., Sumrall J.B., Onac B.P 2010, Sulfur isotopic composition and the source of dissolved sulphur species in thermos-mineral springs of the Cerna Valley, Romania, *chemical geology* 271, 31-43.

Zhu Y., Shi B., Fang C., 2000, The isotopic compositions of molecular nitrogen: implications on their origins in natural gas accumulations. *Chem Geol* 164, 321-330.