

UNIVERSITATEA BABEȘ-BOLYAI CLUJ
FACULTATEA DE ȘTIINȚA ȘI INGINERIA MEDIULUI

Influența materiilor prime naturale asupra emisiilor la coș în procesul de fabricație al cimentului

Teză de doctorat

Rezumat

Daniela Loredana Moisa

12/14/2012

Coordonator științific:

Prof.univ.dr. Vlad CODREA

CUPRINS

INTRODUCERE	4
CAPITOLUL 1	6
NOȚIUNI INTRODUCTIVE ASUPRA PROBLEMATICII STUDIATE.....	6
CAPITOLUL 2	8
MATERIALE ȘI METODE DE LUCRU	8
CAPITOLUL 3	10
PROCESE SEDIMENTOGENE RESPONSABILE DE FORMAREA ȘI CONCENTRAREA COMPUȘILOR CHIMICI PREZENȚI ÎN MATERIILE PRIME NATURALE ȘI IMPACTUL ACESTORA ASUPRA MEDIULUI.....	10
CAPITOLUL 4	11
CARACTERISTICI GEOLOGICE ALE ZĂCĂMINTELOR STUDIATE ȘI EXPLOATATE CA ȘI SURSĂ DE MATERII PRIME NATURALE ÎN PROCESUL DE FABRICAȚIE AL CIMENTULUI.....	11
4.1 Zăcămintele de calcar și argilă exploatare în zona Câmpulung.....	11
4.1.1. Zăcămintele de calcar Hulei - Mateiaș.....	11
4.1.2. Zăcămintele de argilă Stoenestii	13
4.2 Zăcămintele de calcar și marnă exploatare în zona Aleșd	15
4.2.1 Zăcămintele de calcar Subpiatră.....	15
4.2.2 Zăcămintele de marnă Hotar	17
CAPITOLUL 5	18
EVALUAREA CANTITATIVĂ ȘI CALITATIVĂ A MATERIILOR PRIME CARE INTRĂ ÎN PROCESUL DE FABRICAȚIE AL CIMENTULUI.....	18
CAPITOLUL 6	18
FORMAREA ȘI CIRCULAȚIA ELEMENTELOR VOLATILE ÎN PROCESUL DE CLINCHERIZARE...18	18
CAPITOLUL 7	19
DISCUȚII ȘI INTERPRETĂRI ASUPRA DISTRIBUȚIEI SPAȚIALE A ELEMENTELOR CHIMICE DIN ZĂCĂMINTELE STUDIATE.....	19
7.1 Geochimia depozitelor studiate ilustrată prin elemente de statistică descriptivă.....	19
7.2 Distribuția spațială a elementelor chimice din zăcămintele studiate	19
Distribuția spațială a elementelor chimice din zăcămintele de calcar prin analiza coloanelor lito- faciale	19

Distribuția spațială a elementelor chimice din depozitele de calcar prin utilizarea modelelor variogramelor	20
Similaritatea distribuției spațiale a elementelor chimice și semnificațiile ei genetice	21
Controlul ciclurilor eustatice marine asupra distribuției verticale a elementelor chimice investigate.....	21
Controlul proceselor diagenetice în legile de distribuție verticală a elementelor chimice investigate	24
7.3 Analiza elementelor chimice cu impact asupra mediului: TOC, NH₃, SO₃ piritic și metale grele	26
CAPITOLUL 8	29
DISCUȚII ȘI INTERPRETĂRI ASUPRA METODELOR DE CONTROL A EMISIILOR GENERATE ÎN PROCESUL DE FABRICAȚIE AL CLINCHERULUI	29
8.1 Controlul cantitativ al emisiilor provenite din materia primă naturală folosind teste de laborator	29
8.1.1 Rezultatele testelor de laborator pentru zăcămintele de calcar Subpiatră și marnă Hotar, Aleșd.....	29
8.1.2 Rezultatele testelor de laborator pentru zăcămintele de calcar Hulei-Mateiaș și argilă Stoenеști, Câmpulung	31
8.2 Controlul cantitativ al emisiilor provenite din materia primă naturală prin utilizarea modelului de blocuri	33
CONCLUZII.....	36
BIBLIOGRAFIE	42

Introducere

Dezvoltarea durabilă însumează totalitatea metodelor de dezvoltare socio-economică al căror fundament îl reprezintă asigurarea echilibrului între sistemele sociale, economice și elementele capitalului natural. Durabilitatea pleacă de la ideea că activitățile umane sunt dependente de mediul înconjurător și de resursele naturale. Putem admite și promova ideea că dezvoltarea economică nu poate să fie oprită, însă trebuie să conștientizăm că strategiile trebuie schimbate astfel încât să se potrivească cu limitele ecologice oferite de resursele planetei. Acest concept a fost înțeles și la nivel industrial și în consecință abordările au apărut destul de repede. O astfel de industrie cu responsabilitate asumată față de conceptul de dezvoltare durabilă este și industria cimentului.

Cimentul este un material larg utilizat în domeniul construcțiilor și este produs în cantități mari în lumea întreagă. Cererea mare de ciment este condiționată însă de constrângerile tot mai serioase referitoare la resursele naturale, resurse exprimate ca și disponibilitate de energie sau materii prime. Aceste materii prime provenite din zăcămintele naturale conțin în diferite concentrații elemente chimice cu impact asupra mediului, care sunt eliberate ulterior sub formă de emisii în atmosferă.

În același timp, luând în considerare resursele limitate de materii prime și combustibili tradiționali, industria cimentului promovează ca și soluție utilizarea unor deșeuri sub formă de materii prime sau combustibili alternativi. Trebuie însă subliniat faptul că toate aceste materiale alternative utilizate în procesul de producție al cimentului pot să conțină și în consecință să contribuie la generarea de emisii de poluanți în atmosferă. Devine astfel evident faptul că, pentru a controla și menține un nivel de emisie totală în limitele reglementate, cunoașterea și controlul emisiilor generate de materiile prime naturale este punctul de plecare și cheia de control a utilizării ulterioare a deșeurilor ca și soluție pentru conceptul de dezvoltare durabilă.

Plecând de la acest context, lucrarea de față studiază **Influența materiilor prime naturale asupra emisiilor la coș în procesul de fabricație al cimentului**. O astfel de cercetare aplicată în practică oferă cunoașterea nivelului de emisii generat de materiile prime naturale, un nivel considerat nivelul de referință al emisiilor din fiecare zăcământ, astfel încât să se poată estima corect cantitățile suplimentare de emisii care pot proveni din utilizarea materiilor prime alternative, respectiv utilizarea combustibililor tradiționali și alternativi. În același timp, această metodă contribuie la optimizarea exploatarea zăcămintelor de resurse naturale, respectiv a creșterii duratei de viață a acestora. Studiul are la bază date geologice, geochimice și de mediu, date provenind din evaluarea zăcămintelor exploatate de către Holcim (România) SA. Zăcămintele studiate sunt esențiale pentru activitatea de bază a acestei companii având o influență semnificativă în costul de producție, calitatea produsului și respectiv impactul lor asupra mediului. Luând în considerare că zăcămintele nu sunt regenerabile și trebuie să fie favorabile cerințelor de mediu și calitate, acestea trebuie să fie planificate și exploatate rațional.

Capitolul 1 introduce o serie de noțiuni generale despre industria cimentului și impactul acesteia asupra mediului, tendințele actuale de dezvoltare la nivel global, regional și național, punând astfel în evidență utilitatea tematicii studiului de față.

Capitolul 2 descrie materialele și metodele de lucru folosite pe parcursul acestei cercetări. Sunt descrise la început metodele utilizate în faza de investigare geologică, atât în teren, cât și în laborator, după care sunt prezentate și metodele specifice de laborator pentru determinarea elementelor chimice și de mediu (elemente chimice oxidice majore, minore și elemente urmă relevante). În încheierea capitolului sunt enumerate metodele de analiză statistică utilizate pentru

înțelegerea distribuției spațiale a acestor elemente chimice și de mediu cât și aplicația software utilizată în gestionarea modelului de blocuri al zăcămintelor.

În Capitolului 3 am descris procesele sedimentogene care sunt responsabile genetic de acumularea și formarea compușilor chimici prezenți în materiile prime naturale utilizate în procesul de producție al cimentului și care ulterior au impact asupra mediului. Aceste procese definesc concentrările spațiale continue sau discontinue (stratiforme, nodulare, impregnative, neregulate etc) ale compușilor chimici asigurând astfel suportul modelărilor și ulterior al interpretărilor statistice din capitolele care urmează.

Capitolul 4 ilustrează caracteristicile geologice ale zăcămintelor studiate care sunt exploatate ca și sursă de materii prime naturale, punând în evidență localizarea lor geografică, încadrarea în contextul geologic regional și local, arhitectura zăcămintelor și respectiv faciesurile și microfaciesurile mediilor depoziționale identificate.

Capitolul 5 conține informațiile teoretice cu privire la criteriile de evaluare cantitativă și calitativă a compoziției chimice ale materiilor prime naturale care sunt utilizate în procesul de producție, cât și impactul acestora în compoziția clincherului și ulterior a cimentului. Aceste date provin din normele și procedurile interne ale companiei utilizate în mod curent de către laboratoarele fabricilor de ciment.

Capitolul 6 descrie elementele de proces care intervin și influențează formarea și concentrarea compușilor volatili în procesul de clincherizare, compuși care se transformă ulterior în concentrații de emisii generate la coșul cuptorului de clincher. Toate informațiile cu privire la procesele și instalațiile descrise în acest capitol provin din documentații interne ale companiei, documentații tehnice de specialitate prezentate și utilizate în mod curent în cadrul Grupului Holcim.

În Capitolul 7 am prezentat rezultatele analizei de geostatistică efectuată pe determinările de laborator a compoziției chimice a probelor recoltate din cele patru zăcăminte studiate. Această metodă de analiză a identificat legile și parametri de distribuție spațială (liniar, sinusoidal, gaussian etc) a compușilor chimici și de mediu în aceste zăcăminte. Rezultatele obținute au reprezentat parametri de modelare necesari și utilizați în generarea modelului de blocuri a fiecărui zăcământ.

Capitolul 8 descrie două metode de control a emisiilor generate în procesul de producție al cimentului și discuțiile cu privire la rezultatele obținute utilizând aceste două metode. Prima metodă este reprezentată de simularea în laborator a comportamentului real al compușilor volatili în procesul de producție și estimarea concentrației de emisii rezultate la coș prin teste experimentale. Aceste teste au fost realizate integral în cadrul laboratoarelor specializate ale Grupului Holcim și interpretate în cadrul acestei lucrări. Cea de-a doua metodă prezintă rezultatele implementării și utilizării unui soft specializat (QSO)¹ în vederea exploatării simultane a zăcămintelor de calcar și argilă. Aplicând acest produs expert, zăcămintele pot fi exploatate distinct, iar prin amestecul materialelor pe care le conțin se obține un produs final care respectă constrângerile de calitate și de protecția mediului impuse de legislație.

Din punct de vedere științific, această metodă de lucru utilizează arhitectura reală a zăcământului (modelul geologic) ca și suport pentru alocarea informațiilor chimice și de mediu respectând regulile impuse de procesualitatea sedimentară. Distribuția spațială a acestor elemente este modelată statistic calculând volume de material cu compoziție omogenă (model de blocuri). Avantajul unei astfel de abordări este faptul că aceste blocuri se pot regăsi în practică,

¹ QSO – Quarry System Optimization (produs expert intern al Grupului Holcim)

în timpul exploatării, ca și soluție pentru planificarea și exploatarea selectivă a zăcămintelor cu scopul respectării cerințelor de calitate și mediu.

Capitolul 1

Noțiuni introductive asupra problematicii studiate

„Cimentul este o pulbere anorganică, non-metalică, fin măcinată, care atunci când este amestecată cu apă formează o pastă care se stabilizează și se întărește”². În prezent se cunosc 27 de tipuri de ciment care sunt grupate în 5 categorii generale și respectiv 3 clase de rezistență: cimenturi cu rezistență normală, mare și foarte mare. Clincherul este un produs intermediar în procesul de producere al cimentului, rezultat prin sinterizarea materiei prime și care se prezintă sub formă de structuri nodulare.

Producția din industria cimentului se raportează în general la activitatea înregistrată în sectorul de construcții, de aceea este strâns legată de situația economică globală. Cei mai mari producători de ciment la nivel global sunt Grupurile Lafarge (Franța), Holcim (Elveția), Cemex (Mexic), HeidelbergCement (Germania) și Italcementi (Italia).

Conform datelor furnizate de către CEMBUREAU³, între anii 2006 și 2008 a fost realizată ultima inventariere a instalațiilor de producere a cimentului. Acest studiu indică faptul că în anul 2008 existau 268 de linii tehnologice în Uniunea Europeană și 377 de cuptoare de producere a clincherului, acestea nefiind însă toate în funcțiune. Mai existau de asemenea și 90 de instalații de măcinare (mori de ciment fără cuptoare de clincher).

În prezent, capacitatea tipică a unui cuptor de producție este în jur de 3000 tone clincher/zi. Arderea clincherului se realizează în cuptoare rotative care pot fi integrate în mai multe tipuri de sisteme: cuptoare lungi pe procedeu umed, cuptoare pe procedeu semi-umed sau semi-uscat (Lepol), cuptoare pe procedeu uscat cu schimbător de căldură în suspensie și cuptoare cu schimbător de căldură în suspensie și precalcinator. Conform datelor existente în industria cimentului, cel mai eficient sistem este considerat sistemul pe procedeu uscat cu cuptor și schimbător de căldură în suspensie cu mai multe trepte și precalcinare.

„În anul 2007, aproximativ 90% din producția europeană de ciment este deja pe procedeu uscat, 7,5 % fiind încă pe procedeu semi-uscat și semi-umed, iar 2,5 % rămâne încă pe procedeu umed”². Din cauza dezvoltării cerințelor legislative în domeniul protecției mediului, cerințe din ce în ce mai severe, în Europa se anticipează transformarea tuturor cuptoarelor pe procedeu umed în cuptoare pe procedeu uscat.

Procesul de fabricație al cimentului (Fig. 1.1) începe cu extracția materiilor prime din cariere, în principal calcar și argilă/marnă, care sunt concasate în una sau două etape succesive. Ulterior, dacă este necesar, se adaugă materiale de corecție (nisip cuarțos, diatomită, bauxită, caolin, cenușă de pirită, etc) pentru a obține rețeta cu compoziția chimică dorită, iar acest amestec primar se macină foarte fin în moara de făină și se omogenizează în silozul de omogenizare, produsul obținut fiind cunoscut sub numele de “făină”.

Pentru obținerea clincherului, făina se introduce prin turnul schimbătorului de căldură în cuptorul de clincher unde se decarbonatează progresiv și se sinterizează la temperaturi cuprinse

² European Commission, Reference document on Best Available Techniques in the Cement, Lime and Magnesium Oxide Manufacturing Industries, 2012

³ Asociația Europeană a Producătorilor din Industria Cimentului

între 1400 și 1500°C, utilizând combustibili tradiționali (cărbune, păcură, gaz) și alternativi (diverse deșeuri combustibile sub formă lichidă sau solidă).

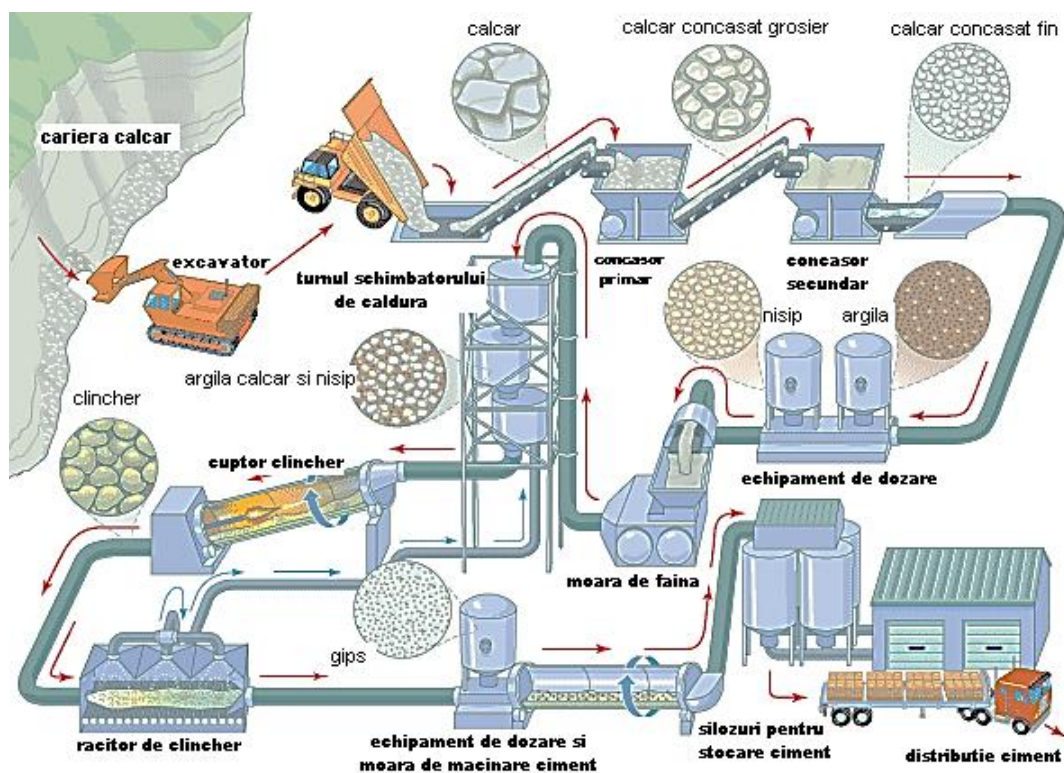


Figura 1.1 Prezentarea schematică a procesului de producere a cimentului (modificat după Enciclopedia Britanică, 2007)

“Pentru producerea unei tone de clincher, consumul mediu de materii prime naturale în Uniunea Europeană este de 1,57 tone. Cea mai mare pierdere din proces se datorează reacției de calcinare ($\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$) prin emisia de dioxid de carbon în aer”².

Arderea clincherului este cea mai importantă parte a procesului de producție în ceea ce privește protecția mediului, din cauza energiei utilizate și a emisiilor eliberate în aer. Emisiile cele mai reprezentative pentru procesul de producție al cimentului sunt oxizii de azot (NO_x), dioxidul de sulf (SO_2) și emisiile de praf. În toate sistemele de ardere, materialul solid circulă în contra-curent cu gazele fierbinți de ardere. Acest debit de contra curent afectează emisia factorilor poluanți de vreme ce acționează ca un strat fluidizat încorporat. Multe dintre componentele care rezultă din arderea combustibilului sau din transformarea materiei prime în clincher rămân în fază gazoasă numai până când sunt absorbite sau condensate pe făină care circulă în contra curent în turnul schimbătorului de căldură. Capacitatea de absorbție a materialului este determinată de starea sa fizică și chimică. Aceasta depinde la rândul ei de poziția în cadrul sistemului cuptorului. De exemplu, materialul care părăsește faza de calcinare a procesului are un conținut ridicat de oxid de calciu și de aceea are o capacitate de absorbție ridicată pentru elementele acide precum acidul clorhidric (HCl), acidul fluorhidric (HF), amoniacul (NH_3), compușii organici volatili (VOC) și dioxidul de sulf (SO_2).

Rețetele de fabricare a diferitelor tipuri de ciment depind în continuare de aplicațiile acestuia. În consecință, pentru producerea cimentului se amestecă în proporții variabile clincher,

gips și materiale de adaos (cenuși de termocentrală, zgură de furnal, materiale puzzolanice, silice microcristalină, etc), care se macină împreună în moara de ciment până grade de finețe variabile. La ieșirea din moara de ciment, acesta este transportat în silozuri de unde poate fi distribuit sub formă vrac sau înscăcut către utilizatorii finali.

Capitolul 2

Materiale și metode de lucru

Pentru cercetarea chimiei și înțelegerea distribuției spațiale a chimismului zăcămintelor de materii prime studiate s-a impus investigarea acestora utilizând metode de acces direct, respectiv investigarea prin foraje. În vederea asigurării nivelului de informație dorit, dar și pentru optimizarea costurilor de cercetare, au fost utilizate două metode de foraj și carotare: forajul în carotaj continuu (CC – core drilling), cu colectarea carotelor de rocă nederanjată și respectiv forajul distructiv, cu colectarea prin recirculare inversă a detritusului din talpa forajului (RC – reverse drilling).

Prelevarea probelor

Probarea verticală sistematică reprezintă cea mai frecventă metodă de eșantionare a forajelor amplasate într-o rețea de cercetare geologică în teren. Pentru o astfel de abordare se impune însă ca rețeaua de cercetare să fie orientată spațial aleator, ceea ce în cazul nostru s-a realizat prin poziționarea rețelei în funcție de restricțiile de acces a echipamentelor în teren, respectiv urmărindu-se elementele structurale majore ale zonei.

Sucesiunile sedimentare investigate cu foraje au avut grosimi cuprinse între 50 și 200m. Din aceste foraje au fost colectate diferite tipuri de probe care să ofere informații specifice și care să susțină următoarele analize de laborator: probe pentru analize geochemice, probe pentru analiza elementelor de mediu și probe pentru analize de microfacies.

Probele de material colectate pentru analizele geochemice elementare au fost recoltate prin tăierea longitudinală a carotelor sau recoltarea detritusului de circulație al forajului distructiv, lungimea probelor fiind cuprinsă între 2 și 2,5m, cantitatea de probă fiind în jur de 2,5 până la 3kg. Materialul prelevat din probe compozite a fost utilizat în analiza compușilor chimici relevanți pentru mediu (sulf piritic, amoniac și carbon organic). Aceste probe reprezintă 10m de succesiune investigată și au fost recompuse din patru sau cinci probe elementare, în funcție de lungimea acestora, reconcasate, măcinate, omogenizate și reduse de la cele 3kg până la 200g. Probele utilizate pentru analizele de microfacies au fost colectate din carote tăiate longitudinal sau din secvențe relevante observate în deschideri naturale (aflorimente) sau în carierele în care se exploatează fiecare zăcământ. Acestea au avut dimensiuni care să permită prepararea unor șlifuri și secțiuni subțiri pentru studiul microscopic.

Prepararea primară a probelor pentru analizele chimice

Materialul recoltat din jumătatea carotelor după tăierea longitudinală a acestora sau din detritusul de foraj colectat la ieșirea din ieșirea ciclului de colectare a probei a fost pregătit pentru viitoarele analize de laborator după cum urmează: uscare controlată până la temperatura de maximum 45°C (pentru evitarea volatilizării Hg), concasare și măcinare sub 2mm, mojarare și pregătirea pastilelor pentru analizorul din laborator.

Metoda de analiză a microfaciesurilor carbonatice

Această metodă de analiză presupune descrierea microscopică, pe secține subțire, a ansamblului elementelor compoziționale a rocii carbonatice cum sunt elementele figurate primare (paleontologice, siliciclastice etc), procesele și produsele diagenetice și respectiv

elementele textural structurale ale rocii. Secțiunea subțire se obține prin tăierea unei fracțiuni de material de pe un eșantion orientat care este lipită pe o lamă de sticlă cu ajutorul unui balsam sau polimer și ulterior slefuită progresiv până la o grosime de aproximativ 25-30 μ . Secțiunea subțire se studiază cu ajutorul microscopului petrografic în lumină transmisă sau polarizată. Analizele microfaciesurilor carbonatice din depozitele studiate au fost realizate în întregime în laboratorul Departamentului de Geologie din cadrul Universității Babeș-Bolyai, Cluj.

Metode analitice de laborator pentru analiza compușilor oxidici și pentru determinarea compușilor chimici cu relevanță pentru mediu

Elementele majore (SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO), elementele minore (MgO, SO₃, K₂O, Na₂O) și elementele urmă (TiO₂, P₂O₅, Cl, F,) au fost determinate cu spectrometrul XRF PANanalytical AXIOS 4400. Compușii chimici din materiile prime naturale care au o relevanță în formarea emisiilor la coșul cuptorului de clincher sunt: carbonul organic total (TOC), sulful piritic și sulful total, amoniacul (NH₃) și metalele grele. Probele pregătite pentru analiza acestor compuși au fost realizate prin amestecul a 4 - 5 probe elementare, rezultând astfel probe compozite relevante pentru o succesiune geologică de 10m.

Analizele pentru carbonul organic total (TOC) și sulf piritic (SO₃ piritic) au fost realizate utilizând un echipament Leco SC – 144 DR pe rezidul din probă după tratarea cu acid clorhidric (HCl). Tratarea probei cu HCl se face pentru a dizolva carbonatul și respectiv compușii sulfului. Ulterior, levigatul din probă se arde în atmosferă cu oxigen și se identifică compușii gazeși de SO₂ și CO₂ cu detectoare de infraroșu. Sulful total a fost determinat cu același echipament Leco SC – 144 DR, însă fără tratarea probelor cu HCl. Proba a fost arsă până la descompunerea tuturor compușilor de sulf prezenți în probă în atmosferă oxigenată la 1350°C și au fost identificați compușii gazeși de SO₂ și CO₂ cu detectoare de infraroșu. Amoniacul (NH₃) s-a determinat cu un echipament Ion cromatograf Dionex DX 500 prin descompunerea probei cu acid clorhidric (HCl) și acid boric (H₃BO₃), respectiv distilare în atmosferă de vapori.

Metalele grele nevolatile (V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, As, Sb, Pb) au fost determinate semi-cantitativ utilizându-se programul standard ProTrace al spectrometrului XRF PANanalytical AXIOS 4400. Mercurul (Hg) a fost determinat cu un analizor Leco AMA – 254. Mercurul este eliberat prin încălzire, iar gazele sunt detectate prin spectroscopie de absorbție atomică la 254nm. Cadmiul și taliul (Cd și Tl) au fost analizate prin spectroscopie cu absorbție atomică (AAS) după dizolvarea în acid azotic (HNO₃) și fluorhidric (HF).

Aceste analize chimice de laborator au fost realizate parțial în cadrul laboratoarelor locale ale celor două fabrici de ciment aferente acestui studiu de caz, Aleșd și Câmpulung. Majoritatea acestor determinări au fost realizate însă în cadrul Laboratorului regional de control al calității pentru Europa de Est, laborator care funcționează în Slovacia și în cadrul laboratoarelor specializate ale Grupului Holcim din Elveția.

Metoda de laborator utilizată pentru simularea eliberării în atmosferă a elementelor chimice cu impact asupra mediului

Materiile prime naturale utilizate în procesul de producere al clincherului conțin concentrații variabile de compuși organici, unii dintre ei fiind împachetați în structuri destul de complicate ale acestor materii prime. Dacă aceste materiale sunt încălzite în cuptorul de clincher, atunci compușii organici se separă (crachează) într-un interval de temperatură între 200-700°C și sunt astfel eliberați în atmosferă prin coșul principal al cuptorului de clincher. Plecând de la experiența rezultatelor practice din operarea cuptorului și respectiv studiile teoretice, a fost dezvoltat un test de laborator care se numește test de eliberare a compușilor chimici în atmosferă și care simulează comportamentul materiilor prime când sunt încălzite într-un cuptor de clincher.

Un astfel de test folosește probe măcinate de făină de la alimentarea cuptorului, în condiții de producție normală, sau materii prime măcinate, de exemplu un amestec de calcar și argilă. Pașii unui test de expulzare sunt: măsurarea profilelor de temperatură a celor mai importanți componenți, calculul volumelor expulzate din profilele de temperatură (mg/kg) și estimarea emisiilor generate de cuptor plecând de la rezultatele acestui test.

Aceste teste de simulare a eliberării compușilor chimici în atmosferă au fost realizate în întregime în Elveția, în cadrul laboratoarelor specializate ale Grupului Holcim.

Capitolul 3

Procese sedimentogene responsabile de formarea și concentrarea compușilor chimici prezenți în materiile prime naturale și impactul acestora asupra mediului

Calcarele și argilele exploatate ca și materii prime pentru industria cimentului pot conține uneori cantități critice de compuși organici, sulf și respectiv amoniac, elemente care intră în procesul de producție și care pot să genereze emisii cu impact asupra mediului. În marea lor majoritate, aceste elemente sunt legate de compoziția chimică a sedimentului inițial și prezența substanței organice în acesta și respectiv de procesele diagenetice de transformare a sedimentelor și rocilor corespondente.

Compușii organici sunt reprezentați prin diverse tipuri de kerogen și subordonat bitumen, cu origine marină sau continentală, reprezentând resturi de materie organică acumulată în bazinul de sedimentare. Evaluarea conținutului de materie organică prezentă în rocă și respectiv a potențialului de generare a unor emisii de compuși organici volatili se realizează prin măsurarea conținutului de carbon organic total (TOC).

Sulful poate fi prezent atât în formă anorganică, pirită, greigit, marcasită, sulf nativ sau sulfat, cât și sub formă organică. Proportia dintre pirită anorganică și cea organică depinde de sursa și tipul de kerogen conservat în rocă. Originea sulfurului este legată în principal de procesualitatea microbacteriană care poate disponibiliza sulfurul atât din apa de mare, unde este prezent sub formă de ion sulfat (SO_4^{2-}), cât și din substanța organică în timpul procesului de degradare bacteriană a acesteia. În procesul de producție, nivelul emisiilor de sulf din materia primă sunt controlate de compușii sulfurului prezenți în formă redusă, atât din sulfuri, cât și din substanțe organice. În consecință, evaluarea conținutului de sulf instabil, și respectiv monitorizarea potențialului de generare a emisiilor de sulf se realizează măsurând conținutul de sulf piritic (sulf din sulfuri).

Amoniacul reprezintă de asemenea un produs de degradare a substanței organice prezentă în roci. Extragerea și eliberarea azotului din compușii organici are loc ca urmare a intervenției proceselor de transformare bacteriană, dintre care cel mai important este procesul de amonificare. În procesul de clincherizare, amoniacul din materia primă este eliberat în atmosferă sub formă de emisii gazoase, în consecință, evaluarea prezenței acestuia se realizează prin cuantificarea conținutului de NH_3 .

Capitolul 4

Caracteristici geologice ale zăcămintelor studiate și exploatare ca și sursă de materii prime naturale în procesul de fabricație al cimentului

Ținând cont de ponderea calcarului (75-78%) în amestecul de materii prime folosite de către o fabrică de ciment și respectiv de volumele mari ce trebuie exploatare în cariere și transportate în fabrică, siturile industriale studiate au fost amplasate justificat în imediata vecinătate a unor surse relevante de calcar. În vecinătatea depozitelor carbonatice, având sau nu o legătură genetică cu acestea, au fost conturate și dezvoltate astfel și zăcămintele de marne și argile.

4.1 Zăcămintele de calcar și argilă exploatare în zona Câmpulung

4.1.1. Zăcământul de calcar Hulei - Mateiaș

Zăcământul de calcar exploatat de Fabrica de ciment Câmpulung este localizat în partea de NE a orașului Câmpulung Muscel, în vecinătatea localităților Valea Mare Pravăț și Nămăiești, județul Argeș. Din punct de vedere geografic, zona studiată este poziționată la limita dintre Carpații Meridionali și Subcarpații getici.

Din punct de vedere geologic, formațiunea carbonatică a Calcarului de Mateiaș este de vârstă Juristic superior, Kimmeridgian-Tithonian și aparține terminației estice a Pânzei Getice (Patrulius, 1969). În zona studiată, această formațiune se dezvoltă din zona Măgura – Mateiaș - Hulei în nord până în zona Piatra - Stoenеști în sud, fiind deschisă și exploatată în cariera Hulei.

În perioada 2007-2009, studiul geologic al zăcământului de calcar, utilizând foraje și respectiv observații de teren în cariera Hulei și aflorimente a pus în evidență prezența următoarele unități litologice majore (Fig. 4.1):

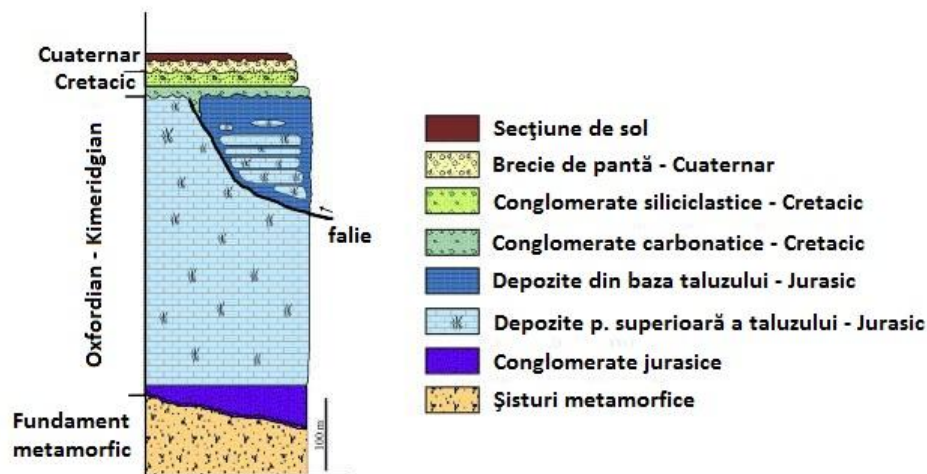


Figura 4.1 Coloana lito-stratigrafică sintetică a depozitelor carbonatice din zona Hulei-Mateiaș

Descrierea acestor unități litostratigrafice a fost realizată pentru prima dată intern în cadrul companiei Holcim în anul 2009 și apoi în Bucur et al., în anul 2010. **Fundamentul metamorfic** constă în mod dominant din șisturi cloritice cenușii-verzui care aflorază în partea de nord-vest și în sud-vestul zonei studiate. **Calcările masive recifale** reprezintă unitatea

litologică dominantă din zona Hulei –Mateiaș, reprezentând osatura recifală, incluzând și brecii formate în fața recifului (fore-reef). În zonele sud-vestice, atât în Hulei, cât și în Mateiaș, apar structuri de tip olistostrome, cu blocuri de calcare recifale, cu dimensiuni variabile, de la m³ până la sute de m³, alunecate în nivelele de calcare fin stratificate. **Calcare fin stratificate** (depozite de turbidite și hemipelagite cu noduli silicioși) sunt prezente atât în zona Hulei, cât și în Mateiaș, fiind reprezentate prin strate centimetrice până la decimetrice, adesea cutate de turbidite carbonatice cu frecvenți noduli de siliciu. Comparativ cu faciesurile masive recifale, succesiunea turbiditică reprezintă singura secvență a zăcămintului de calcar cu elemente structurale vizibile, oferind informație geologică consistentă în ceea ce privește stratificația și deci elemente de poziție spațială (Fig.4.2).

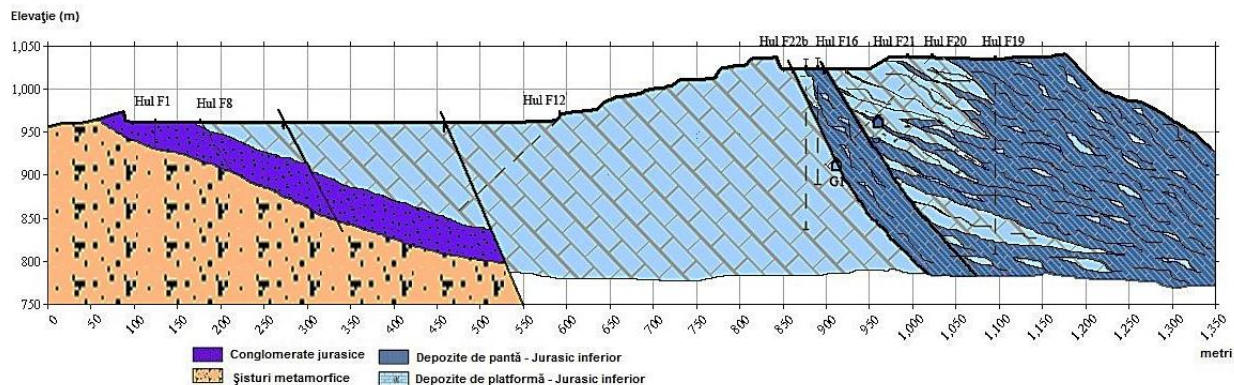


Figura 4.2 Secțiune geologică prin cariera Hulei, ilustrând relația spațială dintre unitățile faciesale majore

Conglomeratele carbonatice și siliciclastice cretacee au fost identificate în bazine mici, devoltate între Mateiaș și Măgura. Pe zonele de aflorare, aceste depozite *in situ* apar în majoritatea timpului ca și blocuri izolate. **Depozitele cuaternare** sunt reprezentate prin paleosoluri, umpluturi de karst și brecii carbonatice acumulate la baza versanților. Observațiile geologice confirmă modelul conform căruia calcarul este contaminat la toate nivelurile, și contaminarea nu se restrânge la un efect de suprafață. În consecință, exploatarea în adâncime nu va îmbunătăți sau modifica această situație (Beleş & Hosu, 2012).

Studiul microfaciesal al calcarelor din zona Hulei-Mateiaș a fost efectuat pe carote colectate din forajele executate și a pus în evidență prezența a cinci tipuri microfaciesale cu semnificație genetică (Bucur et al., 2010): rudstone bioclastic-intraclastic, grainstone-packstone fin granulare, boundstone coral-microbialitic, breciile și microbreciile, grainstone bioclastic.

Mediile depozitionale carbonatice identificate în calcarul de Mateiaș

Asociațiile faciesale menționate, atât la scara de aflorimente, cât și cea microfaciesală au permis o serie de evaluări în termenii mediilor depozitionale.

Dominanța faciesurilor cu calcare recifale (osatura recifului) indică prezența unui mediu depozitional de margine de platformă. Se remarcă faptul că faciesurile platformei interne, cât și cele granulare, lipsesc, în consecință, platforma carbonatică este prezentă în această zonă doar prin marginea externă. Prezența sporadică a depozitelor de calcare allodapice, precum și a faciesurilor echivalente distale de tip turbiditic au permis identificarea pantei/taluzului extern al platformei. Alături de structurile sedimentare, argumentele depozitionale includ prezența spongierilor, dar mai ales a spicuilor de spongieri, care de altfel au facilitat concentrările secundare diagenetice de silice amorfă sau microcristalină sub formă de cherturi.

Procesele tectonice: structuri de tip strike-slip, oblique-slip și flower

Fracturările de tip strike-slip reprezintă modelul frecvent întâlnit pentru deformările tectonice prezente în calcarul de Hulei-Mateiaș și se dezvoltă la diverse scări. Duplexurile strike-slip transtensive sunt caracterizate de următoarele elemente: arhitectură în eventai, falii puternic înclinate care converg în adâncime într-o singură falie subverticală, offset-uri normale și inverse de-a lungul unui singur plan de falie, adesea rezultând din inversia unei mișcări relative pe falie. Această formă evazată în sus a faliilor subsidiare poartă numele de structuri flower sau structuri de tip floare (Fig. 4.3).

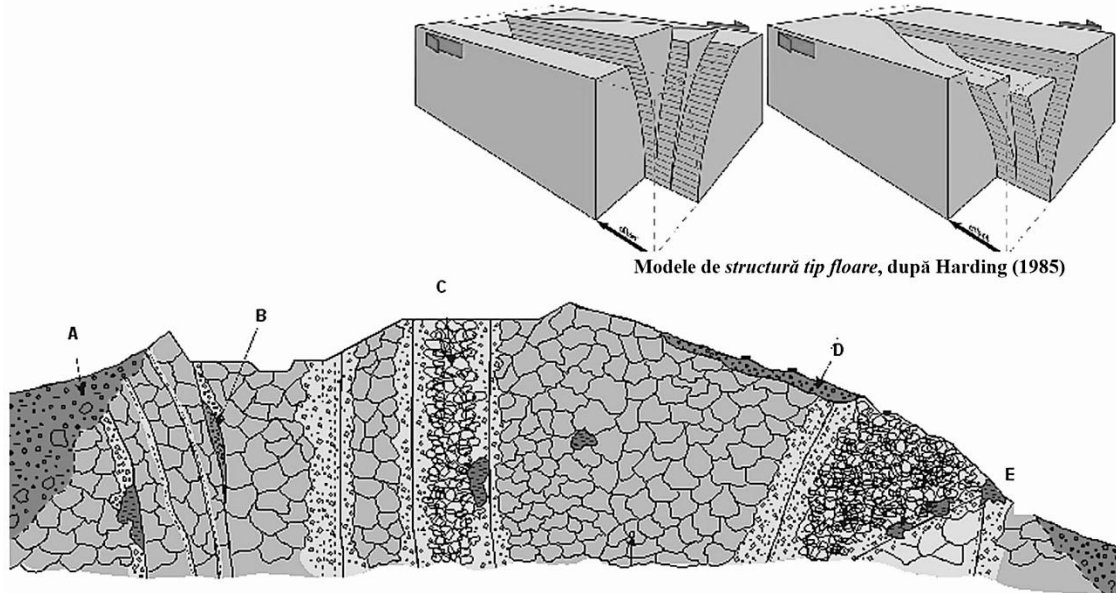


Figura 4.3 Structură tectonică tip floare dezvoltată în cariera Hulei, subliniind distribuția și tipurile de sedimente tectonice/carst care contaminează zăcămintul de calcar: A - detritus de taluz, B - lentile de gresii și argilă injectate tectonic, C - calcar puternic fracturat impregnat cu argilă și nisip, D - buzunare superficiale cu detritus, E - cavitate carstică umplută cu gresii, conglomerate și argile (după Beleş & Hosu, 2012)

4.1.2. Zăcămintul de argilă Stoenеști

Zăcămintul Stoenеști – Plaiul Cheii este localizat în imediata vecinătate a satului Stoenеști, fiind limitat la vest de valea Miriuța, la sud de Valea Cheii, iar la est de Valea Gooi și deschide și exploatează depozitele de argile și nisipuri de vârstă Albian superior (Vraconian) – Cenomanian-Turonian ale Formațiunii de Dumbrăvioara.

Decizia deschiderii acestui nou depozit de argilă a fost determinată de nevoia înlocuirii vechiului depozit (cariera Argeșel, cu depozite oligocene în faciesul disodilic), care datorită conținuturilor mari de substanță organică și pirit genera emisii mari în atmosferă în urma procesului de producere al clincherului (Beleş & Codrea, 2011).

Formațiunile geologice care alcătuiesc zăcămintul de argile și nisipuri de la Stoenеști aparțin Cretacicului superior din Valea Dâmboviței, având o dezvoltare reprezentativă, în special în arealul Stoenеști, în partea de nord și respectiv în zona Cetățeni-Lăicăi, în sud. Aceste depozite aparțin extremității vestice a Pânzei de Ceahlău, respectiv Dacidelor Externe (Săndulescu et al., 1984).

În zona Stoenеști, peste nivelele de gresii masive Albiene se dezvoltă Formațiunea de Dumbrăvioara (Albian terminal–Vraconian – Turonian), care la rândul ei este acoperită de Formațiunea de Plaiu (Santonian sup. – Campanian sup.).

Faciesurile siliciclastice din zăcământul Stoenești

În Valea Dâmboviței, Formațiunea de Dumbrăvioara constă dintr-o succesiune de marne siltice, acumulate în Albianul terminal (Vraconian) urmate de marne verzi și marne verzi-cenușii interstratificate cu nivele subțiri de gresii (sub 30 cm), acumulate în timpul Cenomanianului.

Lucrările de cercetare geologică executate în perimetrul Stoenești în perioada 2005-2006 de către Holcim (Romania) SA au pus în evidență prezența unei succesiuni complete din Albianul superior până în Turonianul inferior, începând cu gresii și siltite în partea inferioară, urmate de siltite argiloase cenușii caracteristice Cenomanianului din Formațiunea de Dumbrăvioara. Tranziția Cenomanian - Turonian este realizată de argile negre șistoase, în timp ce partea inferioară a Turonianului este reprezentată de alternanțe de argile roșii și cenușii.

Gresiile fine masive sau granoclasate cu matrice argilosă au o culoare cenușie negricioasă și realizează succesiuni cu grosimi metrice. Acestea prezintă de regulă arhitecturi complexe în care se recunosc complexe canalizate amalgamate cu tendințe slabe de granoclasări interne (faciesul Ta), separate de nivele de siltite argiloase cu grosimi centimetrice (faciesul Te). Succesiunea stratigrafică reprezentată de **alternanțele de argile și gresii** are grosimi de câteva zeci de metri. Stratele tind să aibă aspecte aplatizate, fără indicii de eroziuni /canalizare. Nivelele de gresii au baze nete și au tendința de trecere gradată în nisipuri mai fine, siltite și argile. În nivelele de gresii grosiere apar combinații de lamine paralele convolute subliniate de granoclasări. **Argilele șistoase cenușii – albaștrui - negre** realizează succesiuni groase de zeci de metri. Sedimentația este întreruptă adesea de nivele centimetrice de gresii fine și siltite cu laminație fină paralelă.

Mediile depozitionale identificate în zăcământului Stoenești

Observațiile detaliate ale faciesurilor în foraje, aflorimentele și deschiderile din carieră, au permis o identificare și interpretare a principalelor faciesuri ale unui sistem turbiditic în termenii secvenței Bouma (Fig.4.4): gresii fine masive sau granoclasate (Ta), alternanțe centimetrice de gresii și argile (Ta, Tb, Te) și respectiv argile șistoase cenușii-albaștrui-negre (Te).

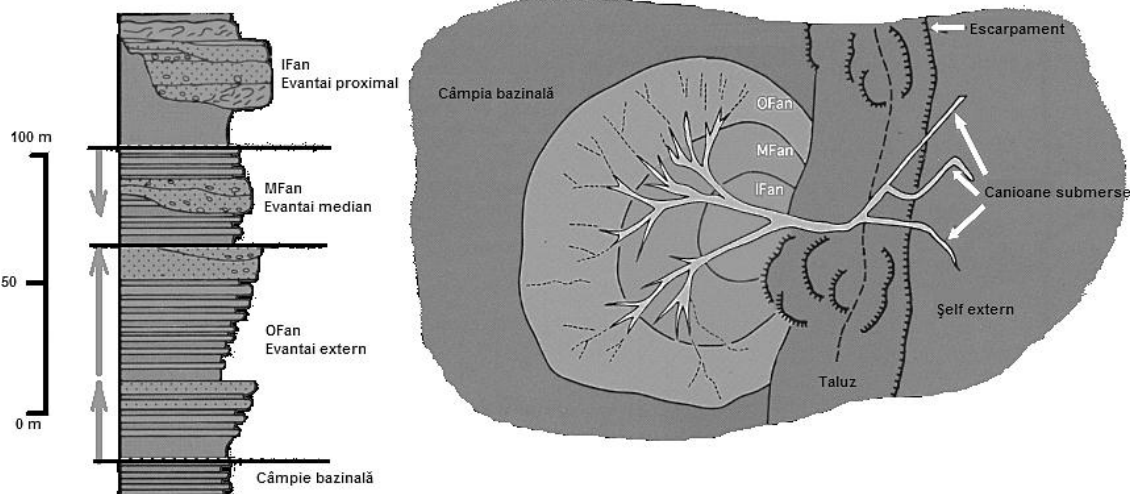


Figura 4.4 Poziționarea spațială a mediilor depozitionale ale unui sistem de evantai submers: OFan (Outer fan) – Evantai extern; MFan (Medium fan) – Evantai median; IFan (Inner fan) – Evantai proximal turbiditic (după Mutti & Ricci Luchi, 1972)

În succesiunile investigate nu au fost întâlnite secvențe complete în care să fie prezenți simultan toți termenii secvenței Bouma. Asocierea și dominanța acestora oferă însă posibilitatea interpretării faciesurilor în termenii modelului depozitional turbiditic. Faciesurile identificate au fost astfel atribuite după cum urmează: gresii masive (secțiunea proximală a evantaielor turbiditice), alternanțele de gresii și argile (secțiunea distală a evantaielor) și argile laminitice/masive (secțiunea câmpiei bazinale).

4.2 Zăcămintele de calcar și marnă exploatare în zona Aleșd

Zăcămintele de calcar și marnă exploatare în perimetrele Subpiatră și respectiv Hotar, județul Bihor aparțin suitelor de formațiuni Cretacice, dezvoltate în partea de nord a Masivului Pădurea Craiului. Această unitate a Munților Apuseni de Nord este localizată în partea de NV a Apusenilor, fiind delimitată de Valea Crișului Repede (la nord) și Valea Crișului Negru (la sud), respectiv între Depresiunea Borodului (la nord) și Depresiunea Beiuș (la sud).

Plecând de la cercetările geologice din zona Subpiatră – Hotar, noul model stratigrafic pentru această zonă promovat de Bucur et al. (2008, 2009) pleacă de la argumente micropaleontologice și faciesale noi sau interpretate în mod diferit față de modelul lui Patrușiu (în Ianovici et al., 1976). Astfel autorii atribuie:

- a. depozitele calcaroase din zona carierei Subpiatră Formațiunii de Vârciorog de vârstă Apțian superior (Gargasian) - Albian (Cociuba, 1999, 2000) care este echivalentul „formațiunii gresiilor glauconitice și a calcarului superior cu pachiodonte” (Patrușiu, în Ianovici et al., 1976);
- b. marnele siltice în alternanțe cu calcare allodapice, aparțin aceleiași Formațiuni de Vârciorog.

4.2.1 Zăcămintul de calcar Subpiatră

Zăcămintul este localizat pe bordura sudică a baziunului Borod, în imediata vecinătate sudică a satului Subpiatră. Formațiunile geologice exploatare în cariera Subpiatră aparțin suitei de formațiuni cretacice pre-Gosau din autohtonul de Bihor, respectiv intervalului Apțian inf. - Neocomian - Albian reprezentate prin Calcarul cu pachiodonte (Patrușiu, în Ianovici et al., 1976) în modelul stratigrafic vechi, respectiv Formațiunea de Vârciorog (Apțian sup. - Albian) după redefinirea succesiunii de către Cociuba, (1999, 2000).

Unități litostratigrafice majore și macrofaciesuri

Studiul de detaliu al zăcămintului de calcar Subpiatră a fost realizat în perioada 2008-2009 apelându-se la metodele de investigare specifice, atât la scara aflorimentelor și respectiv a treptelor de exploatare, cât și la scara microfaciesurilor în probe de afloriment sau carote.

Sucesiunea din carieră este dominată macroscopic de trei faciesuri majore: biostromele cu rudiști, calcarele cu noduli de *Bacinella* și respectiv bioconstrucțiile coraliene și derivatele acestora (Bucur et al., 2010) (Fig. 4.5). În toate aceste macrofaciesuri se intercalează nivele de calcare granulare, adesea bogate în orbitolinide. În partea inferioară a succesiunii domină biostromele cu rudiști, ostreace și corali. Succesiunea se dezvoltă adesea ciclic (cicluri subtidale), în partea inferioară rudiștii fiind mai abundenți, iar apoi se trece la faciesuri granulare, adesea grosiere. În partea superioară, succesiunea se termină cu faciesuri mai fine până la măloase (subtidal de mică adâncime). Tot în partea superioară a succesiunii există și numeroase bioconstrucții coraliene și corpuri bioclastice grosiere (rudstone). Coloniile coraliene ocupă aici un loc important fiind uneori colonizate de rudiști. În partea mediană a succesiunii domină

nodulii de *Bacinella*. Deasupra faciesului nodular (oncoidal) se dezvoltă fie faciesuri granulare, fie faciesuri măloase.

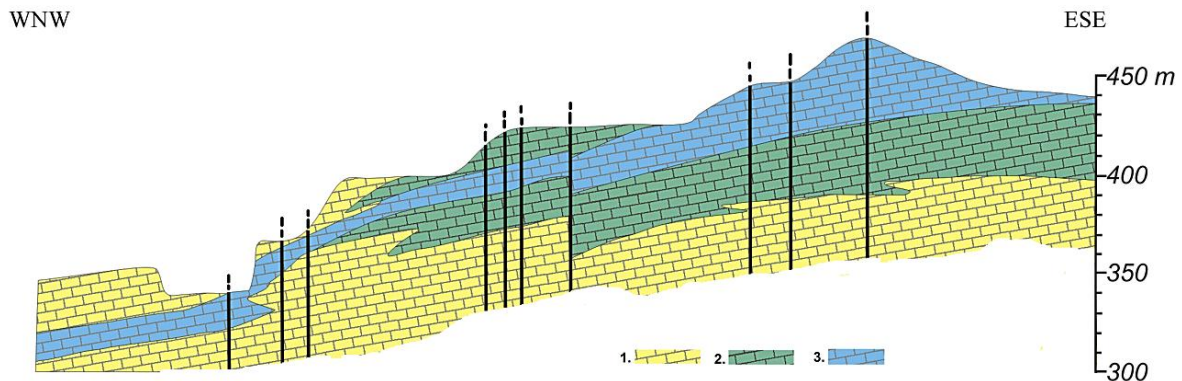


Figura 4.5 Secțiune geologică prin cariera de calcar Subpiatră ilustrând distribuția spațială a principalelor tipuri litofaiesale: 1 - biostrome cu rudiști, 2 - calcare cu oncoide cu *Bacinella*, 3 - bioconstrucții cu corali și derivatele acestora (după Bucur et al., 2010)

Studiul microscopic al probelor recoltate din carote și aflorimente a pus în evidență o mare varietate de microfaciesuri, specifice diferitelor domenii ale platformei carbonatice. Dintre acestea, cele mai reprezentative microfaciesuri sunt legate de principalele medii hidrodinamice, condiționate de funcționarea platformei carbonatice și anume: Wackestone-packstone bioclastic cu oncoide de *Bacinella*, Wackestone-packstone sau packstone-grainstone bioclastic, Grainstone bioclastic grosier (rudstone), Packstone bioclastic cu rudiști sau wackestone-packstone fenestrat cu rudiști, Wackestone-packstone cu foraminifere, Boundstone coraligen și Wackestone peloidal fenestrat cu rare orbitolinide (Bucur et al., 2010).

Mediile depozitionale ale calcarului din zăcământul Subpiatră

Plecând de la asociațiile de facies identificate la nivel de afloriment și în foraje, mediul depozitional identificat în zăcământul Subpiatră este cel peritidal în cadrul căruia au fost separate trei sub-zone: zona subtidală de mică adâncime, zona intertidală și zona supratidală (Bucur et al., 2010), conform modelului ilustrat de Read în 1985 (Fig. 4.6).



Figura 4.6 Modelul depozitional al unei platforme carbonatice (după Read, 1985 cu modificări)

Depozitele subtidale de mică adâncime identificate s-au format atât în condiții de hidrodinamică ridicată, cât și în condiții de hidrodinamică scăzută. Calcarele formate în condiții

de hidrodinamică scăzută prezintă grosimi centimetrice până la decimetrice și sunt reprezentate predominant prin faciesuri „mâloase” de tip wackestone-mudstone. **Depozitele intertidale** pot fi ușor confundate cu calcarele subtidale formate în condiții de hidrodinamică ridicată deoarece din punct de vedere compozițional pot fi identice. Structurile fenestrale sunt caracteristice pentru aceste depozite (fenestre cu forme aplatizate până la neregulate dispuse paralel cu laminația), dar în egala măsură se întâlnesc și suprafețele de discontinuitate (hardground) la scară milimetrică și laminațiile orizontale. **Depozitele supratidale** prezintă în general grosimi mici, milimetrice până la centimetrice și sunt reprezentate prin sedimente ale câmpiilor supratidale și prin mlaștinlacuri supratidale. Cele mai caracteristice trăsături diagnostice ale acestui mediu sunt „mâlurile” cu urme de crăpături de deshidratare, micritele laminate cu ostracode și „păturile” algalmicrobiale.

4.2.2 Zăcământul de marnă Hotar

Zăcământul de marnă Hotar este localizat pe bordura sudică a baziunului Borod, în vecinătate sudică a satului Hotar. Formațiunile geologice exploatate în cariera Hotar aparțin suitei de formațiuni cretacice pre-Gosau din autohtonul de Bihor, respectiv intervalului Apțian inf.-Neocomian – Albian, mai exact Formațiunii de Vârciorog (Apțian sup. - Albian) (Cociuba, 1999, 2000).

Faciesuri sedimentare în zăcământul Hotar

Din punct de vedere litologic, succesiunea investigată, atât în cariera Hotar cât și în zonele de extensie laterală spre est înspre cariera Subpiatră și spre sud înspre localitățile Fâșca-Vârciorog este alcătuită predominant din depozite fine siliciclastice-marnoase și subordonat prin calcare intercalate în suita marnoasă.

Analiza lito-faciesală și micropaleontologică-biostratigrafică a carotelor din forajele executate în zona estică, sudică și vestică a zăcământului Hotar au pus în evidență faptul că suita mezozoică a „marnelor de Ecleja” este reprezentată prin două categorii majore de faciesuri: hemipelagite siliciclastic-carbonatice și curgeri granulare intraclastice-bioclastice.

Faciesurile hemipelagite siliciclastic-carbonatice (wackestone, wackestone-mudstone și wackestone-packstone), respectiv calcare argiloase și marne-marnocalcare hemipelagice sunt foarte bogate în spiculi de spongieri și conțin o asociație bogată de foraminifere bentonice mici. Curgerile granulare (calcare allodapice) intraclastice-bioclastice (grainstone și grainstone-packstone) includ fragmente de bivalve (rudiști), fragmente de echinoderme, alge calcaroase și frecvente foraminifere bentonice provenind de pe bordura platformei carbonatice. Allodapitele sunt intercalate în partea inferioară și mediană a succesiunii hemipelagice.

Medii depoziționale siliciclastice în zăcământul Hotar

Între depozitele interceptate de forajele executate în estul zăcământului Hotar și cele din cariera Hotar există o diferență semnificativă. Primele sunt în general mai grosiere, cu un caracter mai pronunțat calcaros și cu intercalații allodapice mai frecvente. Având în vedere faptul că aceste foraje sunt situate aproximativ în zona dintre calcarele ce constituie zăcământul Subpiatră și respectiv marnele-marnocalcarele din zăcământul Hotar, la care se adaugă faptul că vârsta tuturor acestor depozite este Apțian superior-Albian (în ambele zone fiind identificată Mesorbitolina texană, Bucur et al., 2010), se poate afirma că depozitele din foraje și cele din teren reprezintă panta, respectiv zona de la baza pantei unui bazin situat în proximitatea unei arii continentale care furniza o cantitate importantă de material terigen (Fig. 4.7). De remarcat este și conținutul, adesea ridicat, de glauconit, identificat în unele niveluri ale succesiunii, alături de prezența cuarțului terigen de dimensiuni siltice sau fin arenitice.

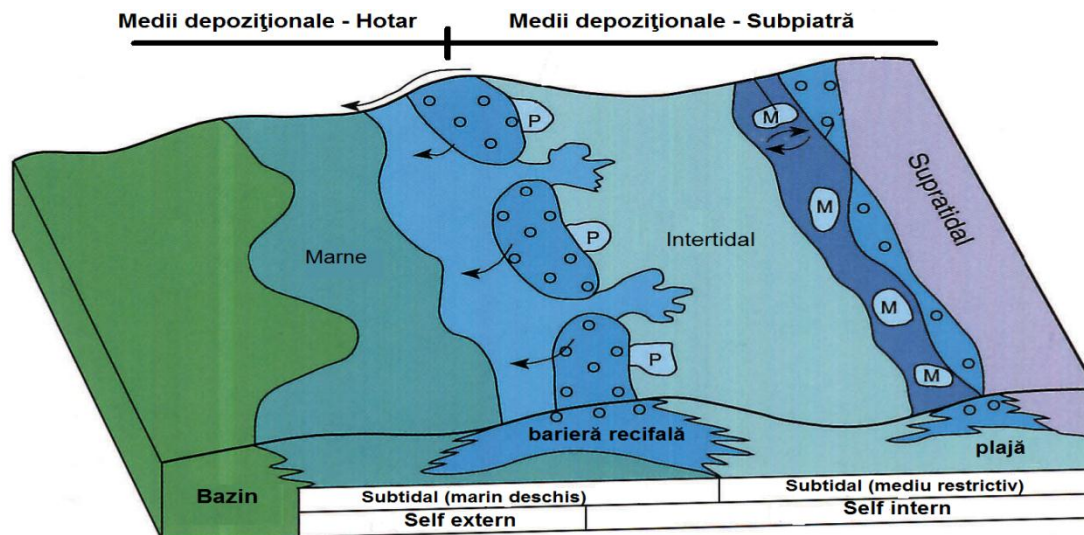


Figura 4.7 Bloc diagramă ilustrând tranziția de la medii depozitionale de platformă carbonatică la taluz / bazin siliciclastic (după Reeckmann și Friedmann, 1982 cu modificări)

În consecință, se poate aprecia faptul că în zona de margine a bazinului s-a dezvoltat o platformă carbonatică importantă (calcarele din zăcământul Subpiatră), de pe marginea căreia au fost remobilizate, la anumite intervale, sedimente bioclastice înspre zona de pantă a bazinului (intercalații allodapice). Situația în zona mai apropiată de platformă a depozitelor interceptate de forajele din zona estică explică caracterul lor mult mai carbonatic decât al depozitelor din zăcământul Hotar, și respectiv aria vestică, care au fost depuse într-o zonă mai distală a bazinului și care probabil au beneficiat de un aport terigen fin (argilă) mai important, din surse continentale adiacente platformei carbonatice.

Capitolul 5

Evaluarea cantitativă și calitativă a materiilor prime care intră în procesul de fabricație al cimentului

Acest capitol conține informații teoretice cu privire la criteriile de evaluare cantitativă și calitativă a compoziției chimice ale materiilor prime naturale care sunt utilizate în procesul de producție, cât și impactul acestora în compoziția clincherului și ulterior a cimentului. Aceste informații provin din normele și procedurile interne ale companiei utilizate în mod curent de către laboratoarele fabricilor de ciment.

Capitolul 6

Formarea și circulația elementelor volatile în procesul de clincherizare

Acest capitol descrie elementele de proces care intervin și influențează formarea și concentrarea compușilor volatili în procesul de clincherizare, compuși care se transformă ulterior în concentrații de emisii generate la coșul cuptorului de clincher. Toate informațiile cu privire la procesele și instalațiile descrise în acest capitol provin din documentații interne ale

companiei, documentații tehnice de specialitate prezentate și utilizate în mod curent în cadrul Grupului Holcim.

Capitolul 7

Discuții și interpretări asupra distribuției spațiale a elementelor chimice din zăcămintele studiate

7.1 Geochimia depozitelor studiate ilustrată prin elemente de statistică descriptivă

Analiza geochimică a depozitelor de calcar și argilă/marnă studiate a fost efectuată pe baza rezultatelor obținute în urma determinărilor de laborator a probelor recoltate din lucrări de foraj și aflorimente. Această metodă de analiză a identificat legile și parametri de distribuție spațială (liniar, sinusoidal, gaussian etc) a compușilor chimici și de mediu în aceste zăcăminte.

7.2 Distribuția spațială a elementelor chimice din zăcămintele studiate

Investigațiile geologice efectuate asupra formațiunilor studiate, formațiuni care reprezintă sursele principale de materii prime au fost efectuate prin foraje în carotaj continuu (CC) sau cu circulație inversă, distructiv (RC).

Distribuția spațială a elementelor chimice din zăcămintele de calcar prin analiza coloanelor lito-faciesale

Considerate anterior formațiuni carbonatice de platformă cu o compoziție chimică relativ omogenă, atât calcarele din Hulei-Mateiaș, cât și cele din Subpiatră au fost analizate în detaliu și s-au dovedit a prezenta variații atât la nivelul elementelor chimice majore, dar și la nivelul celor minore și respectiv urmă.

Considerând CaO un parametru implicit al unui zăcământ de calcar, analiza distribuției spațiale a chimismului s-a concentrat în principal asupra elementelor chimice contaminante, SiO₂, Al₂O₃, K₂O, etc precum și a celor rezultate prin procese diagenetice SiO₂, MgO, sau SO₃. Pentru a exemplifica neomogenitățile spațiale ale suitelor carbonatice, în lucrare am prezentat analizele pe cateva foraje cu relevanță pentru aceste depozite.

În cazul calcarului de Hulei-Mateiaș trebuie subliniat faptul că, în succesiunea normală de platformă carbonatică recifală sunt intercalate tectonic secvențe de rampă carbonatică mai adâncă, bogate în concentrări de silice diagenetică - secundară. Aceasta înseamnă că, pe lângă silicea de origine clastică terigenă (argile și nisipuri) care contaminează faciesurile de platformă carbonatică avem și o silice de origine diagenetică, concentrată în secvențele profunde. Este de remarcat faptul că cele două foraje exemplificate aici (Hul11 și Hul22b) traversează atât secvențe carbonatice, cu un grad normal de contaminare cu material siliciclastic, cât și secvențe de calcare pelagice cu îmbogățiri semnificative în oxid de siliciu (concentrări diagenetice pe seama testelor silicioase, în principal radiolari și spongieri) și în același timp în material argilos (Fig. 7.1).

În cazul zăcămatului de calcar de la Subpiatră am exemplificat variabilitatea verticală în două foraje, Sub03 și Sub16. Dacă în forajul Sub03 asistăm la o distribuție fragmentată a elementelor necarbonatice, distribuite în secvențe cu aport siliciclastic diferențiat, în cazul forajului Sub16 succesiunea străbătută de foraj este mult mai omogenă (Fig.7.2).

În ambele cazuri se consideră că SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ și K₂O sunt legate genetic de aportul siliciclastic, corelarea spațială fiind extrem de strânsă.

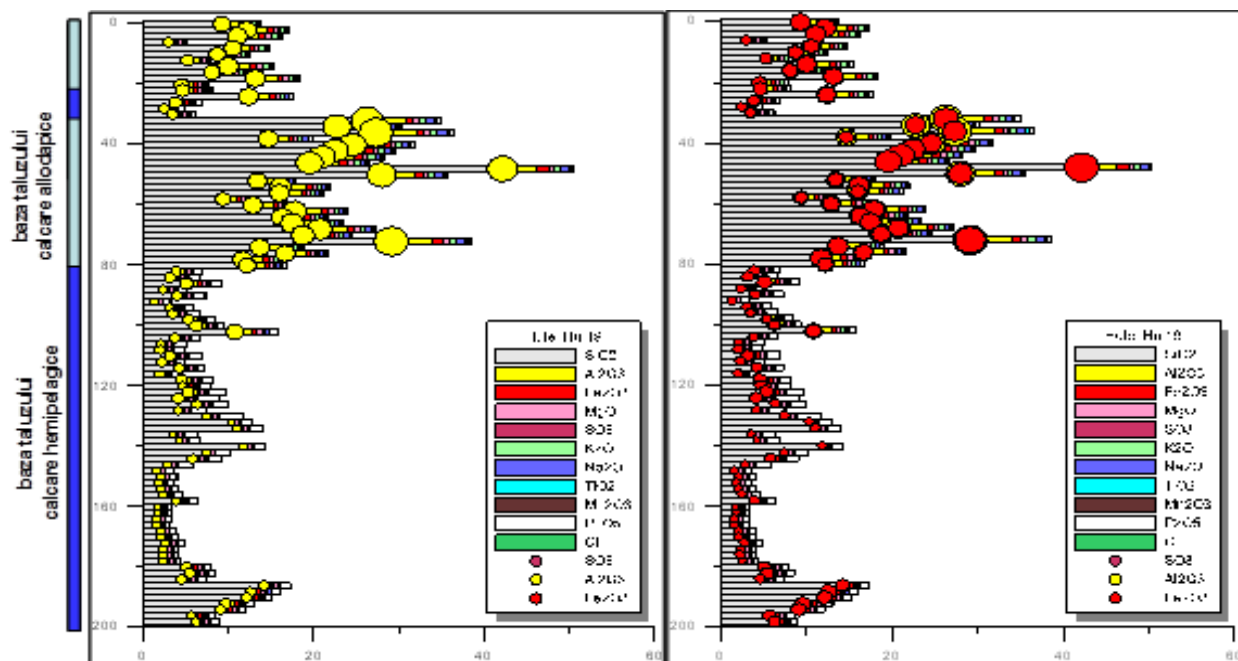


Figura 7.1 Distribuția verticală a elementelor chimice legate de componenți necarbonatici în forajele Hul11 și Hul22b din zăcământul de calcar Hulei-Mateiaș

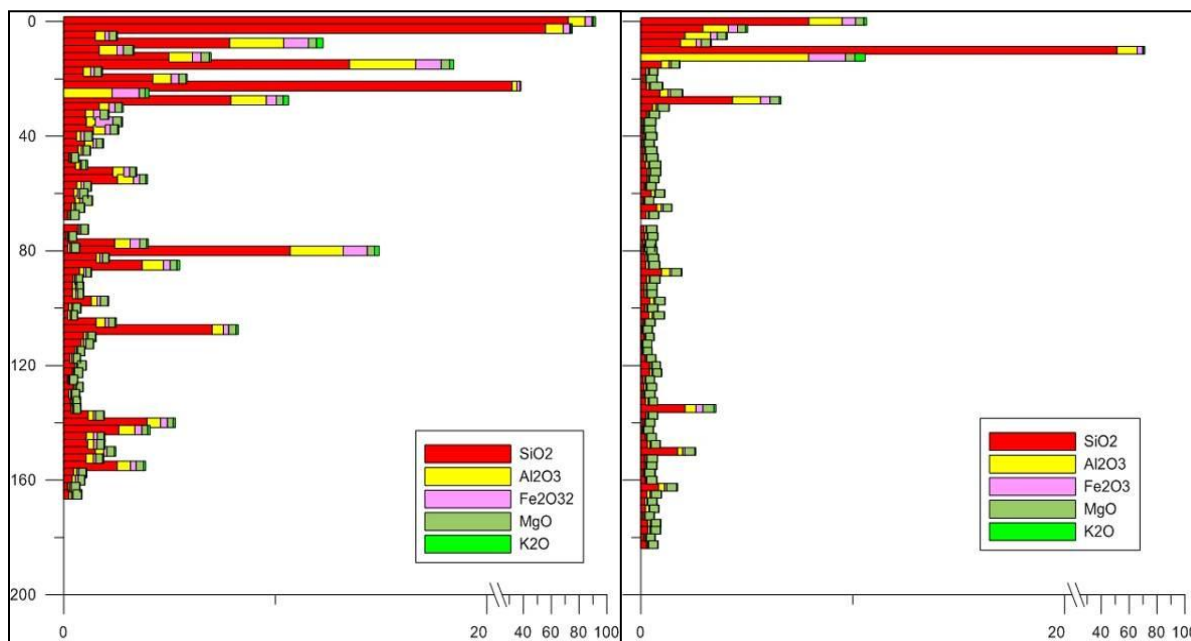


Figura 7.2 Distribuția verticală a elementelor chimice legate de componenți necarbonatici în forajele Sub03 și Sub16 din zăcământul de calcar Subpiatră

Distribuția spațială a elementelor chimice din depozitele de calcar prin utilizarea modelelor variogramelor

Pentru a evalua tendințele și legile de variație ale distribuției spațiale ale compuşilor chimici am apelat la studiul statistic prin calculul variogramelor elementelor chimice pentru compuşii majori, minori și urmă. Pentru a evalua dinamica evoluției într-un spațiu 3D, calculul

variogramelor a avut un caracter omnidirecțional, ceea ce înseamnă că acesta s-a realizat ținând cont de evoluția verticală a variabilelor chimice în datele de foraj, de la suprafață înspre adâncime.

Similaritatea distribuției spațiale a elementelor chimice și semnificațiile ei genetice

În cazul Forajului Hul11 se remarcă relativ ușor relația între prezența și participarea fierului în relație cu participarea materialului argilos clastic. Putem astfel sublinia și argumenta relația genetică între aportul siliciclastic în aria de sedimentare și respectiv oxi-hidroxizii de fier (Fig. 7.3).

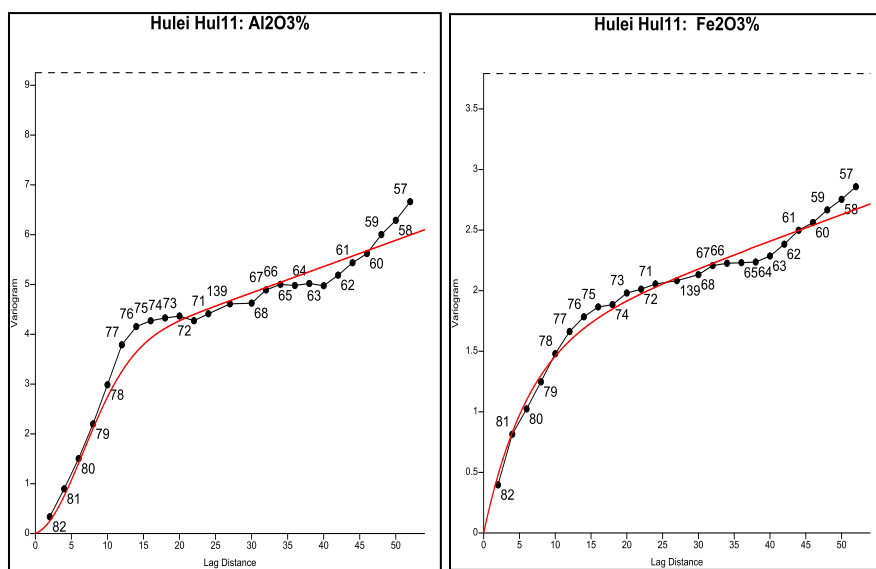


Figura 7.3 Variogramele Al_2O_3 și Fe_2O_3 subliniind relația genetică a fierului cu minerale argiloase în forajul Hul11 din zăcământul de calcar Hulei-Mateiaș utilizând un model linear ascendent combinat cu unul gaussian

Controlul ciclurilor eustatice marine asupra distribuției verticale a elementelor chimice investigate

Fiecare secvență depozițională este înregistrarea unui ciclu de nivel marin relativ. În consecință, secvențele depoziționale au o structură internă predictibilă relativ la suprafețe și sistemele de standuri care le compun.

Există câteva modele ale sistemelor de standuri în interiorul secvențelor depoziționale, cel mai cunoscut și aplicabil în domeniul seriilor carbonatice prezintă însă următoarea succesiune: sistemul coborât al nivelului marin (LST - Low Stand System Tract), sistemul transgresiv (TST-Transgressive System Tract) și sistemul înalt al nivelului marin (HST-High System Tract). Din acest punct de vedere, o secvență începe cu o creștere lentă, urmată de o scădere a nivelului marin, care se continuă cu a doua scădere de nivel. Aceste sisteme de standuri sunt limitate de importante suprafețe limitative. Sistemele de stand coborât și transgresiv sunt separate de o suprafață de transgresiune (TS – Transgressive Surface). Sistemele de stand transgresiv și de stand înalt sunt separate de o suprafață de inundație maximală (MFS - Maximum Flooding Surface).

În cazul forajelor de cercetare a succesiunii carbonatice din zăcământul Subpiatră, studiul variogramelor a evidențiat frecvent o evoluție oscilatorie repetitivă a modelului experimental.

Modelarea acestui proces a putut fi realizată utilizând două tipuri de modele, unul liniar cu o pantă ascendentă, peste care a fost suprapus un model sinusoidal.

Un exemplu reprezentativ este cazul forajului Sub05 din zăcămintul de calcar Subpiatră, foraj care străbate o succesiune stratigrafică continuă și în care parametri de modelare sunt identici, atât în cazul produșilor autigeni, reprezentați prin oxidul de calciu (CaO), cât și în cazul celor allogeni (siliciclastici) transportați pe platforma carbonatică din marginea bazinului și reprezentați prin materialul argilos (SiO_2 , Al_2O_3 etc) (Fig. 7.4).

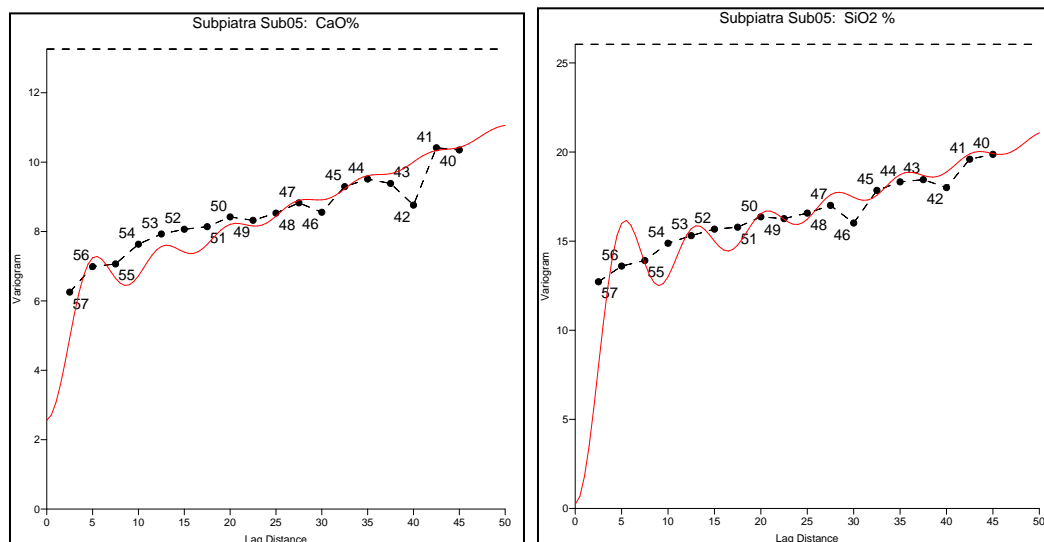


Figura 7.4 Modelarea ciclicităților modelului experimental al variogramelor CaO și SiO_2 utilizând un model liniar combinat cu un model sinusoidal în forajul Sub05 din zăcămintul de calcar Subpiatră

Sincronismul comportamentului compușilor autigeni carbonatici cu cel al componentelor siliciclastici argiloși și respectiv cu cel al fierului argumentează transportul simultan al componentelor allogeni în bazinul de sedimentare și respectiv o distribuție în sediment, controlată de același tip de proces bazinal (Fig. 7.5).

Un astfel de proces poate fi atribuit unui factor global de control în bazinul de sedimentare de tipul fluctuațiilor de nivel marin relativ (Houlding, 2000). Considerând scara ciclurilor la care acestea se dezvoltă, de ordinul a 15-25m, aceste variații în bazin au putut influența și deci controla dezvoltarea platformei carbonatice, în consecință aceste variații pot fi considerate de tip eustatic.

Acceptând o influență eustatică asupra suitei sedimentare studiate, tendința crescătoare a modelului variogramei pare să indice în aceeași măsură o creștere a adâncimii bazinului de sedimentare. Trebuie remarcat aici amplitudinea mai mare a ciclurilor în partea superioară a succesiunii, cicluri care se atenuează apoi înspre partea bazală. Această ipoteză este susținută de studiul microfaciesal al succesiunii calcarelor din perimetrul investigat, care în adâncime pune în evidență faciesuri de platformă carbonatică cu rudiști, iar în partea superioară identifică faciesuri loferitice cu frecvente cicluri intertidale, în care amprenta ciclurilor eustatice este bine conservată.

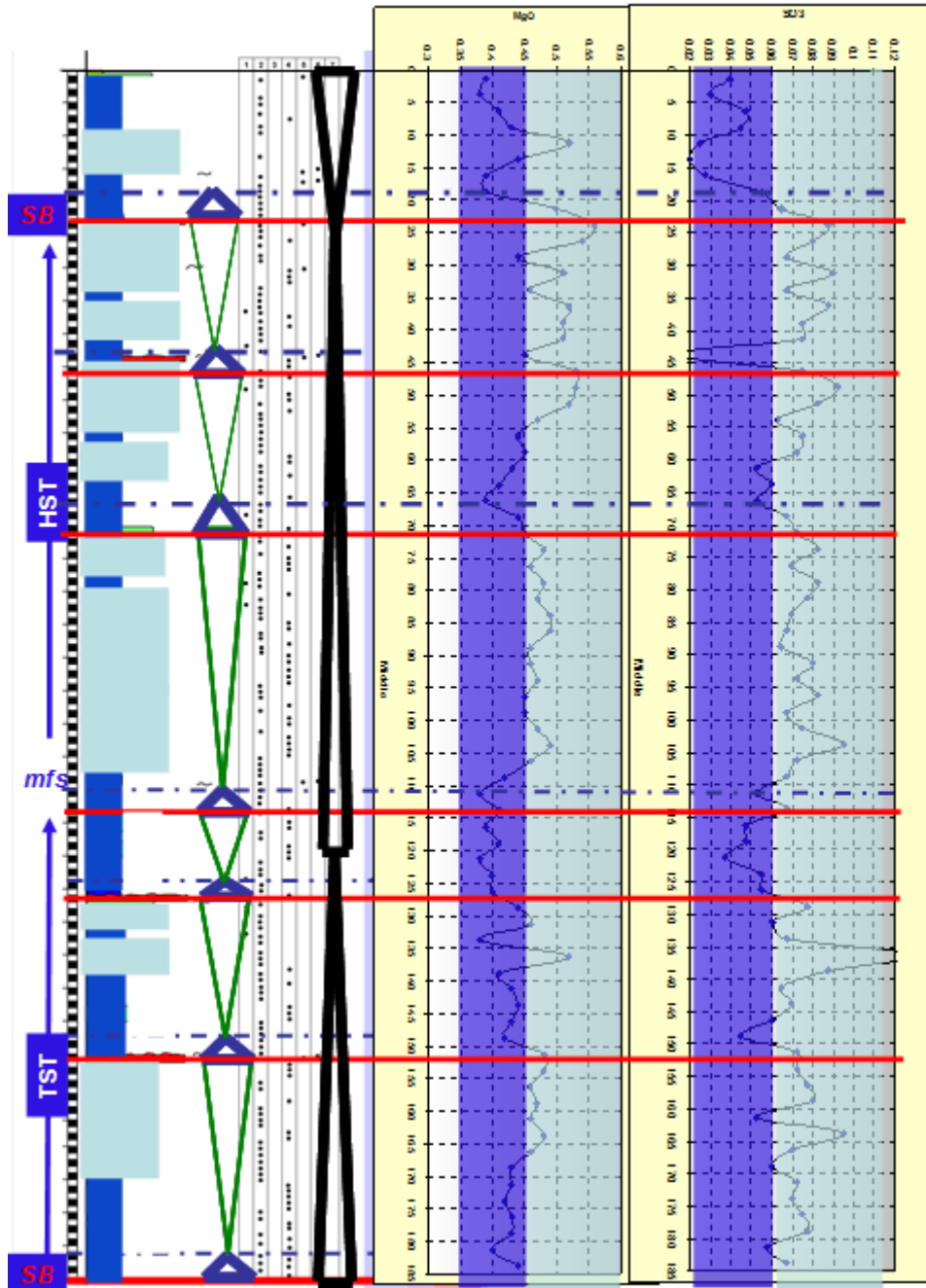


Figura 7.5 Utilizarea variațiilor MgO și SO₃ din forajul Sub16 din zăcămintul Subpiatră în definirea secvențelor de sedimentare. SB - limita de secvență, TST- stand transgresiv, mfs - suprafață de inundație maximală, HST- stand înalt

În cazul investigării unor succesiuni stratigrafice discontinue, întrerupte de schimbări litologice bruște (interceptarea unor falii sau a unei umpluturi carstice), modelul experimental al variogramei înregistrează salturi distincte (Fig. 7.6).

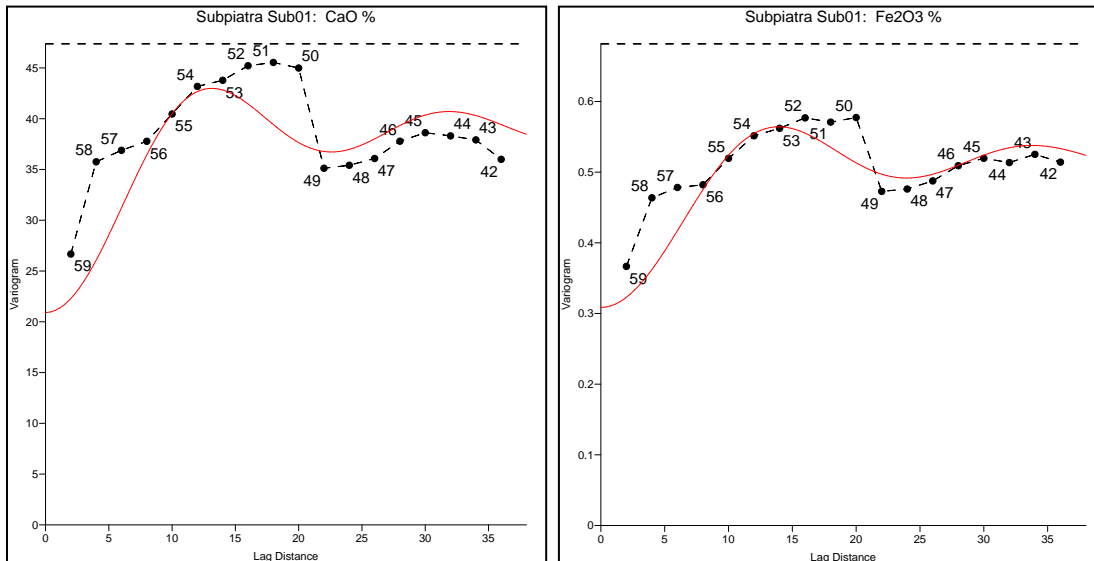


Figura 7.6 Schimbări litologice majore identificate în modelul experimental al variogramei prin traversarea unei falii în forajul Sub01 din zăcământul Subpiatră

Controlul proceselor diagenetice în legile de distribuție verticală a elementelor chimice investigate

Pentru analiza distribuției verticale a unor compuși ce poartă o amprentă a proceselor diagenetice, cum sunt SO_3 și MgO , seria continuă a datelor din foraj a fost împărțită în clase pentru o analiză pe histogramme, iar acestea au fost comparate cu o curbă optimă de distribuție normală (Fig. 7.7). În ambele cazuri se observă o distribuție a celor doi compuși care, cu excepția unor ușoare asimetrii, se apropie de o lege de distribuție normală.

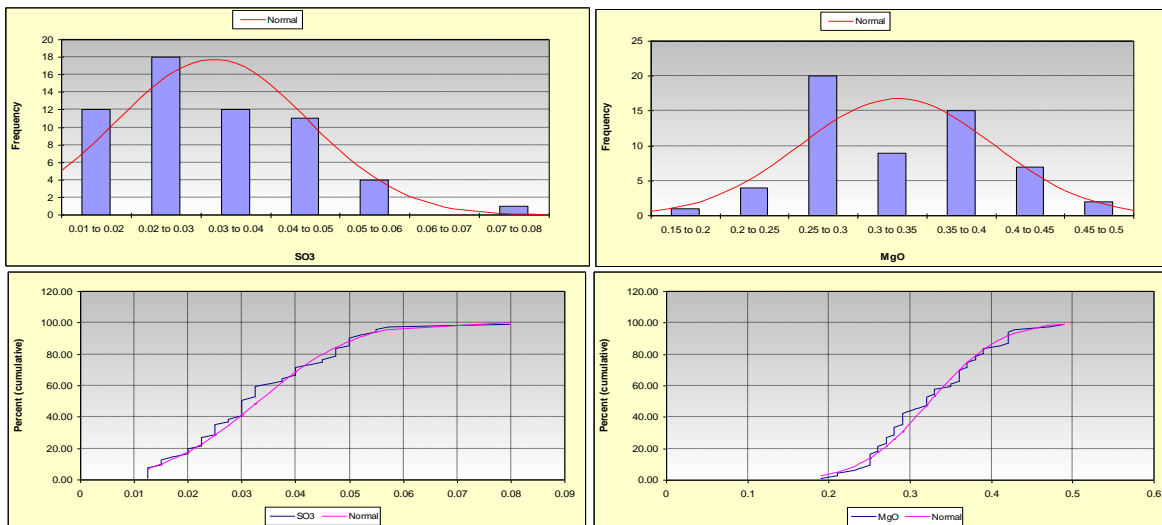


Figura 7.7 Teste de normalitate în distribuția statistică a SO_3 și MgO în forajul Sub05 din zăcământul Subpiatră

O astfel de analiză poate să identifice o lege de distribuție posibilă, dar nu oferă însă imaginea variabilității spațiale a celor două variabile, așa cum poate fi determinată prin analiza

variogramelor. În ambele cazuri, modelul experimental al variogramei a putut fi modelat utilizând un model cu parametri de distribuție gaussiani.

În modelul experimental al variogramei trebuie remarcată prezența unei serii de ciclicități periodice, în special în partea superioară a succesiunii, care sugerează influența unor fluctuații generate de un control eustatic. Chiar dacă aceste fluctuații nu au putut fi modelate cu un model oscilatoriu, nu exclud totuși posibilitatea ca acești produși chimici să poarte amprenta unui control al nivelului marin în bazinul de sedimentare (Fig. 7.8).

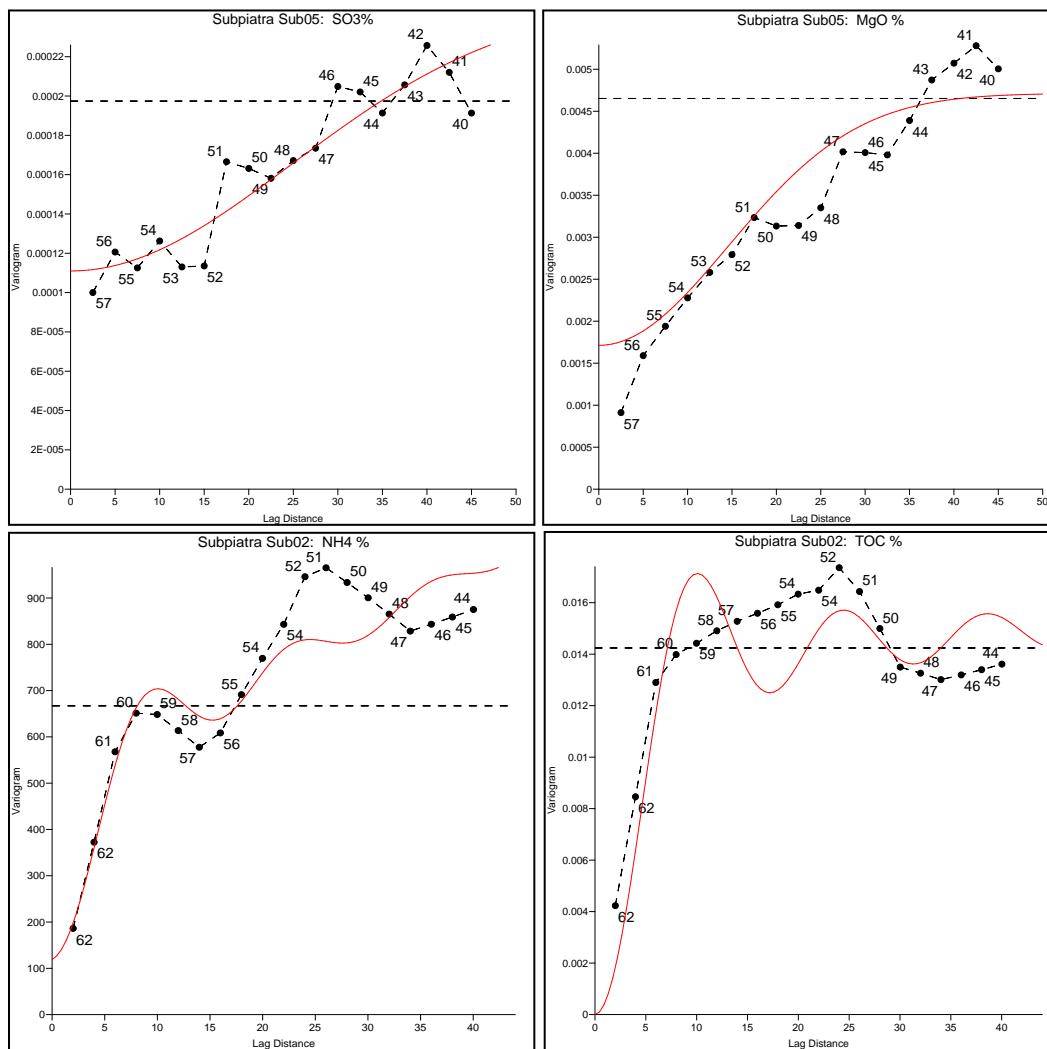


Figura 7.8 Modele experimentale și legea de distribuție gaussiană a SO₃ și MgO

în forajul Sub05, respectiv NH₄ și TOC în forajul Sub02, ambele foraje din zăcămintul de calcar Subpiatră

În concluzie, calculul variogramelor a reușit să pună în evidență și să diferențieze de fiecare dată modelul de distribuție al componentilor autigeni comparativ cu al celor allogeni siliciclastici și de asemenea modelul aleatoriu al distribuției compușilor diagenetici.

7.3 Analiza elementelor chimice cu impact asupra mediului: TOC, NH₃, SO₃ piritic și metale grele

Studiul acelor elemente chimice din materia primă naturală care au un impact de mediu relevant în procesul de producție s-a concentrat în principal asupra următorilor componenți: carbon organic total (TOC), amoniac (NH₃), sulf piritic (SO₃ piritic) și metale grele.

Investigațiile de laborator au fost efectuate pe probe compozite de material din carote sau detritus de foraj. O probă compozită este reprezentativă pentru 10m de succesiune geologică carotată și este compusă din 5 probe elementare cu o lungime de 2m. Pentru fiecare tip de zăcământ au fost analizate între 23 și 46 de probe compozite.

Diferențele comportamentale ale celor trei elemente de mediu studiate sunt evidențiate în Figura 7.9 și pot fi vizualizate în cazul fiecărui tip de zăcământ prin calculul distribuției elementelor statistice majore cu ajutorul diagramelor de tip Box & Whisker.

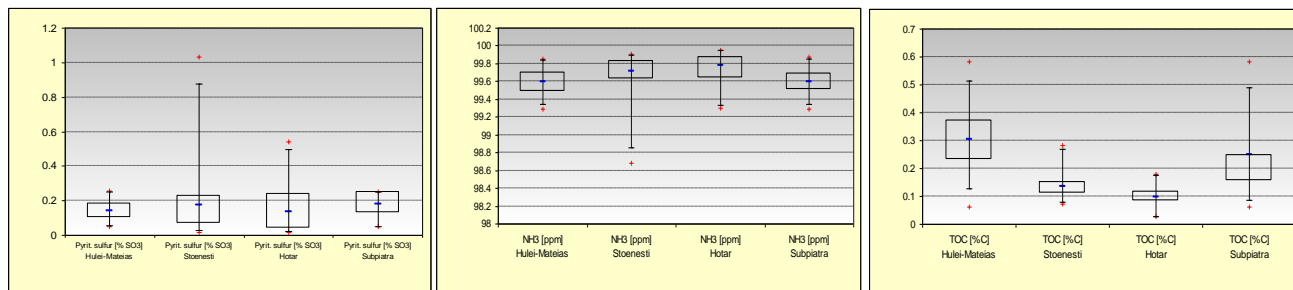


Figura 7.9 Diagrama Box&Whisker pentru SO₃ piritic, NH₃, TOC pentru cele patru zăcăminte studiate

Conform diagramelor, conținuturile medii de SO₃ piritic se află în același ordin de mărime, însă este de remarcat variația mai largă a valorilor în cazul mării Hotar și argilei Stoenești, comparativ cu valorile înregistrate în calcare. În același timp, maximele de conținut de SO₃ piritic sunt mai mari în succesiunile de argile și marne, comparativ cu succesiunile carbonatice.

NH₃ are un comportament asemănător cu SO₃ piritic, cu un spectru de variație mai larg în cazul depozitelor argiloase și aceasta la conținuturi medii comparabile.

Valorile medii ale TOC-lui sunt mai ridicate în depozitele carbonatice (depozite de origine organogenă) și mai scăzute în cele argiloase. În același timp, variabilitatea TOC-lui este mai mare în calcare, care prezintă astfel un spectru larg de distribuție.

Suplimentar calculelor anterioare, am încercat în continuare să prezint procentul relativ al acestor elemente într-un sistem de trei componente cu ajutorul diagramelor ternare. O astfel de abordare este destul de frecvent utilizată în chimia și ingineria mediului pentru a ilustra schemele de distribuție a compoziției chimice în cazul rocilor.

Pentru o astfel de reprezentare ternară, cele trei componente studiate au fost normalizate.

Analiza celor două diagrame subliniază două tendințe comportamentale distincte:

- în cazul calcarelor, pentru un domeniu de variație al TOC-lui relativ limitat, SO₃ piritic și respectiv NH₃ variază în limite destul de largi (Fig. 7.10 stânga);
- în cazul argilelor, la valori restrânse de variație ale NH₃, TOC-ul și SO₃ piritic se dezvoltă în limite mai largi (Fig. 7.10 dreapta).

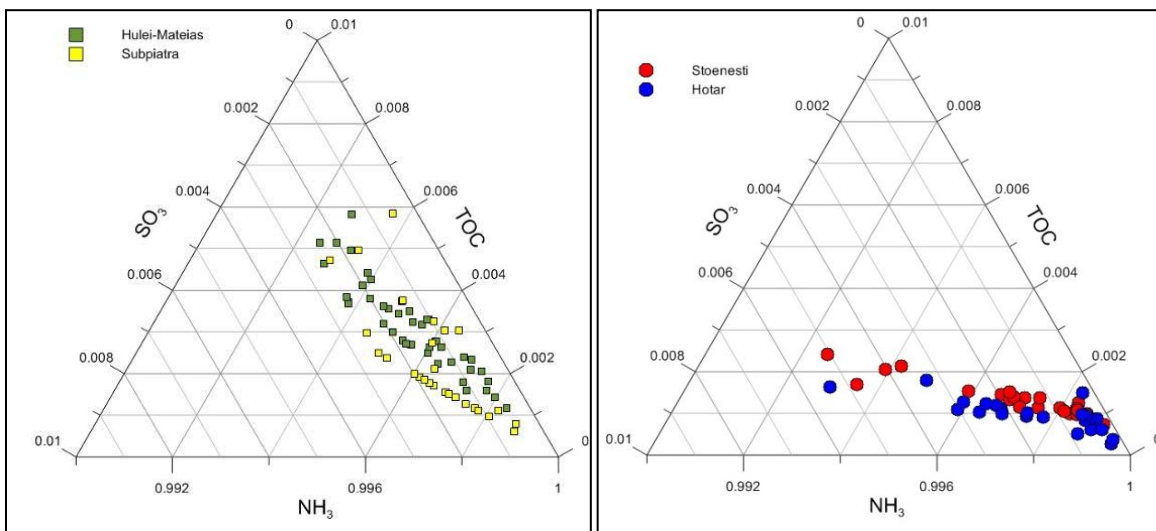


Figura 7.10 Diagrame ternare ilustrând distribuția elementelor chimice cu impact asupra mediului pentru cele patru zăcăminte studiate

Pentru a detalia tendințele comportamentale ale celor trei componente am apelat și la o analiză cu diagrame de corelație de tip Scatterplot și Class Scatterplot. În cazul acestor diagrame, elementele a două variabile date sunt proiectate caz după caz, unul în funcție de celălalt. Suplimentar, aceste cazuri pot fi grupate în funcție de valorile adiționale a unei a treia variabile, considerată variabilă de grupare. Dacă proiectăm pe o diagramă valorile SO_3 piritic și respectiv cele ale TOC-ului în funcție de conținuturile de NH_3 din probe, în toate cele patru zăcăminte se recunoaște relativ ușor o corelare negativă pe grupuri de variabile: o corelare puternic negativă între NH_3 și TOC și o corelare negativă între NH_3 și SO_3 piritic. Dacă pe o diagramă Class Scatterplot proiectăm valorile SO_3 piritic în funcție de TOC și utilizăm NH_3 ca și variabilă de grupare, putem remarca din nou existența unor tendințe de corelare, însă de această dată o corelare pozitivă: TOC-ul se corelează pozitiv cu SO_3 piritic pentru toate zăcămintele studiate, iar coeficienții de corelare dintre TOC și SO_3 piritic sunt influențați de conținuturile variabilei de grupare, respectiv de NH_3 (Fig. 7.11).

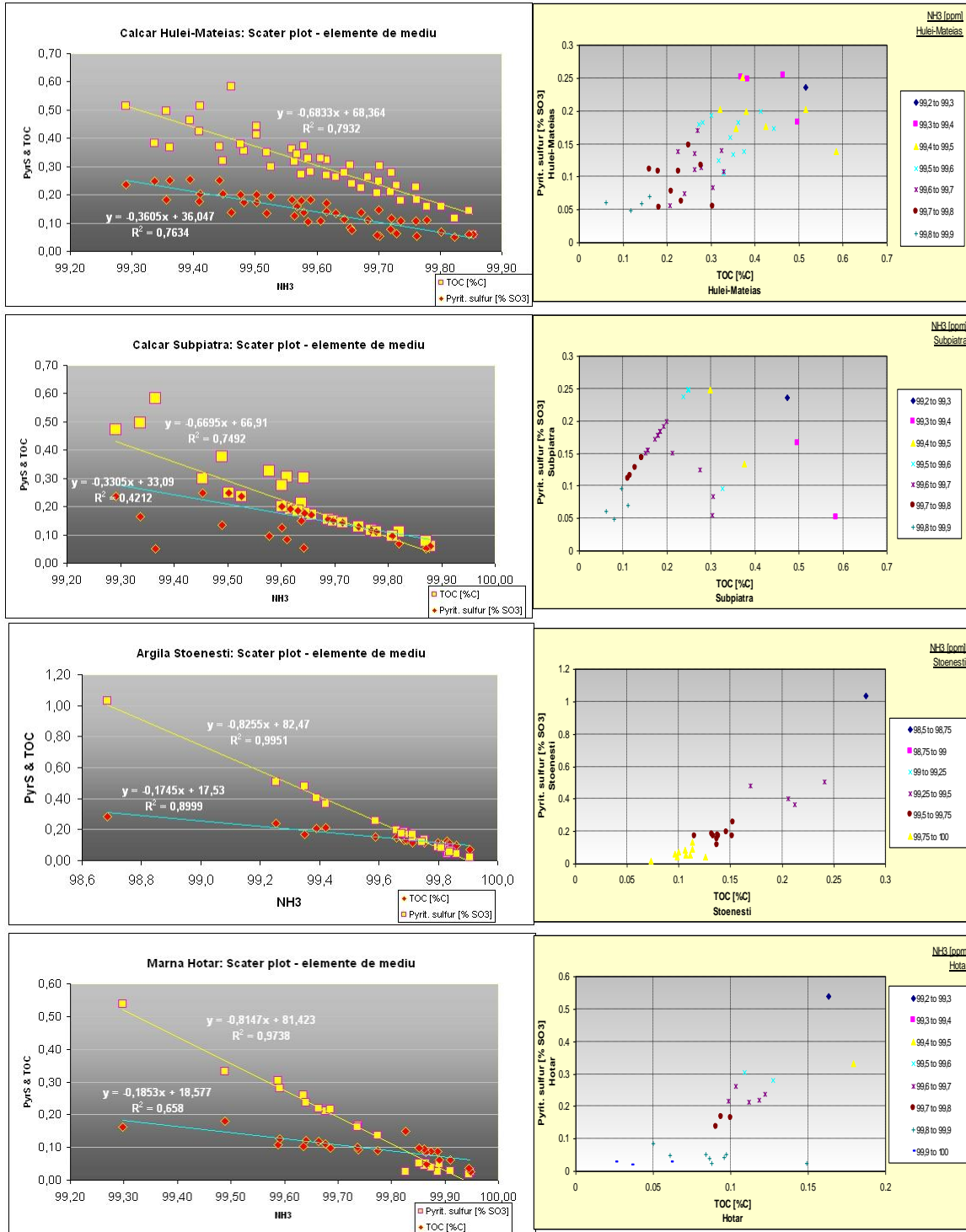


Figura 7.11 Diagrame ScatterPlot și ClassScatterPlot pentru NH_3 vs. TOC și SO_3 piritic ilustrând corelația elementelor de mediu pentru cele patru zăcămine studiate

Pentru a înțelege modul în care interacționează cele trei elemente chimice cu impact asupra mediului, am apelat și la o diagramă de corelare de tip Pearson. Coeficienții de corelare Pearson reprezintă o măsură a dependenței liniare dintre variabilele analizate considerând un

anumit interval de măsurare. Matricea coeficienților de corelare Pearson este prezentată în Tabelul 7.1 și confirmă ipotezele de lucru enunțate anterior.

Tabelul 7.1 Diagrama de corelare Pearson pentru cele patru zăcăminte studiate: Celulele galbene reprezintă coeficienți de corelare negativă între SO₃ piritic, TOC și NH₃, iar celulele albastre și gri reprezintă coeficienți de corelare pozitivă între SO₃ piritic și TOC

Pearson correlation	NH ₃ [ppm] Hulei-Mateias	NH ₃ [ppm] Stoenesti	NH ₃ [ppm] Hotar	NH ₃ [ppm] Subpiatra	TOC [%C] Hulei-Mateias	TOC [%C] Stoenesti	TOC [%C] Hotar	TOC [%C] Subpiatra	Pyrit. sulfur [% SO ₃] Hulei-Mateias	Pyrit. sulfur [% SO ₃] Stoenesti	Pyrit. sulfur [% SO ₃] Hotar	Pyrit. sulfur [% SO ₃] Subpiatra
NH ₃ HM					-0.89				-0.87			
NH ₃ Sto						-0.95				-1.00		
NH ₃ Hot							-0.81				-0.99	
NH ₃ Sub								-0.87				-0.65
TOC HM	-0.89								0.70			
TOC Sto		-0.95								0.92		
TOC Hot			-0.81								0.71	
TOC Sub				-0.87								0.18
Pyrit. sulfur HM	-0.87				0.70							
Pyrit. sulfur Sto		-1.00				0.92						
Pyrit. Sulfur Hot			-0.99				0.71					
Pyrit. sulfur Sub				-0.65				0.18				

Analiza metalelor grele s-a realizat pe probe compozite din carote, 5 până la 14 eşantioane pe tip de depozit, reprezentând în general produsul a 8-10 probe elementare (16 până la 20m lungime probă de carotă). În consecință, informația la nivelul metalelor grele este mai mult o caracterizare a zăcămintului în ansamblul și mai puțin specifică arhitecturii interne a acestuia. Conținuturile de metale grele influențează atât elementele de calitate a produsului final, dar și concentrația emisiilor la coșul cuptorului de clincher. În consecință, aceste elemente se monitorizează atât la nivel de carieră (în materia primă naturală) cât și în combustibilii convenționali și alternativi, astfel încât să se obțină un nivel final estimativ al emisiilor la coș în limitele admise de lege (Tab. 7.2).

Tabelul 7.2 Valorile concentrațiilor de metale grele în cele patru zăcăminte studiate

	Subpiatra (calcar)	Hulei-Mateias (calcar)	Hotar (marna)	Stoenesti (marna)
Hg (ppm)	0.01	0.01	0.05	0.03
Σ(Cd, Tl) (ppm)	1.01	1.02	1.09	1.05
Σ(Sb, As, Pb, Cr, Cu, Mn, Ni, V) (ppm)	133.40	112.24	578.36	687.47

Capitolul 8

Discuții și interpretări asupra metodelor de control a emisiilor generate în procesul de fabricație al clincherului

8.1 Controlul cantitativ al emisiilor provenite din materia primă naturală folosind teste de laborator

8.1.1 Rezultatele testelor de laborator pentru zăcămintele de calcar Subpiatră și marnă Hotar, Aleșd

Rezultatele simulării de eliberare în atmosferă a compușilor organici volatili (VOC)

Primul pas al unui astfel de test este analiza comportamentului probelor de materie primă naturală în laborator. În această etapă, pentru proba de calcar Subpiatră și marnă Aleșd,

componenții volatili principali (CH₄, C₂H₂ etc) sunt eliberați în atmosferă într-un interval normal de temperatură, interval specific componentelor materiilor prime utilizate în producția clincherului, respectiv în intervalul dintre 200 – 600⁰C. CH₄, ca și cea mai abundentă specie organică este emis la o temperatură ușor mai ridicată (aproximativ 700⁰C), ceea ce este considerat din nou un nivel normal pentru acest compus relativ stabil.

Conform testelor de laborator, se estimează că materiile prime utilizate din zăcămintele de la Aleșd vor dezvolta emisii scăzute de VOC într-un cuptor cu preîncălzitor cu 4 etaje, considerând ca acestea vor fi utilizate 100% (calcar sau marnă) (Tab. 8.1)

Tabelul 8.1 Predicția emisiei de VOC la coșul cuptorului de clincher considerând participarea 100% a fiecărui material, raportat la valori normale (condiții normale, uscat, 10% O₂)

Compus organic	Unitate de măsură	Probă compozită de calcar	Probă compozită de marnă
VOC ¹⁾	mgC/mc ³⁾	10	16
VOC nm ²⁾	mgC/mc ³⁾	5,8	11
C ₆ H ₆	mg/mc ⁴⁾	0,7	1,8

- 1) compuși organici volatili (incluzând metanul)
- 2) VOC nonmetanic (compuși organici fără metan)
- 3) mgCarbon / metru cub gaze
- 4) mgSubstanță / metru cub gaze

Rezultatele simulării de eliberare în atmosferă a dioxidului de sulf (SO₂)

În timpul investigației s-a observat că proba de calcar nu conține cantități detectabile de SO₃ piritic. Proba de marnă conține cantități mici de SO₃ piritic și care în urma încălzirii a eliberat o parte a acestuia sub formă de SO₂ într-un interval de temperatură de 250 – 400⁰C. Cantitățile de SO₂ eliberate din probă sunt foarte mici.

Exprimarea emisiei de SO₂ prin testul de eliberare în atmosferă în cazul celor două probe compozite de calcar și marnă indică valori foarte scăzute, în limita a 0 -10 mg/Nmc (Tab. 8.2).

Tabelul 8.2 Predicția emisiei de SO₂ la coșul cuptorului de clincher considerând participarea 100% a fiecărui material, raportat la valori normale (condiții normale, uscat, 10% O₂)

Tipul materialului	Mase eliberate de SO ₂ (mg SO ₂ /kg)
Probă compozită de calcar	< 5
Probă compozită de marnă	10

Rezultatele simulării de eliberare în atmosferă a amoniacului (NH₃)

Investigațiile asupra eliberării NH₃ din probe naturale au fost executate în atmosferă de azot pur (N₂). Pe parcursul testului s-a observat că, la încălzire, amoniacul este expulzat într-un interval de temperatură relativ larg, cuprins între 200 – 500⁰C. În limite de temperatură mai mari, între 400 – 500⁰C, eliberarea azotului din probă a fost dominată de forma oxidată (NO).

Ca și o regulă observată atân în timpul testelor de laborator, cât și în condiții reale de producție, aproximativ un sfert din conținutul de amoniac este emis la coșul cuptorului (Tab. 8.3).

Tabelul 8.3 Predicția emisiei de NH₃ la coșul cuptorului de clincher considerând participarea 100% a fiecărui material, raportat la valori normale (condiții normale, uscat, 10% O₂)

Tipul materialului	Estimarea emisiei de NH ₃ (mg NH ₃ /Nmc)
Probă compozită de calcar	4,3
Probă compozită de marnă	7,5

8.1.2 Rezultatele testelor de laborator pentru zăcămintele de calcar Hulei-Mateiaș și argilă Stoenеști, Câmpulung

De această dată au fost investigate separat două formațiuni din același zăcământ, Hulei și respectiv Mateiaș cu scopul de a identifica dacă există diferențe între parametri relevanți în estimarea emisiilor. Material argilos provine din cariera de argilă Stoenеști și este investigat separat din cele trei unități litologice distincte existente în acest depozit: silturi, alternanțe de silturi și argile și respectiv unitatea nisipoasă.

Rezultatele simulării de eliberare în atmosferă a compușilor organici volatili (VOC)

Materialul colectat din zăcământul Hulei-Mateiaș conduce la o eliberare scăzută în atmosferă a compușilor organici. Principalii compuși volatili (CH₄, C₂H₂ etc) sunt eliberați la un nivel de temperatură normal pentru componenții materiilor prime utilizate în producție, ceea ce înseamnă un nivel de temperatură între 200 și 600 °C. Metanul este emis până la o temperatură de 700°C, temperatură normală pentru acest component relativ stabil și care reprezintă aproximativ o treime din totalul emisiei de VOC.

Proba de material din zăcământul Mateiaș a eliberat un nivel ușor mai scăzut de VOC decât proba din zăcământul Hulei. Probele provenite din materialul de calcar aferent depozitului Hulei eliberează un nivel relativ scăzut de VOC. În ipoteza în care am avea ca și materie primă la cuptor un material alcătuit 100% din acest amestec, emisia estimată de VOC ar fi în jur de 12-18 mg/Nmc (Tab. 8.4).

Tabelul 8.4 Predicția emisiei de VOC la coșul cuptorului de clincher considerând participarea 100% a fiecărui material de calcar, raportat la valori normale (condiții normale, uscat, 10% O₂)

Compus organic	Unitate de măsură	Probă compozită de calcar Hulei	Probă compozită de calcar Mateiaș	Probă compozită de calcar Hulei
VOC ¹⁾	mgC/mc ³⁾	15 ± 4	18 ± 4	12 ± 4
VOC nm ²⁾	mgC/mc ³⁾	10 ± 4	12 ± 4	8 ± 4
C ₆ H ₆	mg/mc ⁴⁾	1,3 ± 0,4	1,0 ± 0,3	0,8 ± 0,2

În ceea ce privește proba de argilă, metanul este elementul predominant al emisiilor de VOC, cu o contribuție de aproximativ 40-60% din carbonul organic eliberat. Probele de material nisipos au eliberat semnificativ mai mult VOC decât cele colectate din silturi sau alternanțe de silturi cu argile. Estimarea emisiilor înregistrate se află în scara tipică de emisii de VOC pentru un depozit de calcar și respectiv argilă. Așa cum este de așteptat, probele din materialul argilos eliberează în atmosferă un conținut mai ridicat de VOC. Probele eșantionate din formațiunile de silt și respectiv de alternanțe silturi-argilă indică faptul că depozitul are o foarte bună calitate în ceea ce privește conținutul de material organic și, dacă ar fi utilizate 100% ca și materie primă la intrarea în cuptor, emisia estimată de VOC ar fi în jur de 18-23 mg/Nmc. În ceea ce privește proba eșantionată din formațiunea de material nisipos, se poate spune că are o calitate inferioară

ca și conținut de materie organică, iar dacă acesta ar fi utilizat 100% ca și component silico-aluminos la intrarea în cuptor, emisia estimată de VOC ar fi în jur de 50 mg/Nmc (Tab. 8.5)..

Aceste cantități de emisie estimată pentru fiecare tip de material folosit în amestecul de materie primă trebuie cumulate, iar rezultatul este considerat emisia totală estimată de VOC, emisie provenită din materia primă naturală pentru producția de clincher în cazul acestor două depozite.

Tabelul 8.5 Predicția emisiei de VOC la coșul cuptorului de clincher considerând participarea 100% a fiecărui material de argilă, raportat la valori normale (condiții normale, uscat, 10% O₂)

Compus organic	Unitate de măsură	Probă compozită de silt argilă Stoenești	Probă compozită de alternanțe de silturi argilă Stoenești	Probă compozită de material nisipos argilă Stoenești
VOC ¹⁾	mgC/mc ³⁾	18 ± 4	23 ± 5	48 ± 10
VOC nm ²⁾	mgC/mc ³⁾	9,7 ± 4	13 ± 4	37 ± 7
C ₆ H ₆	mg/mc ⁴⁾	1,0 ± 0,4	1,3 ± 0,5	2,0 ± 0,6

- 1) – compuși organici volatili (incluzând metanul)
- 2) – VOC nonmetanic (compuși organici fără metan)
- 3) – mgCarbon / metru cub gaze
- 4) – mgSubstanță / metru cub gaze

Rezultatele simulării de eliberare în atmosferă a dioxidului de sulf (SO₂)

Spre deosebire de eliberarea VOC-ului, în cazul SO₂ testul de eliberare trebuie să fie realizat doar pe amestecul de materii prime și nu pe fiecare component în parte deoarece componenta argiloasă eliberează cantități mari de SO₂, dar o mare parte din această cantitate va fi reabsorbită și stabilizată de către componenta carbonică din amestecul de materie primă (de exemplu sub formă de sulfat).

În cazul materialului carbonic nu s-a constatat o eliberare de emisii de SO₂, în timp ce materialul argilos și cel de amestec au eliberat SO₂ la o temperatură de 300 - 450°C.

Estimarea concentrațiilor de emisie de SO₂ provenită din materia primă naturală în cazul depozitelor aferente fabricii de ciment Câmpulung sunt redate în Tabelul 8.6.

Tabelul 8.6 Predicția emisiei de SO₂ la coșul cuptorului de clincher considerând participarea 100% a fiecărui material, raportat la valori normale (condiții normale, uscat, 10% O₂)

Tipul amestecului utilizat	Emisia de SO ₂ estimată în modul direct de funcționare al cuptorului (cu moara de făină oprită) mg SO ₂ /Nmc	Emisia de SO ₂ estimată în mod compus de funcționare al cuptorului (cu moara de făină în funcțiune) mg SO ₂ /Nmc
Amestec cu silt	2 (0-50)	1 (0-50)
Amestec cu alternanța de silturi	7 (0-60)	3 (0-50)
Amestec cu material nisipos	140 ± 50	50 (0-100)

Rezultatele simulării de eliberare în atmosferă a amoniacului (NH₃)

Pe parcursul testului de laborator, cantitatea de NH₃ eliberată dintr-o probă de calcar a avut loc la o temperatură de 200 - 400°C, iar cantitatea de NH₃ dintr-o probă de argilă la o temperatură de 400 - 600°C.

Estimarea concentrațiilor de emisie de NH₃ provenită din materia primă naturală în cazul depozitelor aferente fabricii de ciment Câmpulung sunt redate în Tabelul 8.7:

Tabelul 8.7 Predicția emisiei de NH₃ la coșul cuptorului de clincher considerând participarea 100% a fiecărui material, raportat la valori normale (condiții normale, uscat, 10% O₂)

Material utilizat	Emisia de NH ₃ estimată în mod direct/compus de funcționare a cuptorului (mg/Nmc, uscat, 10% O ₂)
Calcar Hulei 1	23/1
Calcar Mateiaș	21/1
Calcar Hulei 2	18/1
Argilă siltică	41/3
Alternanță de silturi și argile	49/3
Material nisipos	35/2

Un amestec de materii prime naturale alcătuit din 75% calcar și 25% argilă poate fi calculat din procente de masă de materie primă și ar putea fi estimată deasemenea și emisia individuală pentru fiecare tip de material. Ca și exemplu în cazul nostru, dacă am considera cel mai defavorabil scenariu și am forma un amestec de materii prime din 75% calcar și 25% argilă de calitate cea mai slabă (doar material nisipos), emisia totală de HN₃ estimată în acest caz va fi de 28 mg/Nmc în mod direct de funcționare, respectiv 1,5 mg/Nmc în cazul modului compus de operare al cuptorului.

8.2 Controlul cantitativ al emisiilor provenite din materia primă naturală prin utilizarea modelului de blocuri

Materiile prime naturale reprezintă un factor esențial în activitățile de bază din industria cimentului. Cu toate că în mod normal au o participare redusă în costul total de producție al cimentului, acestea pot totuși să aibă o influență semnificativă prin prisma calității produsului finit. Modelul de blocuri reprezintă un astfel de instrument de lucru, instrument utilizat pentru a descrie distribuția spațială a elementelor chimice, inventarul și respectiv evaluarea zăcămintului. Acest model reprezintă suportul unor decizii strategice cu privire la modul de utilizare al materiilor prime și la strategia de exploatare și devoltare a carierelor. Obiectivul calculului unui model de blocuri este obținerea unei descrieri consistente și reproductibile a depozitului, un astfel de model de blocuri reprezentând o descriere tridimensională a zăcămintului.

Pentru calculul unui model de blocuri, depozitul este împărțit într-un număr mare de blocuri mici, fiecare bloc reprezentând o unitate omogenă și respectiv convenabilă ca dimensiune în procesul de planificare a exploatării. Dimensiunile blocurilor și orientarea modelului de blocuri depind de orientarea structurilor geologice, variabilitatea chimică și elementele de constrângere în viitoarea dezvoltare a exploatării în carieră.

În primul pas, fiecărui bloc îi este atribuit un cod numeric reprezentând unitatea geologică căruia îi aparține, unitate definită conform modelului geologic al zăcămintului. Ulterior, fiecărui astfel de bloc elementar îi sunt alocate informațiile chimice colectate din foraje. Aceste date specifice fiecărui bloc sunt rezultatul proceselor de analiză statistică (variograme) și respectiv a proceselor de interpolare spațială (Fig. 8.1).

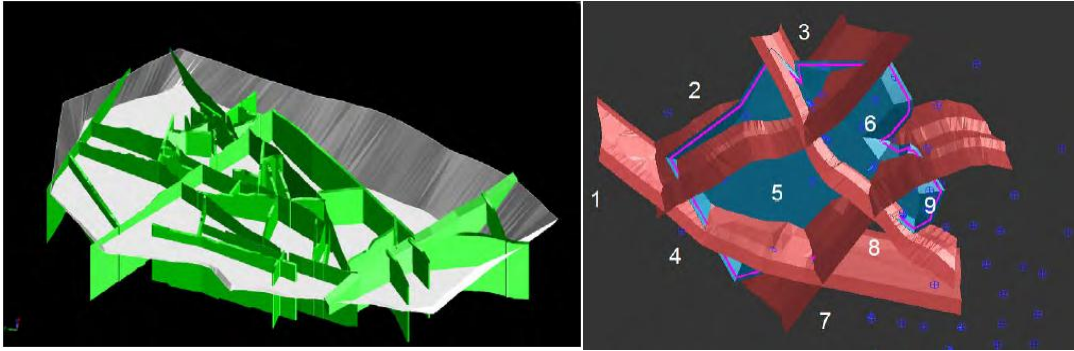


Figura 8.1 Exemplu de model geologic 3D pentru zăcămintele de calcar Subpiatră și marnă Hotar, Aleșd

Următoarea fază de evaluare a datelor este analiza statistică a datelor colectate din faza de explorare geologică. Aceasta presupune calculul parametrilor elementari de statistică descriptivă, calculul și evaluarea vizuală a histogramelor, calculul și evaluarea matricilor de corelație și analiza graficelor de corelație.

Plecând de la parametri cantitativi ai variogramelor și respectiv log-urile verticale ale forajelor, au fost definite limitele de extrapolare laterală și verticală a elementelor chimice și de mediu, respectiv dimensiunile maxime ale blocurilor elementare din modelul de blocuri:

- zăcămintul Subpiatră: 25m x 25m x 15m
- zăcămintul Hotar: 25m x 25m x 5m
- zăcămintul Hulei-Mateiaș: 25m x 25m x 12m
- zăcămintul Stoenеști: 25m x 25m x 4m

Variabilele chimice și de mediu analizate/interpolate, respectând legile de distribuție spațială identificate statistic au fost memorate în modelul de blocuri. Adicional, o serie de alte tipuri de date au fost adăugate în model cu scopul de a permite vizualizarea depozitului, de exemplu unitățile geologice și respectiv evaluarea detaliată a resurselor și rezervelor, precum și a programării, considerând diferitele tipuri de materiale și gradul de confidență a predicției.

Pentru exploatarea informației din modelul de blocuri există diferite programe informatice specializate dintre care unele sunt disponibile la scară largă, în timp ce altele sunt personalizate și dezvoltate doar de către diferite companii. În lucrarea de față, modelul de blocuri este operat cu ajutorul programului QSO Expert. Programul a fost dezvoltat în cadrul Grupului Holcim și permite diferite operații cu modelul de blocuri, printre care: vizualizarea distribuției spațiale a diferitelor variabile din model (de exemplu elementele de mediu), inventarul blocurilor sau volumelor cu o anumită calitate și conținut, simularea exploatării zăcămintului ținând cont de un set de constrângeri, cum sunt cele de mediu sau calitate în cazul de față.

În scopul analizei distribuției spațiale a elementelor de mediu în zăcămintele studiate, modelul de blocuri permite o vizualizare rapidă a acestor variabile. În cazurile studiate, elementele de mediu care prin cantitate și respectiv variabilitatea lor spațială au putut fi modelate sunt clorul (Cl) și respectiv sulful (exprimat sub formă de SO₃). În cazul amoniacului, cel de-al treilea element de mediu analizat în cadrul capitolului de geostatistică, cantitatea și respectiv variabilitatea acestuia au fost mai puțin relevante pentru a putea fi calculat cu acuratețe și introdus ca și variabilă în modelul de blocuri aferent acestor depozite. Distribuția spațială a clorului și sulfului indică tipul de control genetic, tectonic, litologic și subordonat diagnetic, fenomene care sunt ușor vizibile în succesiunile siliciclastice și în aceeași măsură în cele carbonatice. În cazul zăcămintelor de marnă și argilă, atât distribuția clorului (Fig. 8.2), cât și cea

a sulfului (Fig. 8.3) este pusă în evidență de elementele de stratificație care subliniază diferențieri litologice și respectiv faciesale relevante, cum sunt cele de tip argilă/nisip.

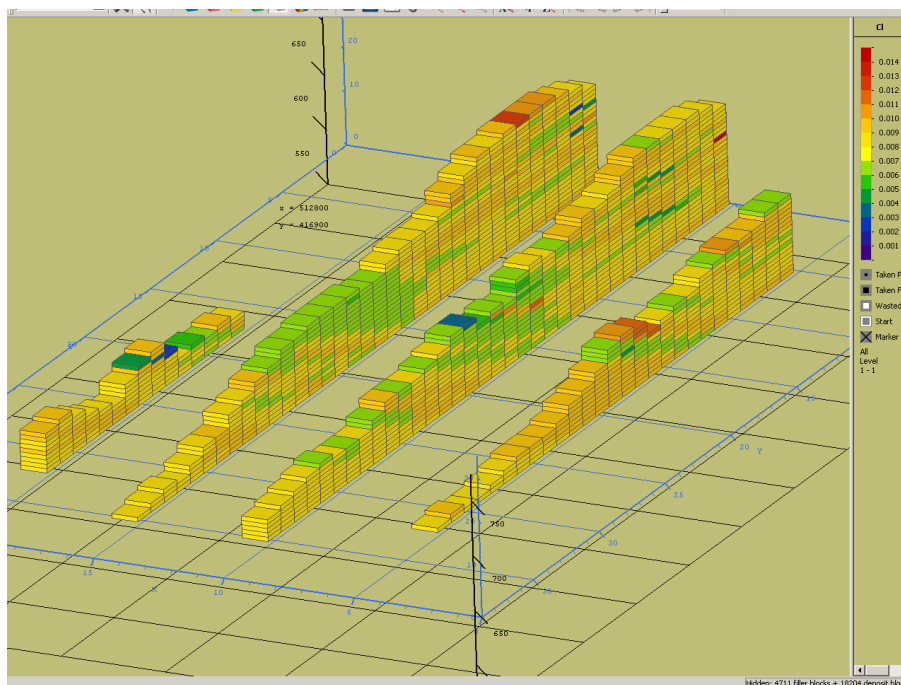


Figura 8.2 Modelul de blocuri care ilustrează distribuția clorului în zăcămintul de argilă Stoenești, Câmpulung

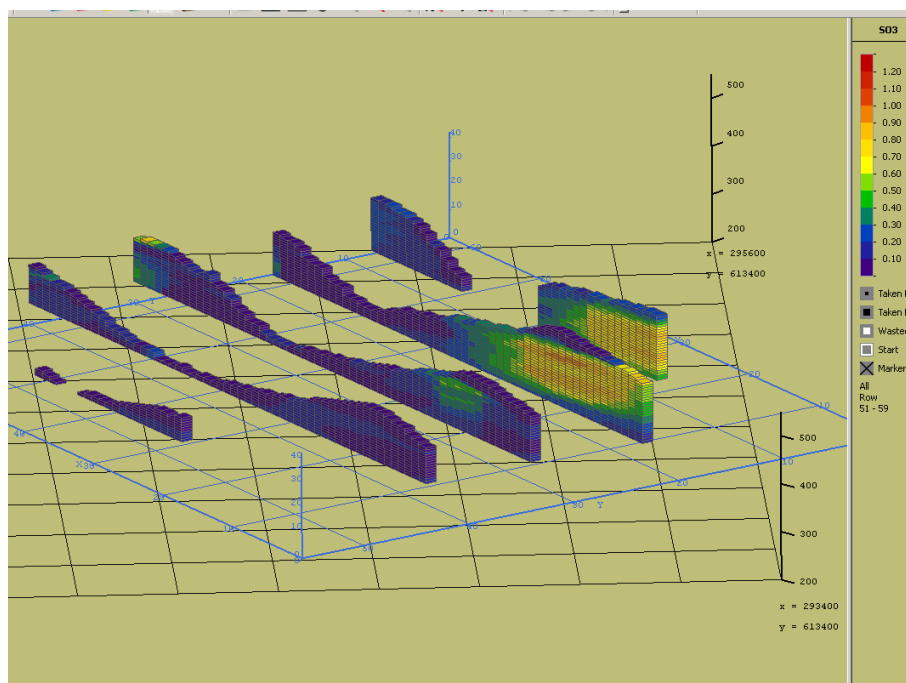


Figura 8.3 Modelul de blocuri care ilustrează distribuția SO₃ în zăcămintul de marnă Hotar, Aleșd

În cazul zăcămintelor de calcar, zonele de contaminare cu argile cum sunt fracturile în cazul calcarului de la Aleșd sau faciesuri de contaminare tectonică sau de taluz distal de la Câmpulung sunt cele care prezintă îmbogățiri evidente în clor și sulf, comparativ cu masa generală a zăcămintului.

O dată calculate aceste modele de blocuri, prin utilizarea QSO Expert variațiile elementelor de mediu din zăcămint pot fi controlate și stabilizate prin soluțiile oferite de exploatarea selectivă și respectiv de amestec a materialelor din diferite blocuri. O astfel de metodă permite utilizarea în întregime a depozitului, inclusiv a materialelor aparent cu conținuturi nocive, crescând durata de viață a zăcămintului și posibilitatea de a furniza un material cu specificațiile solicitate de procesul de producție, adică o materie primă naturală cu compoziție constantă și fără risc de impact asupra emisiilor de la coșul cuptorului de clincher.

CONCLUZII

Lucrarea de față se intitulează **Influența materiilor prime naturale asupra emisiilor la coș în procesul de fabricație al cimentului** și abordează o problemă plasată la limita dintre geologie și respectiv ingineria mediului, identificând o aplicabilitate practică imediată în industria cimentului. Studiul are la bază date geologice, geochimice și de mediu, date provenind din evaluarea zăcămintelor exploatare de către Holcim (România) SA în fabricile de ciment de la Aleșd, județul Bihor și respectiv Câmpulung, județul Argeș. Zăcămintele studiate sunt esențiale pentru activitatea de bază a acestei companii, având o influență directă în costul de producție, calitatea produsului și respectiv impactul lor asupra protecției mediului. În același timp, am avut în vedere faptul că zăcămintele de materii prime naturale nu sunt resurse regenerabile, iar pentru a fi favorabile atât cerințelor de mediu cât și celor de calitate în egala măsură, acestea trebuie să fie planificate și exploatate rațional.

O astfel de cercetare oferă o metodă de control asupra nivelului de compuși chimici care generează un aport de emisie provenită din materiile prime utilizate în procesul real de producție al cimentului. Printre acești compuși se regăsesc și cei studiați în aceasta lucrare, respectiv SO₂, VOC și NH₃. Nivelul emisiilor generat doar de materiile prime naturale, considerat de altfel **nivelul de referință al emisiilor** trebuie bine determinat și cunoscut astfel încât, ulterior, să se poată estima cantitățile de emisii suplimentare care provin din utilizarea unor materii prime alternative și respectiv utilizarea combustibililor tradiționali și alternativi. În consecință, metoda propusă în această lucrare contribuie pe de o parte la optimizarea exploatării zăcămintelor de resurse naturale, respectiv a creșterii duratei de viață a acestora, iar pe de altă parte oferă un instrument de control în formarea și eliberarea cantității finale de emisii generate în atmosferă.

Materiile prime naturale utilizate în industria cimentului sunt reprezentate de roci sedimentare, calcare, argile, nisipuri și roci de tranziție ale acestora. Analiza aportului elementelor cu impact de mediu a fost făcută utilizând metodele specifice studiului geologiei rocilor sedimentare (petrogeneza/procesualitatea sedimentară, analiza de facies, analiza mediilor depoziționale sedimentare etc) și respectiv metode geochimice și de geostatistică descriptivă și de modelare a distribuției spațiale. Toate determinările, modelările și interpretările au avut ca și scop final descifrarea procesualității depoziționale și post-depoziționale (diagenetice), care să ajute la cuantificarea legilor de distribuție spațială în zăcămint a elementelor de mediu și în final la construirea unui model de blocuri a zăcămintului.

Compușii organici sunt reprezentați prin diverse tipuri de kerogen și subordonat bitumen, cu origine marină sau continentală, reprezentând resturi de materie organică acumulată în bazinul de sedimentare. Evaluarea conținutului în materie organică prezentă în rocă și respectiv a potențialului de generare a unor emisii de compuși organici se realizează prin cuantificarea conținutului de **carbon organic total (TOC)**.

Sulful poate fi prezent atât în forma anorganică, pirit, greigit, marcasit, sulf nativ sau sulfat, cât și sub formă organică. Proporția dintre piritul anorganic și cel organic depinde de sursa și tipul de kerogen conservat în rocă. Originea sulfului este legată în principal de procesualitatea microbacteriană care poate disponibiliza sulf, atât din apa de mare unde este prezent sub formă de sulfat (SO_4^{2-}), cât și din substanța organică în timpul procesului de degradare bacteriană a acesteia. În procesul de producție, nivelul emisiilor de sulf din materia primă sunt controlate de compușii sulfului prezenți în formă redusă, atât din sulfuri, cât și din substanțe organice. În consecință, evaluarea conținutului de sulf instabil și respectiv măsurarea potențialului de generare a emisiilor de sulf se realizează prin cuantificarea conținutului de **sulf piritic**.

Amoniacul reprezintă de asemenea un produs de degradare a substanței organice prezentă în roci. Extragerea și eliberarea azotului din compușii organici are loc ca urmare a intervenției proceselor de transformare bacteriană dintre care cel mai important este procesul de amonificare. În procesul de producție, amoniacul din materia primă este eliberat în atmosferă sub formă de emisii gazoase, în consecință, evaluarea prezenței acestuia se realizează prin cuantificarea conținutului de **NH_3** .

Pentru înțelegerea condițiilor genetice, zăcămintele au fost investigate geologic, cu un număr mare de foraje, descrise, probate și analizate faciesal și geochimic. Analizele datelor de facies și microfacies au permis identificarea și descrierea mediilor și proceselor depoziționale specifice fiecărui zăcământ.

Calcarul care constituie zăcământul Subpiatră s-a format în condițiile unei platforme carbonatice puțin adâncă, izolată față de continent și deci cu aport siliciclastic redus, însă sensibilă la variații de mică amplitudine ale nivelului marin. Succesiunea carbonatică este reprezentată de o suită de secvențe subtidale de 20-25m grosime, cu evoluții de la marin normal la marin restrictiv și supratidal. Potențialul de acumulare și conservare a substanței organice (exprimat sub formă de TOC) și respectiv de formare a piritului (exprimat sub formă de SO_3 piritic) a fost redus. În materialele umpluturilor carstice (zone de șariaj, forfecare, fracturare și respectiv exo și endokarst) pot să existe concentrații minime de pirit de natură diagenetică.

Calcarul din zăcământul Hulei - Mateiaș s-a format în condițiile unei platforme carbonatice distală și respectiv pe taluzul acesteia. Succesiunea carbonatică înregistrează faciesuri de dinamică ridicată, recifale și dune bioclastice dar și faciesuri cu breccii de pantă și allodapite distale. Potențialul de acumulare și conservare a substanței organice (TOC) și respectiv de formare a piritului (SO_3 piritic) și a amoniacului a fost neglijabil. În zonele faciesurilor de taluz carbonatic au putut să existe concentrații minime de pirit penecontemporan.

Marna din zăcământul Hotar s-a format în condițiile unui șelf distal, în care s-a acumulat o suită relativ omogenă de marne cu nivele subțiri de glauconit. Potențialul de acumulare a substanței organice a fost relevant, însă, aparent, transformările diagenetice nu au permis conservarea acesteia (TOC redus). În schimb, potențialul de formare a piritului a fost relevant, explicând prezența unui conținut mediu de SO_3 piritic.

Argila din zăcământul Stoenști s-a format în condițiile unui mediu depozițional de taluz continental cu dinamică sedimentară ridicată și pusă în evidență de frecvente evantaie

siliciclastice. Potențialul de acumulare a substanței organice a fost redus (TOC și amoniac redus), iar potențialul de formare a piritului a fost neglijabil (conținut scăzut de SO₃ piritic).

O astfel de analiză a potențialului genetic de formare a unor compuși cu impact de mediu, executată cu grad de detaliere la scară metrică și apelând la metode standard de analiză faciesală, exprimată în termenii mediilor depozitionale a fost determinată de un scop practic imediat, însă, în același timp, are o semnificație științifică relevantă pentru cunoașterea geologică din zonele studiate. Ținând cont de informațiile disponibile în acest moment, este pentru prima dată în România când a fost dezvoltată o astfel de cercetare geologică aplicativă.

Analiza geochemică a acestor depozite s-a realizat plecând de la rezultatele de laborator pe probele geochemice elementare (carote cu lungimi cuprinse între 2.0 și 2.5m), ținând cont de grupurile mari de compuși oxidici, respectiv elemente majore (CaO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃), elemente minore (MgO, SO₃, Na₂O K₂O) și elemente urmă (TiO₂, Cr₂O₃, Mn₂O₃, P₂O₅, Cl). Pentru analiza elementelor de mediu TOC, SO₃ piritic, NH₃ și metale grele, a fost luat în considerare un set suplimentar de analize de laborator, de această dată pe probe compozite (probă compozită cu lungime de 10m, reprezentând un amestec de 5 probe elementare de 2m).

Considerând CaO un parametru implicat al unui zăcământ de calcar, analiza distribuției spațiale a chimismului s-a concentrat în principal asupra elementelor chimice contaminante, SiO₂, Al₂O₃, K₂O, etc precum și a celor rezultate prin procese diagenetice SiO₂, MgO, sau SO₃.

La scara zăcămintelor studiate, concentrațiile elementelor de mediu sunt neuniforme, fiind controlate în principal de unitățile litofaciesale majore, însă se dezvoltă în limitele normale pentru materiile prime utilizate în industria cimentului. Distribuția spațială a TOC, SO₃ piritic și NH₃ a fost influențată de evoluția proceselor singenetice și de diagenză a materiei organice. Ciclul de conservare sau degradare a substanței organice subliniat de TOC și NH₃ a controlat potențialul de formare a piritului și în consecință concentrația de SO₃ piritic.

Analiza geochemică a fost utilizată pentru a identifica controlul mediilor depozitionale asupra variației verticale și laterale a compoziției calcarelor și argilelor din zăcămintele studiate. Astfel, cu **metode de statistică descriptivă sau/și grafică** au putut fi evidențiate următoarele tipuri de procese:

- Concentrările diagenetice de silice nodulară în faciesuri de rampă, hemipelagice / adânci;
- Curgeri granulare carbonatice care au transportat, pe lângă elemente figurate carbonatice și elemente figurate de material terigen siliciclastic, cuarț și minerale argiloase (SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ etc) și astfel contrastează cu sedimentația hemipelagică distală caracterizată de o rată de sedimentare scăzută a materialului terigen;
- Secvențe de sedimentație pelagică, dezvoltate în partea inferioară a rampei carbonatice, subliniate de acumulările semnificative de substanță organică, asociate de concentrările diagenetice de fosfor organic (P₂O₅);
- Nivele bogat organice, cu procese de desulfurizare a substanței organice, respectiv degradare microbiană a compușilor sulfului din materia organică, cu disponibilizarea hidrogenului sulfurat și îmbogățite în pirit (SO₃);
- Secvențe de aport siliciclastic diferențiat, care determină o corelare spațială dificilă.

Procesele sedimentare sau tectonice mai complexe au putut fi puse în evidență utilizând și **analiza cu variograme**. Astfel au fost evidențiate:

- Fragmentarea faciesală ca urmare a suprapunerii verticale a diferitelor medii depozitionale și amplitudinea acestui proces în profilele verticale ale forajelor;

- Succesiuni stratigrafice discontinue, întrerupte de schimbări litologice bruște, generate de interceptarea unor falii sau a unor umpluturi carstice;
- Corelația mare între conținutul de fier și respectiv compușii alogeni argiloși (variogramele Al_2O_3 și Fe_2O_3), subliniind relația genetică strânsă a acestora;
- Amprenta eustatismului asupra condițiilor de sedimentare pe platforma carbonatică, subliniată de evoluții oscilatorii repetitive a modelului experimental al variogramei; Modelarea acestui proces a putut fi realizată utilizând două tipuri de modele, unul liniar cu o pantă ascendentă, peste care a fost suprapus un model sinusoidal. Fenomenul a fost observat atât în cazul produșilor autigeni (CaO), cât și în cazul celor alogeni, siliciclastici (SiO_2 , Al_2O_3 , K_2O , Na_2O) reprezentați prin materialul argilos și transportați pe platforma carbonatică din marginea bazinului;
- Variații ciclice ale MgO și SO_3 care prin domeniul de variație, frecvența și amplitudinea variațiilor definesc modelul de suprapunere depozițională, respectiv limitele de corelare laterală, pe distanțe ale secvențelor sedimentare.

În concluzie, calculul variogramelor a reușit să pună în evidență și să diferențieze de fiecare dată modelul de distribuție al componentelor autigeni comparativ cu al celor alogeni siliciclastici și de asemenea modelul aleatoriu sau ciclic penecontemporan al distribuției compușilor diagenetici. Utilizarea metodelor geochimiei statistice în descrierea și modelarea proceselor sedimentogene depoziționale sau diagenetice cu rezoluție metrică reprezintă încă o dată în plus un aport relevant la cunoașterea geologică a formațiunilor studiate.

Studiul elementelor chimice din materia primă naturală cu impact de mediu relevant în procesul de producție s-a concentrat asupra componentelor: carbonul organic total (TOC), amoniac (NH_3), sulf piritic (SO_3 piritic) și metale grele. În cazul **sulfului piritic** (SO_3 piritic), conținuturile medii sunt în același ordin de mărime, însă este de remarcat variația mai largă a valorilor în cazul marnelor comparativ cu calcarele. De asemenea, maximele de conținut sunt mai mari în succesiunile de argile și marne, comparativ cu succesiunile carbonatice. **Amoniacul** (NH_3) are un comportament asemănător cu SO_3 piritic, cu un spectru de variație mai larg în cazul depozitelor argiloase și aceasta la conținuturi medii comparabile. Așa cum era de așteptat, valorile medii ale **carbonului organic total** (TOC) sunt mai ridicate în depozitele carbonatice (depozite cu origine prin excelență organogenă) și mai scăzute în cele argiloase. În același timp, variabilitatea TOC-lui este mai mare în calcare, care astfel prezintă un spectru de distribuție mai larg.

Analiza **valorilor normalizate pe diagrame ternare** subliniază două tendințe comportamentale distincte. În cazul calcarelor, pentru un domeniu de variație al TOC-lui relativ limitat, sulful piritic și respectiv amoniacul variază în limite relativ largi. În cazul argilelor, la valori restrânse de variație ale amoniacului, TOC-ul și sulful piritic se dezvoltă în limite mai largi. Analiza datelor pe **diagrame Scatterplot si Class Scatterplot** a valorilor SO_3 piritic și respectiv cele ale TOC-ului în funcție de conținuturile de amoniac din probe demonstrează faptul că în toate cele patru zăcăminte se recunoaște relativ ușor o corelare negativă pe grupuri de variabile: corelare puternic negativă între NH_3 și TOC și corelare negativă între NH_3 și SO_3 piritic. Dacă pe o diagramă Class Scatterplot proiectăm valorile SO_3 piritic în funcție de TOC și utilizăm NH_3 ca și variabilă de grupare, putem remarca din nou existența unor tendințe de corelare, însă de această dată o corelare pozitivă: TOC-ul se corelează pozitiv cu SO_3 piritic pentru toate tipurile de depozite studiate, iar coeficienții de corelare dintre TOC și SO_3 piritic sunt influențați de conținuturile variabilei de grupare, respectiv de NH_3 .

Metalele grele, în special cadmiu, taliu și mercur au concentrații scăzute, cu valori medii subunitare și o distribuție grupată a probelor, subliniată de altfel de deviații standard mici cuprinse între 0,01 până la 0,1 ppm. Celelalte elemente, vanadiu, crom, mangan, cupru, arsen, stibiu și plumb prezintă concentrații relativ mai ridicate comparativ cu primele și o ușoară creștere a distribuției și variabilității, subliniată de deviații standard mai mari de la 2 până la 40 ppm însă, nici unul dintre metalele grele nu prezintă concentrații critice relativ la limitele de emisie legală.

Pentru a confirma dacă, conținutul compușilor de mediu din materia primă naturală, are impact asupra emisiilor totale la coșul cuptorului de clincher, s-a simulat practic prin metode de laborator volumul și calitatea compușilor volatili care pot fi eliberați în atmosferă în condiții reale de proces. **Estimarea cantitativă a emisiilor de compuși organici prin teste de laborator** a fost efectuată pentru cei trei compuși care pot să aibă impact relevant asupra emisiilor și pe fiecare zăcământ de la Aleșd și respectiv Campulung. Valorile compușilor organici volatili (VOC), ale dioxidului de sulf (SO_2) și respectiv ale amoniacului (NH_3) prezintă concentrații reduse atât la Aleșd cât și la Câmpulung, valori semnificativ mai mici decât valoarea limită legală și respectiv mai mici decât media emisiilor de compuși organici în fabricile de ciment Holcim.

Pe lângă estimarea cantitativă a emisiilor de compuși organici prin teste de laborator, cea de a doua măsură de control a cantității de emisii provenite din materia primă naturală este **modelul de blocuri**. Aplicată fiecărui zăcământ, această metodă oferă posibilitatea exploatarei selective în vederea utilizării durabile a acestuia, respectând în același timp constrângerile de calitate și mediu. Altfel spus, ținând cont de constrângerile chimice ale amestecului de materii prime ce trebuie introdus în procesul de producție și respectiv limitele maxime ale compușilor cu impact asupra emisiilor care provin din materia primă pot fi selectate în fiecare moment blocurile cu compoziția chimică adecvată. Din punct de vedere științific, această metodă de lucru utilizează arhitectura reală a zăcământului (modelul geologic) ca și suport pentru alocarea informațiilor chimice și de mediu, respectând regulile impuse de procesualitatea sedimentară. Avantajul unei astfel de abordări științifice este faptul că aceste blocuri se pot regăsi în practică în timpul exploatarei ca și soluție pentru planificarea și exploatarea selectivă a zăcămintelor cu scopul respectării cerințelor de calitate și mediu.

Distribuția spațială a clorului și sulfului indică tipul de control genetic, tectonic, litologic și subordonat diagnetic, fenomene care sunt ușor vizibile în succesiunile silicilastice și în aceeași măsură în cele carbonatice. În cazul zăcămintelor de marnă și argilă, atât distribuția clorului, cât și cea a sulfului este pusă în evidență de elementele de stratificație, elemente care subliniază diferențieri litologice și respectiv faciesale relevante, cum sunt cele de tip argilă/nisip. În cazul zăcămintelor de calcar, zonele de contaminare cu argile cum sunt fracturile în cazul calcarului de la Aleșd sau faciesuri de contaminare tectonică sau de taluz distal în cazul calcarului de la Câmpulung sunt cele care prezintă îmbogățiri evidente în clor și sulf, comparativ cu masa generală a zăcământului. O dată calculate aceste modele de blocuri, prin utilizarea QSO Expert variațiile elementelor de mediu din zăcământ pot fi controlate și stabilizate prin soluțiile oferite de exploatarea selectivă și respectiv de amestecul materialelor din diferite blocuri. O astfel de metodă permite utilizarea în întregime a depozitului, inclusiv a materialelor aparent cu conținuturi nocive, crescând durata de viață a zăcământului și posibilitatea de a furniza un material cu specificațiile solicitate de procesul de producție, adică o materie primă naturală cu compoziție constantă și fără risc de impact asupra emisiilor de la coșul cuptorului de clincher.

Tematica abordată în această lucrare a fost determinată de nevoile reale ale Holcim (Romania) SA, companie producătoare de ciment, iar rezultatele obținute au o aplicabilitate imediată, modelele de blocuri fiind deja operaționale pentru fiecare zăcământ. Aceste modele au un impact direct asupra costurilor de operare, a calității produsului, dar mai ales asupra controlului nivelului de emisii la coșul cuptorului de clincher.

O astfel de cercetare a materiilor prime naturale, care combină metode de investigare și interpretare specifice geologiei, geochimiei și ingineriei mediului, aplicată în practică oferă cunoașterea nivelului de referință pentru emisiile generate de materiile prime naturale. Cunoscând acest nivel de referință, ulterior pot fi cercetate și estimate corect cantitățile suplimentare de emisii care pot să provină din utilizarea materiilor prime alternative, respectiv din utilizarea combustibililor tradiționali sau alternativi până la nivelul admis de limitele impuse de către legislația de mediu în vigoare. Suplimentar, această metodă contribuie și la optimizarea exploatării zăcămintelor de resurse naturale, respectiv la creșterea duratei de viață a acestora.

Urmărind linia cercetărilor din această lucrare se deschide de asemenea posibilitatea unor viitoare cercetări, cercetări care să detalieze emisiile complementare generate de către materiile prime alternative, respectiv cele generate de procesele de combustie a diferitelor tipuri de combustibili, naturali sau alternativi.

Sumarizând rezultatele obținute, lucrarea de față demonstrează faptul că, pentru a controla și menține un nivel de emisie totală în limitele reglementate, cunoașterea și controlul emisiilor generate de materiile prime naturale este posibilă și reprezintă punctul de plecare și cheia de control a utilizării ulterioare a materiilor prime și combustibililor alternativi ca și soluție pentru conceptul de dezvoltare durabilă.

BIBLIOGRAFIE

1. ALLEN, A. E., BOOTH, M. G., FRISCHER, M. E., VERITY, P. G., ZEHR, J. P., and ZANI, S., 2001. Diversity and detection of nitrate assimilation genes in marine bacteria. *Appl. Environ. Microbiol.* 67: p.5343-5348.
2. ANTON, D.C., 2000. Petrographical, geochemical and isotopic study of Mt. Mare granitoids, North Apuseni Mountains – Evolution of peraluminous magma. *Ph.D. Thesis, Tokyo Univ.* 163p.
3. BALINTONI, I. 1997. Geotectonica terenurilor metamorfice din România. Editura Carpatica, 176p., Cluj-Napoca.
4. BALINTONI, I., BALICA, C., CLIVEȚI, M., LI L-Q., HANN, H.P., CHEN, F., SCHULLER, V., 2009. The emplacement age of the Muntele Mare Variscan granite (Apuseni Mountains, Romania). *Geologica Carpathica*, 60, 6: p.495-504.
5. BALINTONI, I., BALICA, C., CLIVEȚI, M., LI L-Q., HANN, H.P., CHEN, F-K., SCHULLER V., 2009. The emplacement age of the Muntele Mare Variscan granite (Apuseni Mountains, Romania). *Geologica Carpathica*, 60, 6, p.495—504
6. BALINTONI, I., BALICA, C., DUCEA, L., ZAHARIA, L., CHEN F.-K., CLIVEȚI, M., HANN, H.P., LI L.-Q., GHERGARI LUCRETIA., 2010. Late Cambrian-Ordovician northeastern Gondwanan terranes in the basement of the Apuseni Mountains, Romania. *Journal of the Geological Society, London*, 167: p.1-15.
7. BARNES, R., 2012. Variogram tutorial, Golden software Ink.,
8. BATHURST, R. G. C., 1971. Carbonate sediments and their diagenesis: *Developments in Sedimentology*: Amsterdam, Elsevier, v. 12, 620p.
9. BAUMGARTNER, W., 1990. Computerised raw materials management – developments and progress. *World Cement*, v 21, no 5, p.207-213
10. BĂDESCU, D., 2005. Evoluția tectono-stratigrafică a Carpaților Orientali în decursul Mezozoicului și Neozoicului. Editura Economică, 312p., București.
11. BELES DANIELA & CODREA V., 2011. Clayish material components with sensitive impact on the level of SO₂ and VOC emissions at the clinker kiln stack. *Romanian Journal of Materials*, 2011, 41(4), p.325-331.
12. BELES DANIELA & HOSU A., 2012. Tectonic factors influencing karst development and the limestone siliciclastic contamination. Case study: Mateias Limestone, Jurassic, Romania. *Oltenia. Studii și comunicări. Științele Naturii*, Tom 28, No.1/2012, p.206-212.
13. BERNER, R.A., 1971. Principles of chemical sedimentology. New York: McGraw-Hill Book Company.
14. BERNER, R.A., 1984. Sedimentary pyrite formation: an update. *Geochim Cosmochim Acta* 1984; 48, p.605-615.
15. BLEAHU, M., BORDEA, S., LUPU, M., ȘTEFAN A., PATRULIUS, D., PANIN, Ș., 1981. The Structure of the Apuseni Mountains, Carpatho-Balkan geological Association, XII Congress, Guide to Excursion B3, 107p.
16. BLEAHU, M., HAAS, J., KOVÁCS, S., PÉRO, CS., MANTEA, GH., BORDEA, S., PANIN, Ș., BÉRCZIMAKK, A., ȘTEFĂNESCU, M., KONRÁD, G., NAGY, E., RÁLISCH-FELGENHAUER, R., SIKIĆ, K., TÖRÖK, Á., 1994. Triassic facies types, evolution and paleogeographic relations of the Tisza Megaunit. *Acta Geologica Hungarica*, 37/3-4: p.187-234.
17. BOESEN, C. & POSTMA, D., 1988. Pyrite formation in anoxic environments of the Baltic. *American Journal of Science* 288, p.575-603.
18. BOUMA, A.H., 1962. Sedimentology of Some Flysch Deposits, A Graphic Approach to Facies Interpretation. Elsevier, Amsterdam, 168p.
19. BROOKS, J. et al., 1987. The role of hydrocarbon source rocks in petroleum exploration. In Brooks, J., Fleet, E.J. (ed), *Marine petroleum resource rocks*. *Geol. Soc. Spec. Publ.*, 26, p.17-46.
20. BUCUR, I.I., 1981A. Algues calcaires du Cretacé inférieur des Monts Pădurea Craiului. *Nymphaea, Pholia Naturae Bihariae*, VIII-IX, p. 53-56, Oradea.
21. BUCUR, I.I., 1981B. *Pseudoactinoporella silvaeregis* n. sp. In the Lower cretaceous limestones from Pădurea Craiului (Apuseni Mountains). *Revue Roumaine de Géologie, Géographie, Géophysique*, ser. Géologie, 25, p.151-153, București.
22. BUCUR, I.I., 1985. A new dasycladacean alga in the Urgonian limestones from Pădurea Craiului (Apuseni Mountains), *Salpingoporella patruliusi* n. sp. *Revue Roumaine de Géologie, Géographie, Géophysique*, ser. Géologie, 29, p.81-84, București.

23. BUCUR, I.I., 1995. Algues calcaires dans les dépôts du Jurassique supérieur-Crétacé inférieur des Monts Pădurea Craiului. Studii și Cercetări (Muzeul Bistrița-Năsăud), 1, p.79-89, Bistrița.
24. BUCUR, I.I., 2000. Lower Cretaceous dasyclad algae from the Pădurea Craiului massif (Northern Apuseni Mountains, Romania). In: Bucur I.I. & Filipescu S. (eds.) – Acta Palaeontologica Romaniae 2 (1999), p.53-72, Cluj University Press, Cluj-Napoca.
25. BUCUR, I.I., BALICA C., BRUCHENTAL C., SĂSĂRAN E., 2005. Cartare de facies în cariera Subpiatră (Holcim Aleșd). Raport intern Holcim.
26. BUCUR, I.I., SĂSĂRAN, E., SILYE, L., MIRELA VIOLETTA POPA, LĂPĂDAT, A., 2008. Analiza depozitelor mezozoice și cenozoice din forajele de la est de cariera Fâșca (Holcim Aleșd).
27. BUCUR I.I., SĂSĂRAN E., BALICA C., LĂPĂDAT A., VLAD MARIAN A., TURI V., 2009. Evaluarea geologică a forajelor din cariera Subpiatră (Holcim Aleșd). Raport intern Holcim.
28. BUCUR, I.I. & COCIUBA, I., 1996. Microbiostratigraphic markers in the Lower Cretaceous deposits from Pădurea Craiului (Northern Apuseni Mountains). – Anuarul Institutului Geologic al României, 69, supplement 1 (The 90-th Anniversary Conference of the Geological Institute of Romania, June 12-19, 1996), Abstracts, p.40-43, București.
29. BUCUR, I.I. & COCIUBA, I., 2001. Upper Jurassic-Lower Cretaceous deposits from Pădurea Craiului. In: Bucur I.I., Filipescu S. & Săsăran E. (eds.) – Algae and carbonate platforms in the western part of Romania (4th Regional Meeting of IFAA, Cluj-Napoca, Romania, August 29 - September 5, 2001, Field trip Guide Book), p.43-52, Cluj University Press, Cluj-Napoca.
30. BUCUR, I.I., COCIUBA, I. & COCIUBA, M., 1993. Microfacies and microfossils in the Upper Jurassic-Lower Cretaceous limestones in the southern part of the Pădurea Craiului Mountains. Romanian Journal of Stratigraphy, 75, p.33-40, București.
31. BUCUR, I., BELES DANIELA, SASARAN E., BALICA C., 2010. New data on facies development and micropaleontology of the eastern margin of the Getic Carbonate Platform (South Carpathians, Romania): case study of the Mateiaș Limestone. Studia Universitatis Babeș-Bolyai, Geologia, 2010, 55 (2), p.33-41.
32. BUCUR, I.I., SASARAN, E., BALICA, C., BELES DANIELA, BRUCHENTAL, C., CHENDES, C., CHENDES, O., HOSU, A., LAZAR, D.F., LAPADAT, A., MARIAN, A.V., MIRCESCU, C., TURI, V., UNGUREANU, R., 2010. Mesozoic Carbonate Deposits from Some Areas of the Romanian Carpathians – Case studies. Cluj University Press, 203p, Cluj-Napoca.
33. CANFIELD, D.E., 1989. Reactive iron in marine sediments. Geochimica et Cosmochimica Acta 53, p.619-632.
34. CANFIELD, D.E. & DES MARAIS, D.J., 1991. Aerobic sulfate reduction in microbial mats. Science 251, p.1471– 1473.
35. CARTER, M.R. & GREGORICH, E.G., 2008. Soil sampling and methods of analysis, Second edition, CRC Press, Taylor & Francis Group LLC, 198p.
36. CETEAN CLAUDIA, 2009. Studiul foraminiferelor cretacice din sudul Carpaților Orientali, între Stoenesti și Cetateni. Paleoecologie și biostratigrafie. UBB Cluj, 180p.
37. CETEAN CLAUDIA, BĂLC, R., KAMINSKI, M.A., & FILIPESCU, S., 2008. Biostratigraphy of the Cenomanian-Turonian boundary in the Eastern Carpathians (Dâmbovița Valley): preliminary observations. Studia Universitatis Babeș-Bolyai, Geologia, 53 (1), p.11–23.
38. COCIUBA, I., 1995. Foraminifères benthiques dans les dépôts du Jurassique supérieur et du Crétacé inférieur des Monts Pădurea Craiului. Studii și Cercetări (Muzeul Bistrița-Năsăud), 1, p.119-133, Bistrița.
39. COCIUBA, I., 1999. Studiul stratigrafic al depozitelor mezozoice din sud-vestul Pădurii Craiului. Unpublished PhD Thesis, University Babeș-Bolyai, 253p., Cluj-Napoca.
40. COCIUBA, I., 2000. Upper Jurassic-Lower Cretaceous deposits in the south-western part of Pădurea Craiului. Formal lithostratigraphic units. Studia Universitatis Babeș-Bolyai, Geologia, XLV/2, p.33-61, Cluj-Napoca.
41. CRAIN, E.R., 2012. SPECTRUM-2000-MINDWARE, Petrophysics, Log Analysis, Training Courses, Mentoring, Software. <http://www.spec2000.net/>, accesat în 2.10.2012
42. CSONTOS, L. & VÖRÖS, A., 2004. Mesozoic plate tectonic reconstruction of the Carpathian region. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 210 (2004) p.1–56.
43. DEUTSCH, C.V. & JOURNAL, A.G, 1997. GSLIB: Geostatistical Software Library and User's Guide (Applied Geostatistics Series), Second Edition, Oxford University Press, 369p.
44. DRAGASTAN, O., 1966. Microfaciesurile Jurasicului superior și Cretacicului inferior din Munții Apuseni (Munții Trascău și Pădurea Craiului). Analele Universității București, XV, p.37-52, București.

45. DRAGASTAN, O., 1967. Alge calcaroase în Jurassicul superior și Cretacicul inferior din Munții Apuseni. Studii și Cercetări de geologie, geografie, geofizică, seria Geologie, 12/2, p.441-454, București.
46. DRAGASTAN, O., PURECEL R., BRUSTUR, T., 1986. The Upper Jurassic and Lower Cretaceous formations from the Bihor Mts. - Central southern sector (Northern Apuseni). Analele Univ. București, Geologie, XXXV, p.57-70, 9 figs., București.
47. DRAGASTAN, O., COMAN, M., ȘTIUCĂ, E., 1988. Bauxite-bearing formations and facies in the Pădurea Craiului and Bihor Mountains (Northern Apuseni). Rev. Roum. Geol. Geophys., geol, 32, p.67- 81, București.
48. DRAGASTAN, O., MARINESCU, M., GHEORGHE, D., ȚINTEANU, C., 1989. Upper bauxite sensu D. Patrușiu and some new algae of Pădurea Craiului Mts. (Northern Apuseni). Rev. Roum. Géol., Géophys., Géogr., Géologie, 33, p.55-67, 5 figs., 2 pls., București.
49. DUNHAM, R.J., 1962. Classification of carbonate rocks according to depositional texture. In: Ham, W.E. (ed.) – Classification of carbonate rocks. A symposium. American Association of Petroleum Geologists, Memoir 1, p.108-171, Tulsa.
50. EHRlich, H.L. & NEWMAN, D.K., 2009. Geomicrobiology. Fifth edition. CRC Press, Taylor & Francis Group, 606p.
51. EINSELE, D., 1992. Sedimentary basins. Evolution, facies and sediment budget. Springer-Verlag, Berlin, 628p.
52. FALKOWSKI, P. G., BARBER, R. T. & SMETACEK., V., 1998. Biogeochemical controls and feedbacks on ocean primary production. Science 281:200-206.
53. FITZPATRICK, R.W. & FRITSCH, E., 1993. Self PG Australias unique saline acid sulfate soils associated with drzland salinitz. In: Bush R., editor. Proceedings of the National Conference on Acid Sulfate Soils. Coolagatta, 24-25 June 1993, p.41-56.
54. FRANCOIS, R., 1987. A study of sulfur enrichment in the humic fraction of marine sediments during early diagenesis. Geochim. Cosmochim. Acta 51, p.17-27.
55. GOOVAERTS, P., 1997. Geostatistics for Natural Resources Evaluation, Oxford. University Press, 483p.
56. HARWOOD, R. J., 1982. Oil and gas generation by laboratory pyrolysis of kerogen. In: Hydrocarbon Generation and source rock evaluation (Origin of Petroleum III). Edited by: Cluff, R. M. & Barrows, M. H. The American Association of Petroleum Geologists Reprint Series No. 24: p.78-98.
57. HOULDING, S. W., 2000. Practical Geostatistics - Modeling and Spatial Analysis, Springer-Verlag, New York, 160p.
58. IANOVICI, V., BORCOS, M., BLEAHU, M., PATRULIUS, D., LUPU, M., DIMITRESCU, R., SAVU, H., 1976. Geologia Munților Apuseni. Ed. Acad. RSR, 631 p., 176 figs., 42 tabl., București.
59. ISAAKS, E.H. & SRIVASTAVA, R.M., 1989. An Introduction to Applied Geostatistics, Oxford University Press, 561p.
60. KUDELA, R. M., & DUGDALE., R. C., 2000. Nutrient regulation of phytoplankton productivity in Monterey Bay, California. Deep-Sea Res. II 47: p.1023-1053.
61. MÉSZÁROS, N., BARBU, O., CODREA, V., 1999. The Nannoplankton from the Șuncuiuș Formation (Lower Liassic; Pădurea Craiului Mountains, Western Romania). Studia Universitatis Babeș-Bolyai, Geologia, 44/2: p.89-101, Cluj-Napoca.
62. MOORE, J. K., & VILLAREAL., T. A., 1996. Size-ascent rate relationships in positively buoyant marine diatoms. Limnol. Oceanogr. 41: p.1514-1520.
63. MONTY, C.L.V., 1976. The origin and development of cryptalgal fabrics. In: Walter, M.R. (ed.), Stromatolites, Developments in Sedimentology, 20, p.193-250.
64. MURGEANU, G. & PATRULIUS, D., 1957. Cretacicul Superior de pe marginea Leaotei și vârsta Conglomeratelor de Bucegi. Buletinul științific, Secția de Geologie și Geografie, 11 (1), p.5-21.
65. MUTTI, E. & RICCI LUCCHI, F., 1972. Le torbiditi dell'Appennino Settentrionale: Introduzione all'analisi di facies. Mem.Soc.Geol.It., 11-2, p.161-199.
66. NEAGU, T., 1970. Micropaleontological and stratigraphical study of the upper Cretaceous deposits between the upper valleys of the Buzău and Rîul Negru Rivers (Eastern Carpathians). Memorii, Institutul Geologic, 12, p.7-109. București.
67. PANĂ, D., HEAMAN, L.M., CREASER, R.A. & ERDMER, P., 2002: Pre-Alpine crust in the Apuseni Mountains, Romania: Insights from Sm-Nd and U-Pb data. *J. Geol.* 110, p.341—354.
68. PATRULIUS, D., 1956. Contribuții la studiul geologic al Pădurii Craiului (comunicare preliminară). Dări de Seamă, Comitetul Geologic, XL, p.116-127, București.

69. PATRULIUS, D., 1961. Contributions à l'étude géologique de Pădurea Craiului. Comptes rendus, Comité Géologique, XL-XLI, p.61-64, București.
70. PATRULIUS, D., 1969, Geologia Masivului Bucegi și a Culoarului Dâmbovicioara. Editura Academiei R.S.R., 321p.
71. PATRULIUS, D., BORDEA, S., AVRAM, E., 1982. La brèche de Gugu. Un exemple de controle tectonique de la sédimentation sur une plate-forme carbonatée barremo-bedouliene (Pădurea Craiului, Monts Apuseni). D. S. Inst. Geol., LXVI, n. 4, p.109-117, București.
72. PATRULIUS, D., GHENEA, C., GHENEA, A. & GHERASI, N., 1968. Harta geologică scara 1:200000, foaia 35. Târgoviște. Notă explicativă. Comitetul de Stat al Geologiei, Institutul Geologic, 59p.
73. POPESCU, GR., 1954. Asupra unor brezii cu blocuri în flișul cretacic din bazinul văii Prahova. Buletinul Științific, Acad. R.P.R., Secția Șt. biol., agron., geol., geogr., 6 (2), p.491-501.
74. POSTGATE, J.R., 1984. The Sulfate-Reducing Bacteria, 2nd ed. Cambridge Univ. Press, Cambridge, p.1–208.
75. POSTGATE, JR, 1979. The sulfate-reducing bacteria. Cambridge University Press, p.151
76. READ, J. F., 1985. Carbonate platforms facies models. Am. assoc. pet. Geol. Bull.69, p.1-21.
77. REECKMAN, A. & FRIEDMAN, G.M., 1982. Exploration for carbonate petroleum reservoirs, 213p, New York, (Wiley).
78. RICKARD, DT., 1972. Sedimentary iron sulfide formation. In: Proceedings of the International Symposium on Acid Sulfate Soils, 13+20 August 1972, vol.1, Wageningen, p.28-66.
79. ROY, A.B. & TRUDINGER, P.A., 1970. The biochemistry of inorganic compounds of sulfur. Cambridge UK, 286p., Cambridge University Press.
80. RYTHER, J. H. & DUNSTAN, W. M., 1971. Nitrogen, phosphorus, and eutrophication in the coastal marine environment. Science 171:p.1008-1013.
81. SĂNDULESCU, M. & VISARION, M., 1978. Considérations sur la structure tectonique du soubassement de la dépression de Transylvanie. Dări de Seamă Institutul de Geologie și Geofizică, 64 : p.153-173.
82. SĂNDULESCU, M., ȘTEFĂNESCU, M., BUTAC, A., PĂTRUȚ, I., ZAHARESCU, P., 1981. Genetical and structural relationship between the Flysch and Molasse (the East Carpathians model). Volume of the Carpatho-Balkan Geological Association, 12th Congress, Bucharest 1981. Guidebook Series of the Geological Institute of Romania, 19, p.3-94, Bucharest.
83. SĂNDULESCU, M., 1984. Geotectonics of Romania. *Ed. Tehnica*, Bucuresti, 336p.
84. SĂNDULESCU, M., 1994. Overview on the Romanian Geology. Rom. Jour. of Tectonics and Regional Geology. Field guidebook, 2nd Alcapa Congress, n. 75/2, p.3-15.
85. SCOPELLITI, G., BELLANCA, A., COCCIONI, R., LUCIANI, V., NERI, R., BAUDIN, F., CHIARI, M., MARCUCCI M., 2004. High-resolution geochemical and biotic records of the Tethyan 'Bonarelli Level' (OAE2, latest Cenomanian) from the Calabianca–Guidaloca composite section, northwestern Sicily, Italy. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 208, p.293–317.
86. ȘTEFĂNESCU, M., GHENEA, C., DIMITRESCU, R., MIHĂILESCU, N., DINCĂ, L., GHEUCA, I., MĂRUNȚEANU, M., GHENEA, A., ȘTEFĂNESCU MARIA, ANDREESCU, I. & MIHĂILĂ, N., 1983. Harta geologică scara 1: 50000, foaia 128a (Câmpulung Mușcel). Institutul de Geologie și Geofizică, București.
87. ȘTEFĂNESCU, M. & ȘTEFĂNESCU MARINA, 1985. Stratimetry and structure of the Mateiaș Limestone. Dări de Seamă ale Institutului de Geologie și Geofizică, LXIX/5(1982) (Tectonică și geologie regională), p.109-115.
88. ȘTEFĂNESCU, M., 1995. Stratigraphy and structure of Cretaceous and Paleogene flysh deposits between Prahova and Ialomița Valleys. *Romanian Journal of Tectonics and Regional Geology*, 76 suppl., p.1-41.
89. ȘTEFĂNESCU, M., GHENEA, C., DIMITRESCU, R., MIHĂILESCU, N., DINICĂ, I., GHEUCA, I., MĂRUNȚEANU, M., GHENEA, A., ȘTEFĂNESCU, M., ANDREESCU, I., MIHĂILĂ, I., 1983. Geological Map of Romania, 1: 50.000, Sheet 128a, Câmpulung Muscel, Institutul de Geologie și geofizică, București.
90. TISSOT & WELTE, 1984. – Petroleum formation and occurrence, Elsevier, 679p.
91. TUCKER, E. M. & WRIGHT, V. P., 1990. Carbonate Sedimentology. Blackwell Scientific Publications, p.482.
92. VAN LOON, H., ED., 1984. Climates of the oceans: Amsterdam, Elsevier., 716 p.
93. VAN WAGONER, J.C., POSAMENTIER, H.W., MITCHUM, R.M., VAIL, P.R., SARG, J.F., LOUTIT, T.S. & HARDENBOL, J., 1990. An overview of the fundamentals of sequence stratigraphy and key

- definitions, In: Wilgus, C., Hastings, B.S., Kendall, C.G., Posamentier, H.W., Ross, C.A. and Van Wagoner, J.C., (eds.), Sea level changes: an integrated approach: SEPM Spec. Pub. 42, p.39-46
94. VILLAREAL, T. A., PILSKALN, C., BRZEZINSKI, M., LIPSCHULTZ, F., DENNETT, M. & GARDNER., G. B., 1999. Upward transport of oceanic nitrate by migrating diatom mats. *Nature* 397: p.423-425.
 95. WERNE, J.P., HOLLANDER, D.J., BEHRENS, A., SCHAEFFER, P., ALBRECHT, P. & SINNINGHE DAMSTE, J.S., 2000. Timing of early diagenetic sulfurization of organic matter: A precursor-product relationship in Holocene sediments of the Cariaco Basin, Venezuela. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64, p.1741-1751.
 96. WETZEL, R.G., 1983. *Limnology*. W.B. Saunders, Philadelphia, Pennsylvania, USA.
 97. ZEHR, J.P. & WARD, B.B., 2002. Nitrogen Cycling in the Ocean: New Perspectives on Processes and Paradigms, *Appl Environ Microbiol.* 2002 March; 68(3): p.1015–1024.
 98. *** ¹⁾ European Commission, 2012. Reference document on Best Available Techniques in the Cement, Lime and Magnesium Oxide Manufacturing Industries.
 99. *** Universitatea Babeș-Bolyai Cluj, Facultatea de geologie, 2010. Raport geologic asupra forajelor de cercetare geologică din zona zăcământul de calcar Hulei-Mateiaș, Fabrica de ciment Câmpulung, Raport intern Holcim.
 100. *** Universitatea Babeș-Bolyai Cluj, Facultatea de geologie, 2009. Raport geologic asupra forajelor de cercetare geologică din zona zăcământul de calcar Subpiatră-Hotar, Fabrica de ciment Aleșd, Raport intern Holcim.
 101. *** Cement Manufacturing Course, Holcim Group, 2005. Suport de curs pentru uz intern.
 102. *** Typical trace element concentrations in cement industry materials, 2007. Holcim Group Report.
 103. *** Environmental analysis of raw materials from Holcim (România) Câmpulung cement plant, 2010. Raport intern Holcim.
 104. *** Environmental analysis of raw materials from Holcim (România) Aleșd cement plant, 2008. Raport intern Holcim.
 105. *** Reservoir modeling with GSLIB software, 2009. YGeostatistical Software and Services, Suport de curs, US.
 106. http://www.cirom.ro/istoria_cimentului.html, accesat în 30.09.2012
 107. <http://www.britannica.com>, accesat în 30.09.2012