



Universitatea Națională de Știință și
Tehnologie POLITEHNICA București



Școala Doctorală de Știință Și Ingineria
Materialelor

Nr. Decizie 27/26.03.2024

TEZĂ DE DOCTORAT

-Rezumatul tezei de doctorat-

Caracterizarea materialelor de patrimoniu cultural folosind tehnici specifice ingineriei materialelor. CONTRIBUȚII PRIVIND CARACTERIZAREA FRESCEI DE LA SCHITUL CORBII DE PIATRĂ

Characterization of cultural heritage materials using techniques specific to materials engineering. CONTRIBUTIONS REGARDING THE CHARACTERIZATION OF THE FRESCO FROM THE CORBII DE PIATRĂ HERMITAGE

Doctorand: Elena Adriana Vâlcea

Conducător de doctorat: Prof dr. ing. Mărioara Abrudeanu

COMISIA DE DOCTORAT

Președinte	Prof.dr.habil.ing. Radu Ștefănoiu	de la	Universitatea Națională de Știință și Tehnologie Politehnica din București
Conducător de doctorat	Prof.dr.ing.Mărioara Abrudeanu	de la	Universitatea Națională de Știință și Tehnologie Politehnica din București
Referent	Prof.dr.fiz.Rémy Chapoulie	de la	Universitatea Bordeaux Montaigne Franta
Referent	Prof.dr. ing.Corneliu Munteanu	de la	Universitatea Tehnică Gheorghe Asachi Iași
Referent	Prof.dr.habil.ing. Brandușa Ghiban	de la	Universitatea Națională de Știință și Tehnologie Politehnica din București

București

2024

Mulțumiri,

Realizarea unei teze de doctorat este un demers complex care se poate concretiza doar cu o bună coordonare a unei echipe de profesioniști în domeniul cercetărilor științifice, din acest motiv doresc să mulțumesc tuturor profesorilor și a specialiștilor implicați în acest proiect de o asemenea anvergură.

Alese mulțumiri conducătorului științific, doamna Prof. Emerit. Dr. Ing. Mărioara Abrudeanu, pentru tot sprijinul, îndrumarea și ajutorul acordat pe tot parcursul întregii perioade de cercetare și elaborare a tezei de doctorat.

Deosebită recunoștință le datorez profesorilor mentori, doamnei Prof. Hab. Dr. Chim. Adriana-Gabriela Șchiopu, și domnilor Conf. Dr. Ing. Fiz Cătălin Marian Ducu și Conf. Dr. Dorin Grecu pentru sprijinul necondiționat acordat în realizarea lucrării.

Mulțumesc în mod deosebit echipei de la CRC&D-Auto și în special domnului Dr. Ing. Denis Negrea pentru timpul prețios acordat în realizarea unui număr mare de analize prin microscopie electronica cu baleiaj și domnului Dr. Ing Sorin Moga pentru caracterizarea prin difracție cu raze X.

Doresc să mulțumesc mult pentru sprijinul acordat doamnei Conf. Dr. Ing. Izabela Maris de la Universitatea București, colectivului de specialiști de la IFIN-HH, domnului Prof. Hab. Dr. Ing. Nicanor Cimpoeșu și domnului Conf. Dr. Ing. Bogdan Istrate de la Universitatea Tehnica Gheroghe Asachi din Iasi.

Mulțumesc domnului Decan, profesor Radu Ștefănoiu, președintele comișiei, doamnei și domnilor profesori Brândușa Ghiban, Rémy Chapoulie, Corneliu Munteanu, membri ai comișiei de doctorat pentru timpul acordat analizei prezentei teze.

Nu în ultimul rând, mulțumesc familiei mele pentru susținerea și răbdarea de care au dat dovadă și, astfel, le dedic această teză.

Rezumat

Inclusă în lista monumentelor istorice, Biserica Corbii de Piatră este cea mai veche biserică rupestră de pe teritoriul României, construcția și pictura datând de la sfârșitul secolului al XIII-lea și începutul secolului al XIV-lea. Datorită infiltrațiilor de apă meteorică prin peretele suport de gresie, fresca bisericii este supusă unui proces continuu de degradare. Teza are ca obiectiv studiul influenței infiltrațiilor de apă meteorică asupra materialelor frescei prin procesele de degradare contribuind prin rezultatele caracterizării avansate la identificarea unor soluții de restaurare și la încadrarea în epoca istorică. Cercetările efectuate în cadrul tezei asupra a două fragmente de frescă cu aderență diferită la peretele de gresie au scos în evidență diferențele de compoziție și de structură ale mortarelor care sugerează soluții pentru restaurarea frescei pe perete umed. Datarea radiocarbon a fragmentelor confirmă încadrarea picturii medievale în sec XIII_XIV și faptul că fragmentul cu aderență mare poate fi rezultatul unei restaurări. S-a realizat un studiu experimental privind comportarea în matricea de mortar a unor armături ce ar putea fi utilizate la realizarea unui mortar cu rezistență și aderență bune și proprietăți de decantare. Rezultatele cercetării vor fi puse la dispoziția experților în restaurare și a istoricilor.

Cuvinte-cheie: frescă medievală, mortar, pigmenți, procese de degradare.

Abstract

Included in the list of historical monuments, the Corbii de Piatră Church is the oldest cave church in Romania, its construction and painting dating from the end of the 13th century to the beginning of the 14th century. Due to the infiltration of meteoric water through the sandstone support wall, the fresco is subject to a continuous process of degradation. The aim of this thesis is to study the influence of meteoric water infiltrations of the fresco through the degradation processes, and to contribute through the results of the advanced characterization to the identification of the restoration solution and finally to determining the historical era. The research carried out within the scope of the current thesis results in the advanced characterization of two fresco fragments with different adhesion to the sandstone wall, highlighting the differences in composition and structure of mortars which suggest solutions for the restoration of the fresco on the wet wall. The radiocarbon dating of the fragments confirms that the medieval painting belongs to the XIII-XIV century and the fact that the fragment with large adhesion may be the result of a restoration. An experimental study was carried out regarding the behaviour in the mortar matrix of some brasses that could be used to make a mortar with good resistance, adhesion and settling properties. The findings of the current research will be disseminated to experts and historians.

Key words: medieval fresco, mortar, pigments, degradation processes.

CUPRINS

INTRODUCERE	4
PARTEA I -A. PREZENTAREA TEMATICII DE CERCETARE	5
Cap.1. Istoricul și importanța frescei în patrimoniul cultural mondial.....	5
Cap.2. Biserica Schitului Corbii de Piatră.....	5
Cap.3. Materiale utilizate în execuția frescei. Tehnici de caracterizare.	6
PARTEA A II-A. CERCETĂRI EXPERIMENTALE. CARACTERIZAREA FRESCEI DIN BISERICA CORBII DE PIATRĂ.....	7
Cap.4. Programul de cercetare științifică.....	7
4.1. Importanța tematicii propuse	7
4.3. Programul de cercetare.	7
4.4. Definierea metodologiei de cercetare și a echipamentelor necesare. Stabilirea colaborărilor necesare	8
Cap.5. Cercetări experimentale privind fragmentele de frescă Corbii de Piatră	9
5.2. Echipamente utilizate și colaborări.....	9
5.4. Caracterizarea elementului de frescă cu aderență mare la perete	12
5.5. Studiul comparativ al mortarelor din cele două elemente de frescă.....	16
Cap. 6. Caracterizarea pigmentilor utilizați în fresca bisericii Corbii de Piatră.....	18
Cap.7. Datarea radiocarbon a fragmentelor de frescă	18
Cap.8. Cercetări experimentale privind interfața armătură- mortar pentru diferite materiale de armatură	20
Cap. 9. Concluzii generale, contribuții proprii și perspective	22
9.1. Concluzii generale	22
9.3. Perspectivele de continuarea cercetărilor	25
BIBLIOGRAFIE SELECTIVA.....	26
Articole publicate în reviste.....	30

INTRODUCERE

Interesul pentru pictura bizantină și necesitatea păstrării acesteia ca martor al unui stil original și al unei tehnici de aplicare a frescei unic prin complexitatea și măiestria artistului, realizată după rețete stricte, face din acest subiect domeniul de studiu interdisciplinar inepuizabil, cu teme și metode de analiză printre cele mai performante realizate în laboratoarele de specialitate.

Necesitatea restaurării unor monumente de patrimoniu, cum este cel ales ca subiect de studiu, este impetuos necesară, însă lipsa unor studii complexe, actuale și cât mai diverse, care să furnizeze datele necesare nu ar face altceva decât să grăbească degradarea.

Fresca este una dintre cele mai importante tehnici de manifestare a artei murale din istoria umanității. Aceasta este o tehnică străveche de pictură în care pigmentii suspendați în apă de var alcalin sunt aplicați pe o suprafață umedă de tencuială.

Teza de doctorat cu titlul “Caracterizarea materialelor de patrimoniu cultural folosind tehnici specific ingineriei materialelor. Contribuții privind caracterizarea frescei de la Schitul Corbii de Piatră” are ca scop completarea studiului interdisciplinar efectuat în 2011 de către echipa condusă de prof. univ. Mohanu privind evoluția proceselor de degradare a frescei din Biserica Corbii de Piatră în perioada 2011-2022.

Având în vedere degradarea avansată a întregului ansamblu de pictură în frescă din biserica rupestră Corbii de Piatră, existența unor mari porțiuni din frescă desprinse din cauza mortarului friabil, alături de suprafețe restrânse cu aderență ridicată la peretele de gresie, consider că studiul comparativ al celor două situații poate releva aspecte importante privind degradarea și stabilitatea frescei pe pereții de gresie în condiții de infiltrare a apei meteorice. O situație de excepție constatată la analiza de ansamblu a frescei bisericii este faptul că zonele mici cu aderență ridicată au fost identificate pe peretele nordic al bisericii, peretele cu cea mai mare umiditate rezultată din infiltrarea apei prin peretele de gresie, în timp ce fresca de pe peretele sudic, cu risc minim de infiltrație, aflată ca și cea de pe peretele nordic sub influența mediului umed prezintă zone mari de aderență foarte scăzută.

Cercetările privind influența infiltrațiilor de apă meteorică asupra frescei, caracterizarea cu tehnici performante și adecvate sugerează modalități de restaurare pentru a asigura stabilitatea frescei în condițiile infiltrației apei meteorice și pun la dispoziția restauratorilor informații privind compoziția, structura și comportarea materialelor. Datarea frescei permite integrarea monumentului în epoca istorică.

PARTEA I -A. PREZENTAREA TEMATICII DE CERCETARE

Cap.1. Istoricul și importanța frescei în patrimoniul cultural mondial

În acest capitol se prezintă evoluția picturii în frescă la nivel mondial, din vechime și până în zilele noastre, ilustrând cu fresce reprezentative din diverse epoci și tehnici folosite de școlile de artă.

Cap.2. Biserica Schitului Corbii de Piatră

Biserica Corbii de Piatră este cea mai veche biserică rupestră de pe teritoriul României. Construcția și pictura ei sunt menționate de documente istorice în timpul domniei lui Basarab I. Arhitectura ei de tip navă este asemănătoare bisericilor rupestre din Cappadocia, din Italia și din valea Lomului. Biserica are două altare, caracteristică întâlnită și la biserici din sudul Greciei și insulele din Marea Egee.

Incinta bisericii a fost cioplită în peretele de gresie, urmele rămase de la cioplire există pe suportul picturii. Pictura în frescă a bisericii a fost realizată în perioada de la sfârșitul secolului al XIII-lea și începutul secolului al XIV-lea. Prin mineralogia granulelor și compoziția liantului, petrotipul gresiei de Corbi este particular. Stabilitatea frescei depinde în mare măsură de proprietățile gresiei și de procesul de infiltrare a apei meteorice prin peretele de gresie.



Figura 1.1. Biserica Corbii de Piatră

Aflată într-o stare avansată de degradare, din cauza infiltrațiilor de apă meteorică prin peretele de gresie, pictura în frescă se păstrează doar fragmentar (fig.2.4). Un studiu interdisciplinar valoros asupra frescei de la Corbii de Piatră (2011) a fost efectuat de o echipă de specialiști condusă de profesorul D. Mohanu de la Universitatea Națională de Arte București.



Figura 2.4. Evoluția procesului de degradare a frescei Bisericii Corbii de Piatră în perioada 2011-2022: a-2011; b-2022

De la realizarea acestui studiu, biserica nu a fost restaurată, iar procesul de degradare al frescei a avansat mult deoarece infiltrarea apei meteorice prin peretele de gresie își aduce în continuare contribuția, chiar mai mult decât în anii precedenți.

Cap.3. Materiale utilizate în execuția frescei. Tehnici de caracterizare.

În prima parte a capitolului sunt prezentate materiale utilizate în tehnica frescei pentru mortare și pigmenți. În partea a doua a capitolului, sunt prezentate tehnicile de caracterizare, adoptate pentru cercetare în urma unui studiu scientometric .

PARTEA A II-A. CERCETĂRI EXPERIMENTALE. CARACTERIZAREA FRESCEI DIN BISERICA CORBII DE PIATRĂ

Cap.4. Programul de cercetare științifică

4.1. Importanța tematicii propuse

În vederea restaurării frescei medievale din Biserica Corbii de Piatră, monument istoric important din epoca lui Basarab I, este necesar studiul influenței infiltrațiilor de apă asupra materialelor și stabilității frescei, pentru a găsi soluții de restaurare în condițiile în care peretele este umed mare parte a anului și pentru a furniza restauratorilor materialelor rezultatele caracterizării avansate a materialelor frescei originale și istoricilor rezultatele datării frescei pentru integrarea în epocă.

Obiectivul general: studiul influenței infiltrațiilor de apă, prin procesele de degradare, asupra materialelor frescei medievale de la Corbii de Piatră, punând la dispoziția restauratorilor și istoricilor rezultatele caracterizării avansate, pentru ca cercetările să contribuie la identificarea unei soluții de restaurare ce asigură stabilitatea frescei pe peretele umed și la încadrarea ei în epoca istorică.

Obiectivele specifice:

Stabilirea unei metodologii de caracterizare a materialelor;

Caracterizarea frescei din punct de vedere stratigrafic și al materialelor;

Determinarea influenței apei de infiltrate meteorica și a factorilor de mediu asupra structurii și compoziției materialelor și a durabilității frescei;

Cercetări privind interfața matrice mortar-insertie pentru diferite materiale de insertie;

Formarea unui specialist în domeniu care să aibă o dublă specializare, artistică și tehnică.

4.3. Programul de cercetare.

A.1. Aprofundarea cercetării documentare privind tehnicile de caracterizare materialelor de frescă.

Realizarea unui studiu scientometric privind tehnici de caracterizarea utilizate.

A.2. Studiu documentar privind frescele ce urmează a fi caracterizate.

A.3. Cercetări experimentale privind fresca Corbii de Piatră:

- Definierea metodologiei de cercetare și a echipamentelor necesare. Stabilirea colaborărilor necesare;

- Caracterizarea elementului de frescă cu aderența scăzută la perete. Caracterizarea mortarului. Cercetări experimentale privind stratul pictural;
- Caracterizarea elementului de frescă cu aderență mare la peretele de gresie. Caracterizarea mortarului. Cercetări experimentale privind stratul pictural;
- Studiu comparativ privind cele două fragmente de frescă.

A.4. Cercetări experimentale privind interfața inserție/mortar pentru diferite materiale de inserție

- Elaborarea de materiale compozite mortar intonaco cu diverse materiale de inserție.
- Caracterizarea interfeței mortar /inserție.
- Concluzii.

A.5. Diseminarea rezultatelor cercetării.

4.4. Definirea metodologiei de cercetare și a echipamentelor necesare. Stabilirea colaborărilor necesare

Cercetarea se va concentra pe două fragmente de frescă cu aderență diferită la perete: un fragment preluat dintr-o zonă cu aderență friabilă scăzută și un fragment cu aderență foarte puternică.

Prelevarea probelor se va face pentru cantitatea minimă de material care trebuie utilizată pentru un număr maxim de caracterizări.

Caracterizarea mineralogică prin catodoluminescență a fost realizată în colaborare cu specialiști de la Universitatea din București.

Caracterizarea prin microscopie de forță atomică a fost realizată în colaborare cu specialiști de la Universitatea Tehnică Gheorghe Asachi din Iasi.

Datarea celor două fragmente de frescă a fost realizată cu colaborarea specialiștilor de la Institutul Național de Cercetare Dezvoltare Fizică și Inginerie Nucleară Horia Hulubei (IFIN-HH).

Celelalte caracterizări au fost efectuate la Laboratorul de Materiale Avansate (CRCD-AUTO din cadrul Centrului Universitar Pitești).

Ordinea caracterizării va ține cont de utilizarea unei probe pentru numărul maxim de analize.

Probele pentru studiul interfeței mortar-armaturi, probele au fost realizate în cadrul laboratoarelor

de Artă Sacră din cadrul Centrului Universitar Pitești.

Cap.5. Cercetări experimentale privind fragmentele de frescă Corbii de Piatră

La analiza atentă a ansamblului frescei s-a constatat că alături de porțiuni mari cu aderență scăzută, există porțiuni mici de frescă ce prezintă aderență foarte bună la perete. Studiul comparativ privind influența apei infiltrarea asupra materialelor celor două fragmente de frescă cu aderență diferită poate furniza informații care să contribuie la găsirea unor soluții de restaurare.

5.1. Materiale utilizate

Pentru cercetări au fost prelevate două fragmente de frescă, ambele de la o înălțime de 170 cm față de nivelul podelei din blocurile de piatră ale bisericii. În timpul prelevării a fost respectată deontologia conservării și restaurării monumentelor istorice [79, 80, 81]. Primul fragment de frescă cu aderență mare, dur, cu strat pictural de culoare roșie (R) a fost prelevat de pe peretele nordic al bisericii, prin care se infiltrează apa meteorică. Cel de al doilea fragment, acoperit cu un strat negru de depunere (N), cu aderență foarte scăzută datorită mortarului friabil, a fost prelevat de pe peretele sudic al bisericii și este acoperit cu un strat de depunere de culoare închisă.

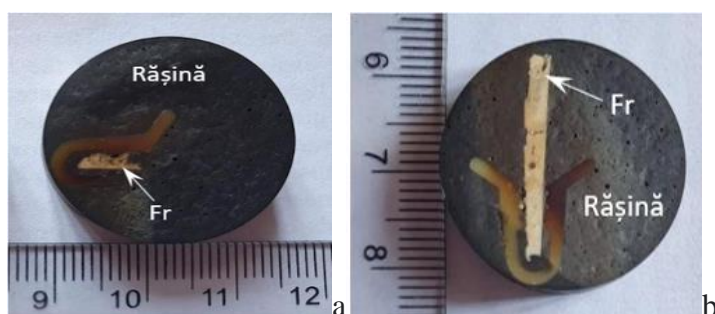


Figura 5.1. Probele R (a) și R (b) pregătite pentru analiza microscopică

5.2. Echipamente utilizate și colaborări

În acest subcapitol sunt prezentate echipamentele utilizate în cercetare cu caracteristicile și colaborările realizate la nivel național pentru efectuarea cercetării .

5.3. Caracterizarea elementului de frescă cu aderență scăzută la perete

Analiza microsopică optică în lumina polarizată (fig.5.2) și catodoluminescență (fig.5.4) pun în evidență efectul infiltrațiilor de apă asupra mortarului și a stratului pictural prin procesele de degradare (fig.5.2 și fig 5.4).

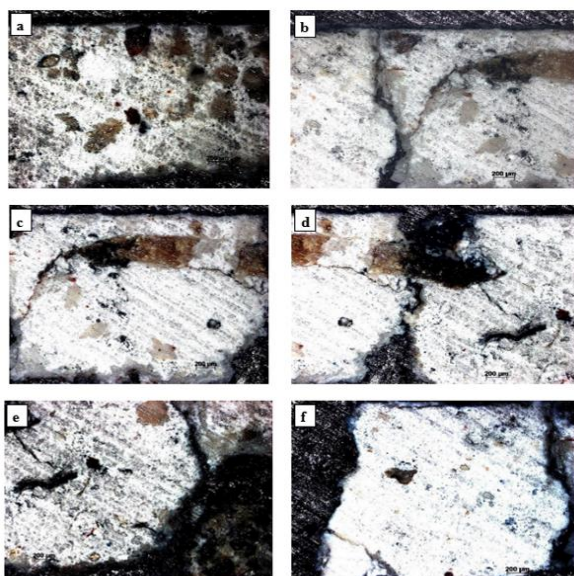


Figura 5.2. Microstructura mortarului în microscopie în lumina polarizată (OMPL): (a) incluziuni dure în mortar (b) propagarea fisurii de contracție de la suprafața mortarului în plan vertical și propagarea fisurii din vârful inserției de paie (c, d) propagarea fisurii de la interfața inserție matrice și degradarea prin fisurare; (e, f) incluziuni și defecte de compactitate.

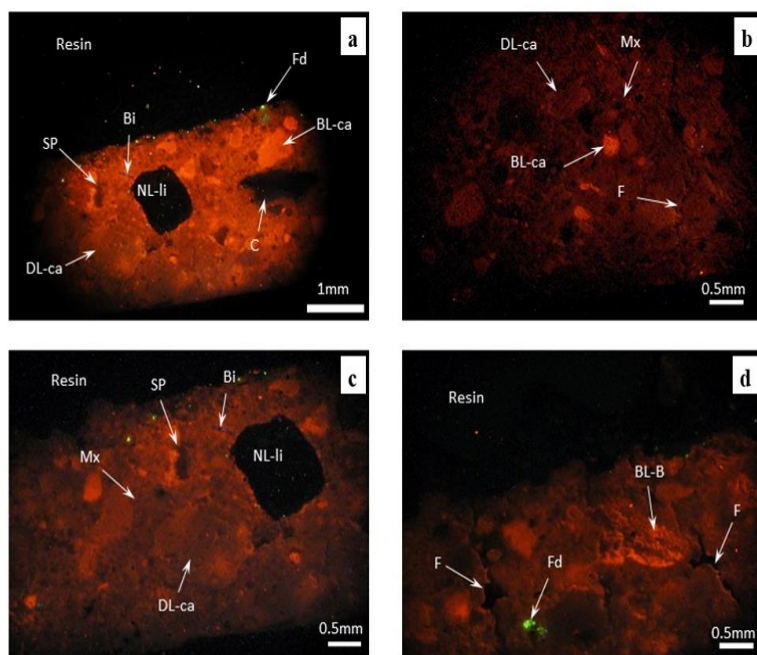


Figura 5.4. Fragmentul de frescă cu aderență scăzută analizat prin microscopia de catodoluminescență: BL-ca—carbonat litoclast carbonat litoclast cu luminescență portocalie strălucitoare; DL-ca—litoclast carbonat cu luminescență ternă; NL-li — litoclaste incerte ne luminescente; Fd-feldspat bob cu luminescență verde strălucitoare; Bi-biotit cu luminescență albastru tern; BL-B—bioclaste cu luminescență portocalie strălucitoare; C-fragmente de plante carbonizate; Mx—matrice luminescentă plictisitoare; SP—porozitate secundară rezultată din dizolvarea selectivă; F—fisuri neregulate. C1—imagine interpretată a imaginii C. D1—imagine

interpretată a imaginii D.B-Bioclast; Porozitatea canalului Ch; Porozitate groapă-intraparticule;
 Sr -Recristalizarea secundară a mineralelor carbonatice.

Analiza morfologică și chimică elementală SEM-EDS mortarului (fig 5,7, fig cât și pentru stratul pictural, superficial [79, 84, 87, 88, 102, 110, 112, 120, 138].

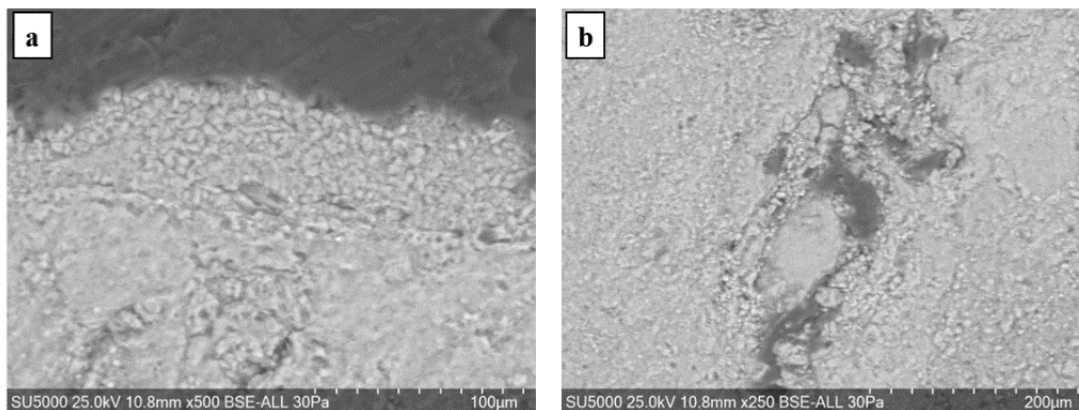


Figura 5.7. Microstructura SEM a probei de frescă în secțiune transversală (a) stratul intonaco la mărire de 500x; (b) zona de degradare avansată la mărire de 250x.

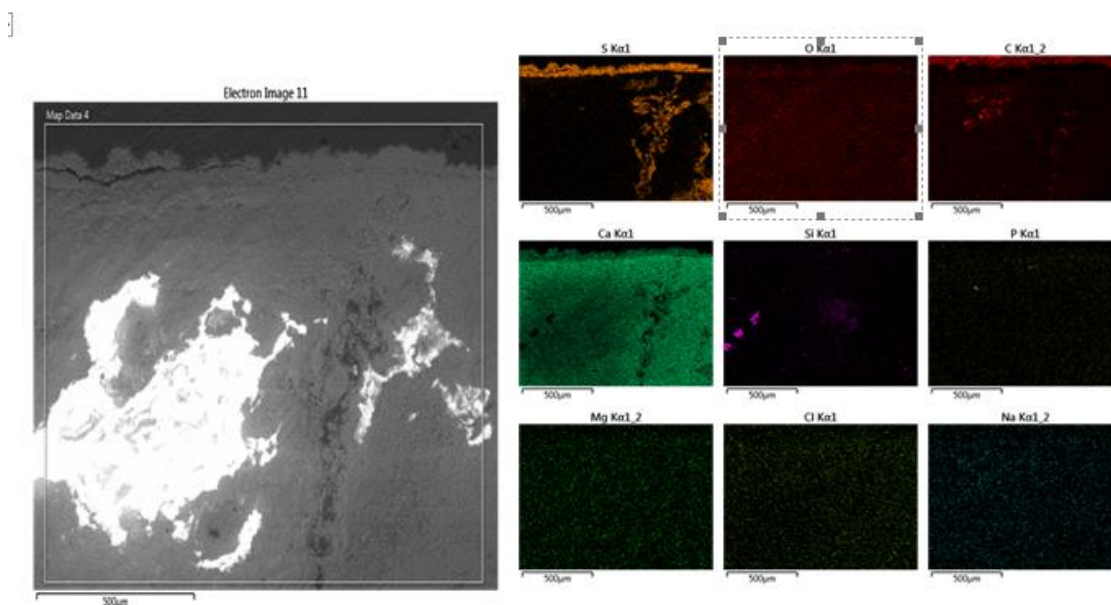


Figure 5.11. Harta SEM-EDS a compoziției elementale pentru o zona a stratului de mortar care prezintă o zona de degradare foarte avansată, cu conținut ridicat de sulf în suprafața, dar mai ales în zona de degradare avansată.

Analiza SEM a stratului pictural prezintă Fe, Hg, Pb Analiza EDS (fig.5.14) asociate cu hematită, cinabru și miniu de plumb, pigmenți folosiți în combinații pentru culoarea roșie

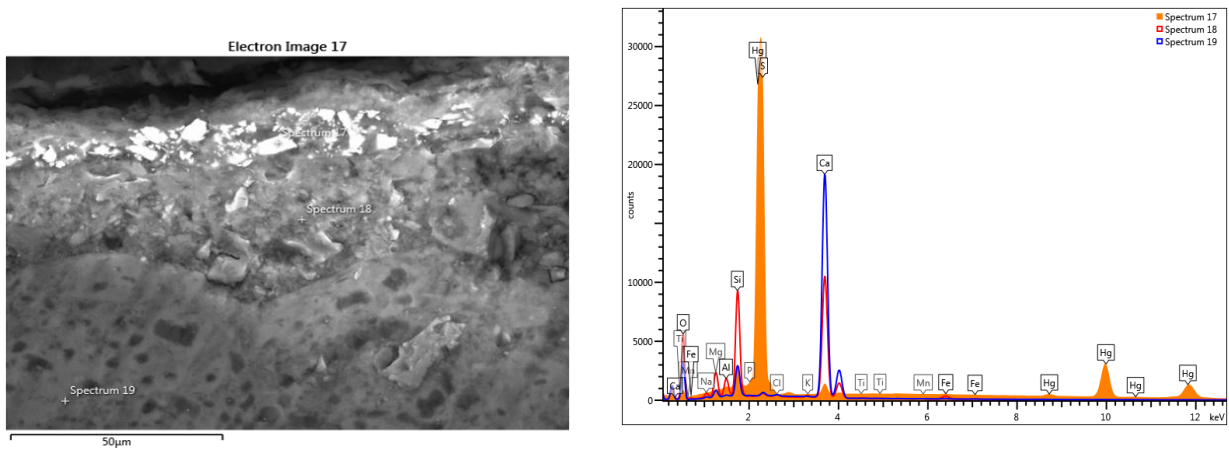


Figura 5.14. SEM-EDS în secțiunea probei de frescă a stratului (Hg, Fe).

Analiza calitativă de fază XRD [79, 80] a evidențiat fazele cristaline prezente în mortar și în stratul pictural (fig.5.15)

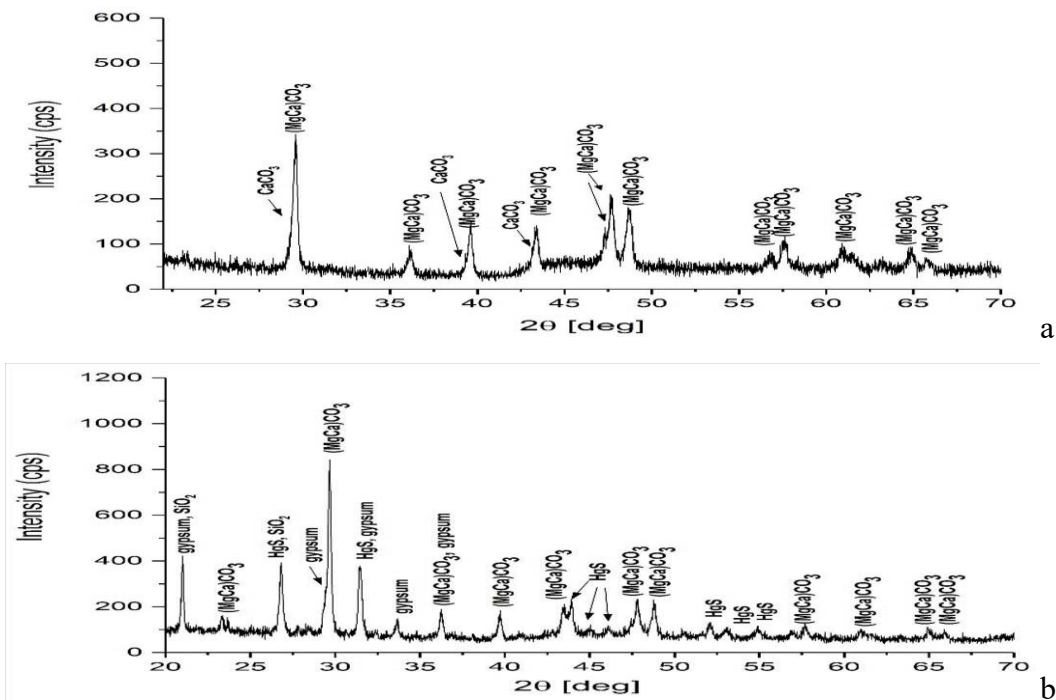


Figura 5.15. Analiza calitativă de faze prin difracție de raze X elementului de frescă cu aderență scăzută la peretele de gresie: a-mortar; b-strat pictural

5.4. Caracterizarea elementului de frescă cu aderență mare la perete

Microscopia optică în lumină polarizată (fig. 5.17) și catodoluminescența (fig. 5.18) au pus în evidență calitatea superioară a mortarului din elementul de frescă aderenț.

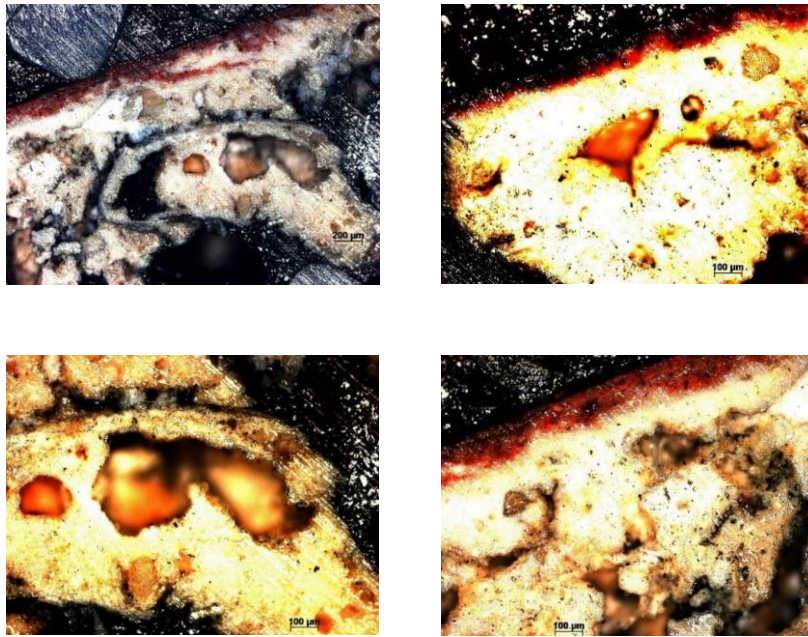
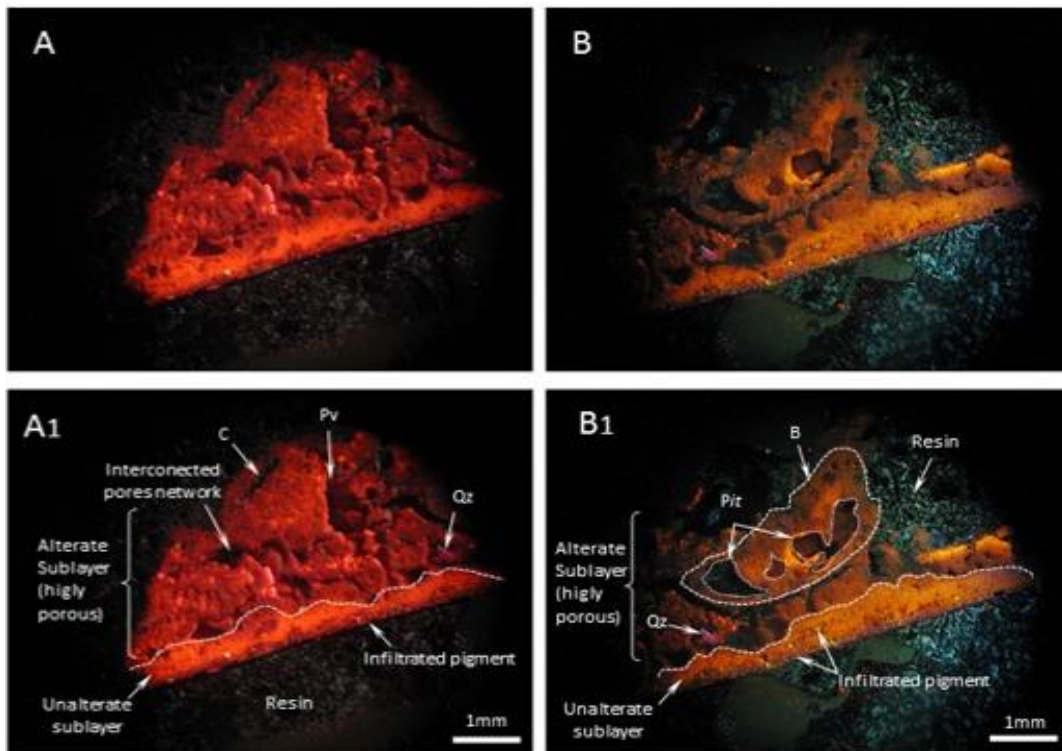


Figura 5.16. Microstructura în lumină polarizată a elementului de frescă cu aderență mare



5.18. Fragment de frescă cu două zone distincte: un substrat extern nealterat și altul intern alterat, cu o mare greutate. Imaginea A1 interpretată a imaginii A, imaginea B1 interpretată a imaginii B: Qz-quartz; C-fragment de plantă carbonizată (paie); PV- porozitate vacuolară; B-bioclast, porozitate Pit-intraparticule.

Analiza AFM a stratului pictural (fig.5.20) a pus în evidență rugozitatea și tehnica de aplicare a stratului pictural.

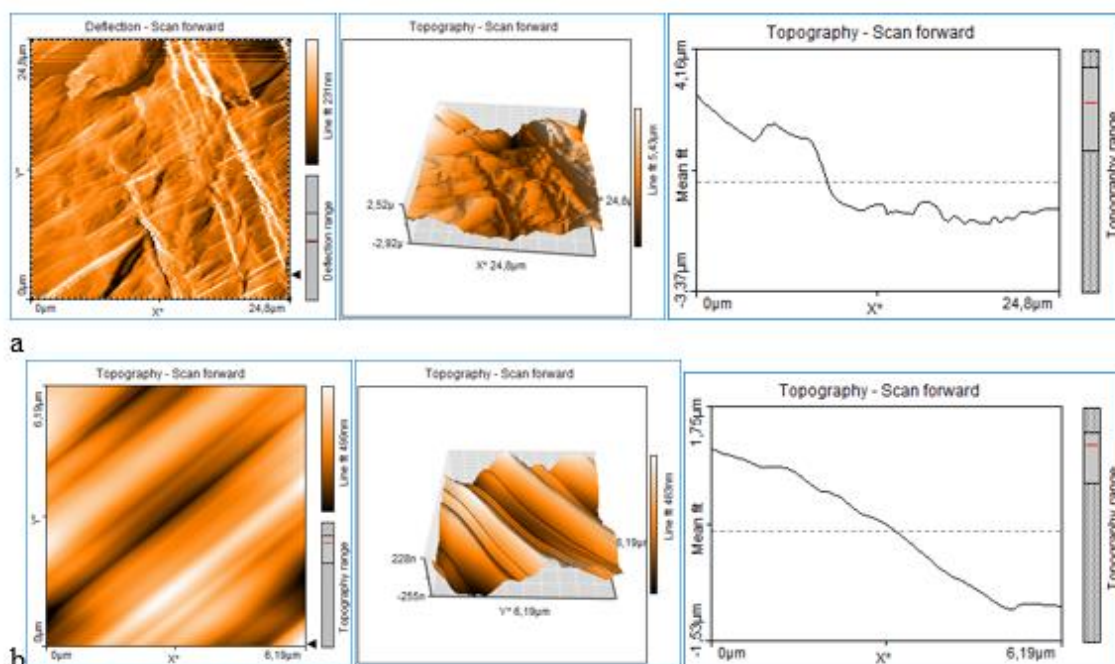


Figura 5.20. Imagini AFM ale suprafeței materialului ceramic cu strat pictural în roșu: a) pe o zonă analitică de $12 \times 12 \mu\text{m}^2$ și b) $6 \times 6 \mu\text{m}^2$.

Pentru straturile picturale s-a determinat stratificarea (fig.5.21) și compozițiile chimice elementale în suprafață (fig.5.25) și în secțiune.

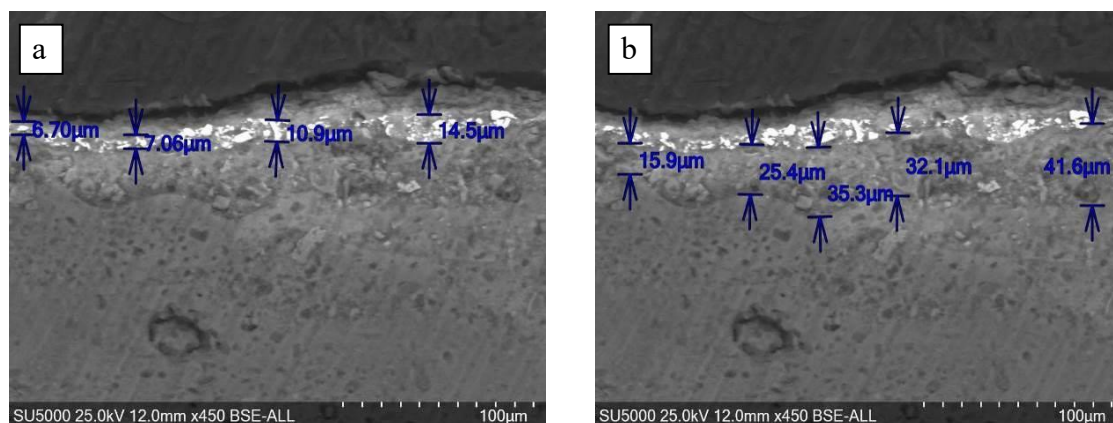


Figura 5.21. Determinarea grosimilor straturilor prin analiza SEM a secțiunii transversale la mărime x450: strat a-pictural; b- strat intonacco.

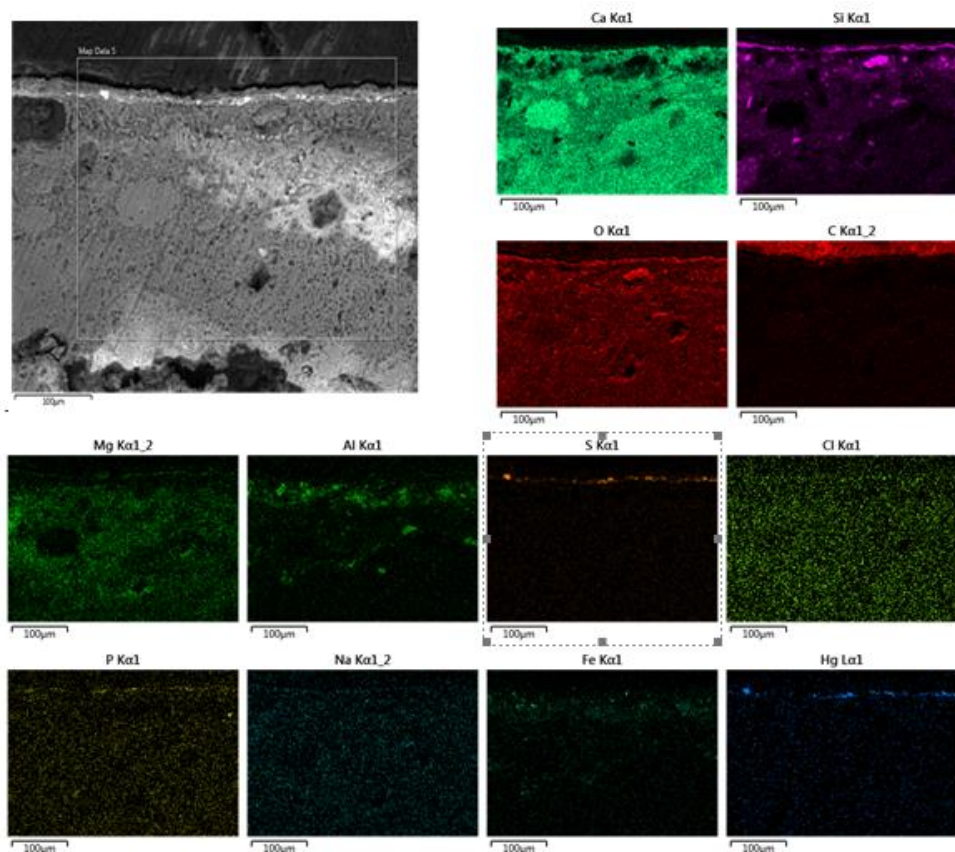
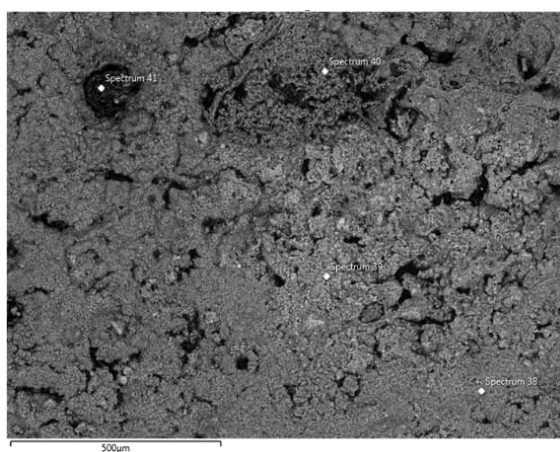


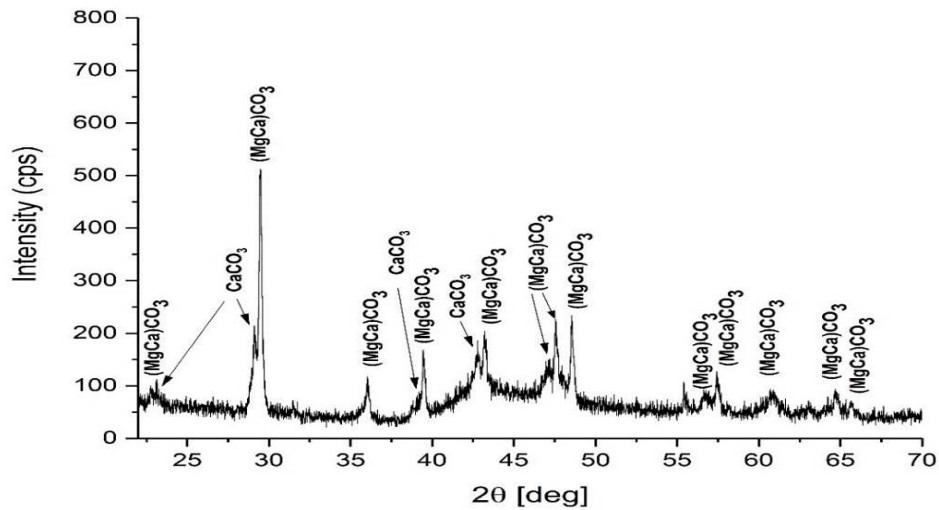
Figura 5.23. Harta compoziției chimice elementale EDS Map pentru o suprafață din secțiune.



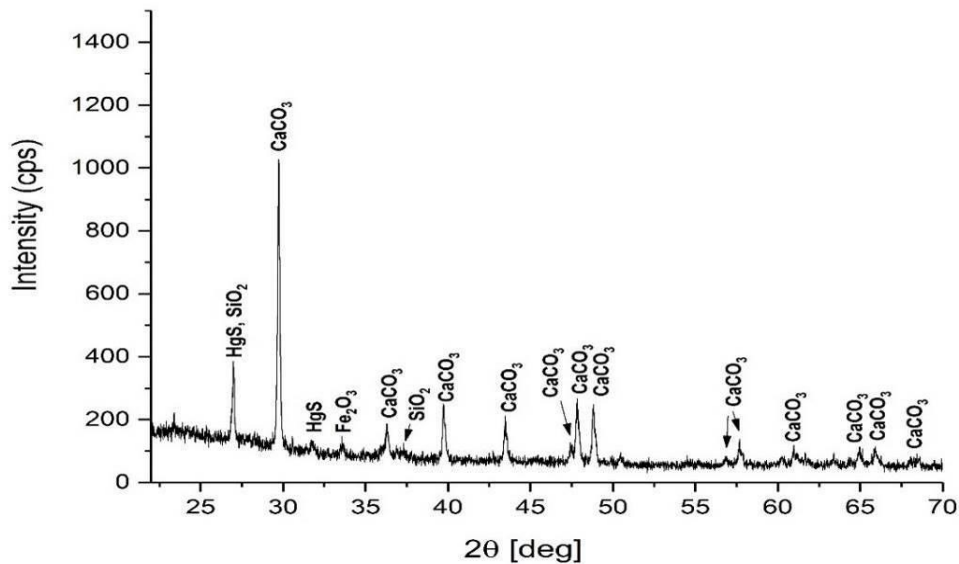
Spectru Label	Concentratia elementelor in wt%			
	Spectru. m 38	Spectru. 39	Spec. trua 40	Spec. trua 41
O	55.54	38.96	51.69	57.57
Na	0.11	-	-	2.43
Mg	0.43	0.52	0.24	1.95
Al	0.97	1.64	0.48	0.23
Si	21.33	28.70	41.39	4.96
P	0.13	0.25	-	-
S	-	-	-	19.52
K	0.25	0.52	0.17	1.39
Ca	15.43	7.45	5.01	11.32
Mn	0.10	0.51	-	-
Fe	5.72	21.45	1.01	0.63
Total	100.00	100.00	100.00	100.00

Figura 5.25. SEM-EDS scan a suprafeței stratului pictural roșu.

Analiza calitativă de fază DRX a pus în evidență fazele cristaline din mortar și stratul pictural (fig.5.26).



a.



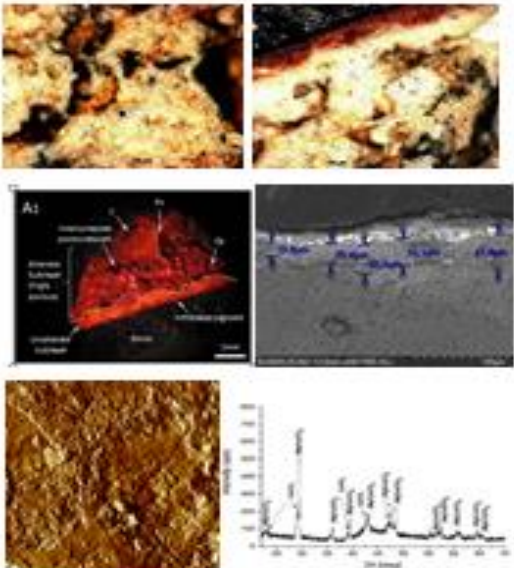
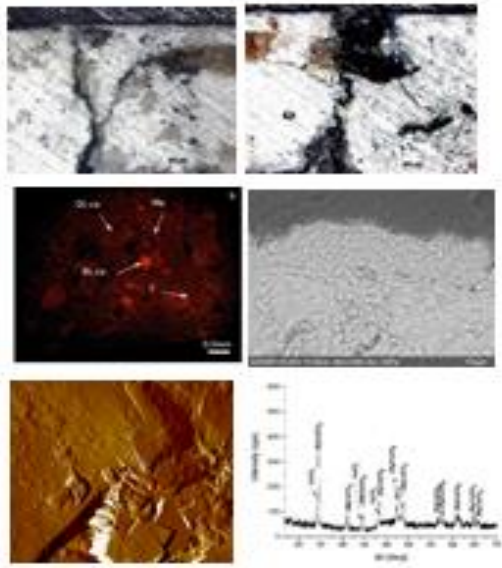
b.

Figura 5.26. Analiza calitativă de fază prin difracție de raze X a elementului cu aderență mare la perețele de gresie: a) mortar; b) stratul pictural.

5.5. Studiul comparativ al mortarelor din cele două elemente de frescă.

Studiul comparativ (tabelul 4) a relevat diferențele dintre mortarul cu aderență scăzută și mortarul cu aderență mare la perețele de gresie și sugerează folosirea a două mortare diferite. Datarea celor două elemente de frescă poate furniza date importante.

Tabelul 4. Comparație între mortarele a celor doua elemente de frescă, aderent și friabil.

mortar cu aderența bună	mortar puțin aderent
	
<ul style="list-style-type: none"> • duritate mare • aderență mare la perete • compactitate mare • fisuri scurte • calitatea interfeței matrice de var - inserție bună, nu se dezvoltă fisuri la interfață • în mortar s-a format o rețea de pori interconectați • stratificarea se păstrează, se pot identifica straturile și măsura grosimile de strat 	<ul style="list-style-type: none"> • duritate mică, friabil • aderență scăzută la perete • prezintă pori mari și fisuri dezvoltate pe distanțe mari cu suprafața de rupere fragilă • din interfeța inserției -matrice se dezvoltă fisuri care se propagă în matrice cu aspect fragil • sub stratul pictural, mortarul este degradat pe toată grosimea • microstructura are aspect granular, nu se poate determina stratificarea
<p>compoziție: carbonat de calciu (CaCO_3) și carbonat de calciu și magneziu ($(\text{Mg}_{0.03}\text{Ca}_{0.97})\text{O}_3$), grăsimi animală /vegetală</p>	<p>carbonat de calciu și magneziu ($(\text{Mg}_{0.03}\text{Ca}_{0.97})\text{O}_3$),</p>

Cap. 6. Caracterizarea pigmentilor utilizați în fresca bisericii Corbii de Piatră.

Caracterizarea straturilor picturale s-a realizat în secțiune și în suprafață, determinând grosimea (strat pictural, strat de carbonatare, strat de depunere și zona de difuzie în mortar și influența infiltrațiilor de apă și a proceselor de umectare /uscare. Analizele au fost completate cu SEM EDS și DRX pentru determinarea elementelor chimice caracteristice pigmentilor (fig.6.4)

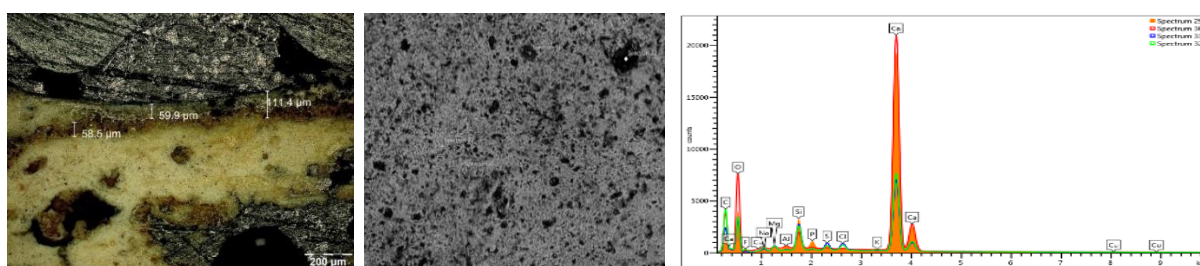


Figura 6.4. Microstructura în secțiune a stratului cu pigment alb. Mărire 100x

Figura 6.5. Analiza MEB EDS suprafață / Spectre suprapuse

Cu excepția cinabrului, pigmentii aceștia sunt indigeni. Analizele spectrometrice au scos în evidență și elemente specifice produșilor de degradare.

Cap.7. Datarea radiocarbon a fragmentelor de frescă

Datarea s-a realizat pe 4 mici fragmente de frescă prin metoda de datare cu radiocarbon AMS (Accelerator Mass Spectrometry) care, în comparație cu datarea prin măsurători radiometrice necesită o cantitate mai mică de probă, este mai sensibilă, precisă și rapidă.[148] Tabelul 8. Rezultatele analizei total carbon (TC), inorganic carbon (IC) și total organic carbon (TOC) pentru 4 fragmente de frescă.

Nr. Proba	Cod proba	TC	IC	TOC
1	S1	8.88	8.56	0.32
2	S2	8.99	8.45	0.54
3	N2	9.86	9.86	0
5	N3	10.09	9.55	0.54

Tabelul 9. Analiza chimică elementală

Nr	[mg]	Cod	N Area	C Area	N [%]	C [%]	C/N Ratio
1	34.31	S1	8657	92113	0.67	10.13	15.01
2	16.92	S2	8238	45221	1.3	10.08	7,76
3	19.09	N2	825	52457	0.12	10.36	88.95
4	19.28	N3	894	57986	0,13	11.35	89.81
5	17.21	N1	1242	44391	0,27	9.73	49.09

S-au luat în considerare: informații preliminare istorico-arhitecturale și arheologice [143] rezultatele caracterizărilor anterioare, analiza TC/IC/TOC a fragmentelor de frescă (tabelul 9) și analiza chimică elementală C și N. Pentru toate aceste informații s-au observat diferențe dintre fragmentele aparținând probei S de pe latura sudică și cele de pe latura nordică, N. Rezultatele datării sunt prezentate în figura 7.7.

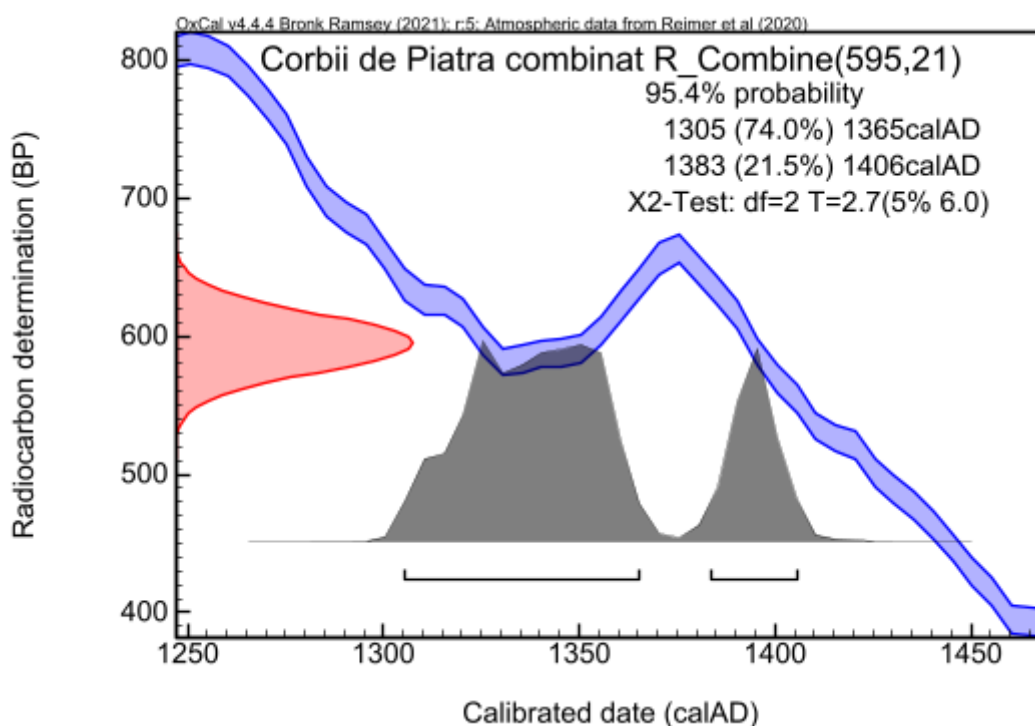


Figura 7.7. Rezultatele datării probelor Corbii de Piatră combinat S1, N2, N3.

Cercetările au stabilită că probele de pe latura sudică oferă date radiocarbon mai vechi față de cea nordică. Rezultatele comparate pentru probele de pe cei doi pereți opuși arată că

pentru S2 este ușor mai vechi, iar pentru N1 ușor mai nou, iar pentru N2 și N3 se corelează perfect, în ambele cazuri sub-intervalele majoritare fiind plasate în secolul XIV. Pentru S1, estimarea ar fi pentru sfârșit de secol XIII – secolul XIV. Se verifică “contemporaneitatea”, se îmbunătățește statistica și se pune în evidență că probabilitatea cea mai mare revine intervalului cuprins între 1305 și 1365, cel mai apropiat de ipoteza primului ctitor Basarab I Întemeietorul (1310 – 1352).

Proba aderență este mai puțin veche decât proba cu aderență mare, ceea ce confirmă că cea din urmă este rezultatul unei operații de restaurare, folosind materialele cu proprietăți superioare.

Cap.8. Cercetări experimentale privind interfața armătură- mortar pentru diferite materiale de armatură

Cercetările efectuate asupra mortarelor de la Corbii de Piatra au pus în evidență faptul că proprietățile de aderență ridicată ale mortarului elementului de fresca prelevat de peretele nordic, zona prin care apa meteorica se infiltrează prin gresie în incinta bisericii și modul sau de comportare la acțiunea apei. Calitatea mortarului se poate îmbunătăți considerabil prin utilizarea unei rețete adecvate, cu aditivi și inserții care asigură aceste proprietăți.[92, 97, 98, 140, 166].

Obiectivul cercetării: studiu privind utilizarea unor inserții și aditivi care să mărească proprietățile mortarului și capacitatea de decantare, asigurând o aderență bună la interfața mortar-inserție și spații de decantare.

S-au efectuat teste folosind 8 tipuri de probe din materiale compozite cu matrice din pastă de var, și diferite: inserții fibre vegetale (câlți din cânepă), fibra de sticlă și plasă din fibră de sticlă, praf de marmură, fibre de polipropilena în diferite forme și aditiv ulei de in. S-au analizat mortarul (fig. 8.20) și interfața mortar-inserție.

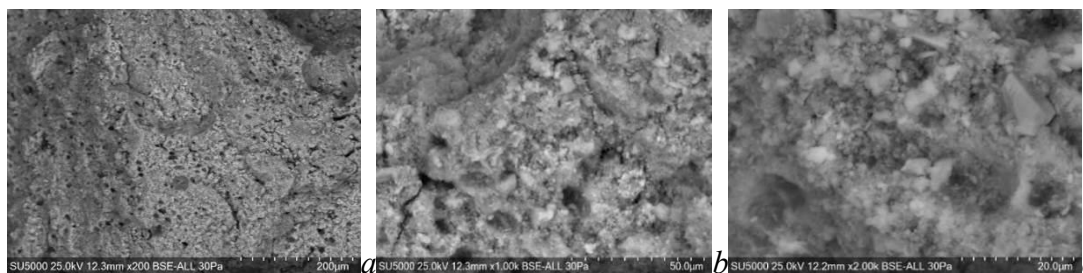


Figura 8.20. Analiza MEB a matricei: a-x200 (PV-BSE_25KV-50psi); b-x1k(PV-BSE_25KV-50psi), c-x2k(PV-BSE_25KV-50psi)

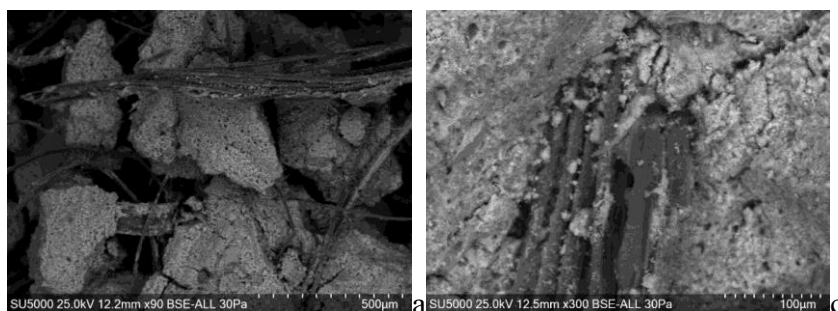


Figura 8.22. Analiza MEB a interfeței inserții-matrice pentru proba cu inserții vegetale și adaos de ulei: a, b – x90(PV-BSE_25KV-50 psi); c-x200 (PV-BSE_25KV-50psi); d-x1k (PV-BSE_25KV-50 psi)

Prin analiza MEB EDS, s-a urmărit modul de integrare a armaturilor în matricea de mortar, caracterizarea interfeței mortar-inserție și volumul spațiilor libere.

Caracterizarea microstructurală compozitului cu inserție vegetala și adaos de ulei de în a pus în evidență creșterea considerabilă a compactității matricei și lipsa fisurilor mari, o integrare bună a armăturii în matricea de mortar și existența unor spații de decantare. Utilizarea unor fibre de cânepă modificate poate îmbunătăți caracteristicile [92].

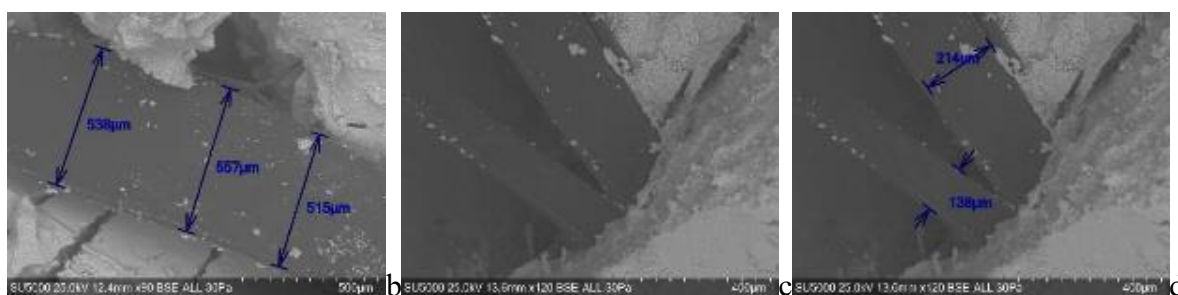


Figura 8.31. Analiza SEM a interfeței matrice - inserții banda de polipropilena: b-inserție x90 (PV-BSE_25kV-50și)-m.bmp; c- inserție x120 (PV-BSE_25kV-50și).bmp; d-inserție x120 (PV-BSE_25kV-50și)-m.bmp.

Concluzii

Utilizarea de aditivi, ca praful de marmură și ulei de in, îmbunătățește compactitatea și proprietățile matricei.

Fibrele vegetale (de cânepă) asigură o legătură bună pentru matricea de mortar. Praful de marmură aderă la aceste fibre și în cantitate mare poate micșora spațiile de la interfața fibră - matrice. Benzile de polipropilena asigură spații de decantare considerabile. Pentru adaptarea materialelor la condițiile epocii, se pot folosi spărturi de țiglă.

Asocierea optimă dintre un mortar cu proprietăți superioare, cu aditivi (grasimea de oaie folosită în epoca medievală, ulei de in) și folosirea unor inserții care asigură atât coeziunea frescei și spații de decantare conduce la un mortar rezistent în condiții de infiltrație ale apei.

Cap. 9. Concluzii generale, contributi proprii și perspective

9.1. Concluzii generale

Necesitatea restaurării unor monumente din patrimoniul cultural material impune un studiu interdisciplinar complex, folosind tehnici de analiză performante. Începând cu cea de a doua jumătate a secolului XX aceste studii au devenit teme de cercetare abordate de mari universități din Franța (Universitate Paris 1 Panthéon- Sorbonne, Universitatea Bordeaux Montaigne, Școala de Mine din Paris), Anglia (Cambridge University), Italia (universitățile din Roma, Padova, Bari, Pisa), S.U.A, Canada și alte țări .

Fresca medievală a bisericii rupestre Corbii de Piatră, realizată pe suprafața rezultată din cioplirea versantului din gresie, este supusă continuu degradării prin infiltrațiile de apă meteorică prin suportul de gresie. În perioada 2011-2022 și mai ales în anul 2023 se remarcă accelerarea proceselor de degradare.

Cercetările efectuate în cadrul tezei de doctorat „Caracterizarea materialelor de patrimoniu cultural folosind tehnici specifice ingineriei materialelor. Contribuții privind caracterizarea frescei de la Schitul Corbii de Piatră” au avut obiectiv cercetarea influenței infiltrațiilor de apă meteorică, prin procesele de degradare, asupra materialelor frescei și să contribuie, prin rezultatele caracterizării aprofundate a materialelor frescei, la găsirea unor soluții de restaurare.

În urma analizei amănunțite a literaturii de specialitate efectuate pentru studiul teoretic al tezei de doctorat, s-a realizat o sinteză a evoluției tehnicii de pictură în frescă și a materialelor utilizate.

Studiul documentar aprofundat privind istoricul bisericii Corbii de Piatră a permis o încadrare documentară în epoca istorică a monumentului, din punct de vedere al construcției, arhitecturii și al picturii, începând cu domnia lui Basarab I, arhitectura fiind de tip navă cu două altare, similar bisericilor din Capadocia secolului X-XII, iar pictura medievală în fresca este în stil bizantin.

Cercetarea legislației, la nivel național și european, privind patrimoniul cultural material a constituit baza pentru respectarea deontologiei conservării și restaurării monumentelor istorice, cu prelevarea unui minim de probe materiale și utilizarea judicioasă a probelor prelevate pentru maxim de analize.

Studiul scientometric bazat pe publicații științifice privind caracterizarea materialelor picturii în frescă a permis stabilirea tehnicilor de caracterizare adecvate și evaluarea proceselor de degradare în corelație cu factorii specifici bisericii Corbii de Piatră.

Rezultatele experimentale din cadrul tezei au permis caracterizarea influenței apei de infiltrație asupra frescei și furnizarea de date, rezultate din investigații, în vederea restaurării și încadrării în epoca istorică.

Analiza amănunțită a ansamblului frescei Corbii de Piatră, în vederea prelevării probelor, a permis identificarea unor suprafețe mici cu aderență foarte ridicată la perețele de gresie, care rezistă în aceleași condiții în care cea mai mare parte a frescei se degradează. S-a remarcat că aceste zone sunt situate chiar pe perețele nordic al bisericii, cu umiditatea cea mai mare, prin care se infiltrează apa meteorică. Acest fapt a pus problema determinării factorilor care au favorizat stabilitatea frescei în aceste zone, în mediul existent în biserică.

Caracterizarea avansată a celor două fragmente de frescă cu aderență foarte diferită și corelarea rezultatelor cu factorii care conferă stabilitatea frescei poate furniza nu numai datele necesare restaurării ci și sugera o soluție pentru restaurarea pe perete umed.

Cele două elemente de frescă caracterizate provin de pe perețele nord și de pe perețele sudic. Prin caracterizarea aprofundată a lor s-au determinat:

- stratigrafia, constituenții structurali și compoziția chimică elementală și analiza calitativă fazică a materialelor; constituenții petrografici;
- punctele de apariție a fisurilor, modul de propagare și repartizarea fisurilor în cele două elemente de frescă; identificarea fisurilor dezvoltate perpendicular pe suprafața frescei și corelarea lor cu procesele repetate de umezire/uscare;
- mărimea și forma porilor, proveniența lor și modul de dezvoltare, comparativ pentru cele două elemente de frescă;
- influența apei de infiltrație, prin procesele de degradare, asupra structurii frescei și asupra compoziției chimice a materialelor, caracterizarea modului de degradare prin procesele de dizolvare/depunere sub acțiunea apei meteorice;
- inserțiile prin spațiile aferente, modului de integrare în matricea de mortar prin caracterizarea interfeței mortar -insertie și rolul lor în apariția și propagarea fisurilor;
- determinarea grosimii și continuității stratului pictural și a zonelor de penetrare a pigmentului în mortar prin fisuri preexistente;
- identificarea zonelor de difuzie a pigmentului în mortar, fenomen specific executării frescei pe un perete umed, ce confirmă tehnica de execuție a frescei;
- identificarea stratului superior de carbonat protector, specific procesului de carbonatare care se produce în timpul uscării frescei;
- identificarea tehnicii de aplicare a stratului pictural și determinarea rugozității;

- caracterizarea chimică a pigmentilor utilizați: cinabru, ocră roșie de fier (hematit) și amestecul de pigmenți pentru culoarea roșie; cărbunele din viță de vie pentru culoarea neagră, albul de var, amestecul de cărbune cu alb de var pentru gri-albăstrui precum și amestecuri de ocră pentru carnație.
- originea materialele identificate în frescă, atât pentru mortar cât și pentru pigmenți, este indigenă, cinabrul este o excepție, fiind considerat „pigment de import”.

9.2. Contribuții proprii

Contribuții proprii sunt rezultatele studiului privind influența infiltrațiilor de apă meteorică asupra frescei și analiza comparativă a mortarelor din elementele de frescă cu aderență diferită și cercetarea privind folosirea unor mortare cu spații de decantare care să reziste pe perețele umed:

- identificarea de zone cu aderență mare în fresca bisericii Corbii de Piatră, zone care rezistă în condiții de infiltrație a apei meteorice;
- studiul comparativ al două fragmente de frescă cu aderență diferită la perețele de gresie cu punerea în evidență a caracteristicilor care determină stabilitatea mare a mortarului aderent, în raport cu cea a mortarului friabil:
 - compactitatea mare a matricei mortarului aderent conferită de adaosurile organice, față de structura granulară a mortarului friabil, care nu permite determinarea stratigrafiei;
 - modul diferit de propagare al fisurilor: în mortarul aderent fisurile sunt scurte și mai puțin numeroase, în mortarul friabil fisurile sunt lungi și au suprafața specifică ruperii fragile; modul de degradare sub influența apei meteorice.
 - Module de degradare diferit al celor două mortare: degradarea mortarului aderent în contact cu apa de infiltrație conduce la formarea de pori secundari mulanici și vacuolari, în spații de tip canal, o rețea de pori interconectați care permit circulația fluidelor meteorice în stratul inferior al frescei, fără degradarea și desprinderea mortarului de pe perețele de gresie, mortarul friabil se degradează pe toată grosimea.
- utilizarea analizei chimice elementale pentru determinarea zonelor de infiltrație a apei meteorice, corelate cu prezența sulfului; utilizarea catodoluminescenței pentru punerea în evidență a proceselor de degradare;
- corelarea datării radiocarbon cu rezultatele cercetărilor asupra materialelor: datarea a confirmat faptul că diferențele dintre cele două fragmente de frescă se explică prin

vechimea mai mică a probei de mortar aderent, ceea ce arată că zonele cu aderență mare ar fi zone de refacere ulterioară/restaurare a frescei realizate în prima etapă, probabil în urma unor procese de degradare constatate. Microstructura și comportarea materialului folosit în această etapă arată că restauratorul a avut în vedere solicitările la care este supus mortarul și a folosit un mortar cu aditivi organici.

- Cercetările privind calitatea interfeței mortar-insertie pentru asigurarea de spații pentru drenarea apei în materiale compozite elaborate cu diferite armături.
- Rezultatele cercetării sunt puse la dispoziția restauratorilor și istoricilor, teza aducând o contribuție la restaurare și la încadrarea în epoca istorică.

Proiectul doctoral privind caracterizarea frescelor de la Corbii de Piatră a permis stabilirea unor colaborări constante la nivel național și formarea unor cercetători tineri, formarea unei echipe sudată cu disponibilitate de a continua și îmbogăți această experiență, inclusiv prin colaborări internaționale.

În vederea restaurării frescei, în condițiile în care infiltrarea apelor meteorice în gresie este un proces necontrolat, ce are loc pe perioade lungi ale anului, o soluție poate fi utilizarea unui mortar care să asigure drenajul apei de infiltrație fără distrugerea frescei. O matrice îmbunătățită prin adaosuri organice poate fi asociată cu inserții care asigură spații de drenaj. Tehnica mortarelor de drenaj, a fost sugerată și de arhitectul roman Vitruviu în lucrarea *De Arhitectura*.

9.3. Perspectivele de continuarea cercetărilor

Se are în vedere continuarea cercetărilor privind biserica Corbii de Piatră, în colaborare cu specialiștii de la Institutul National de Cercetare Dezvoltare pentru Fizica și Inginerie Nucleara Horia Hulubei (IFIN-HH).

Obiectivele de continuare a cercetărilor, rezultate din cercetările efectuate în cadrul tezei sunt: caracterizarea aprofundată a pigmenților din zonele în care au fost identificate elemente chimice specifice altor pigmenți, în particular a culorilor albastru și verde și continuarea determinării cronologiei pe alte zone ale ansamblului Corbii de Piatră în care, potrivit datelor istorice, s-au făcut intervenții. Privind radioactivitatea locului, a fost programată o analiză cu radon.

În proiectul de datare cu fonduri europene obținut de IFIN-HH Măgurele în cadrul sesiunii PAC a IFIN-HH din noiembrie 2024 a fost cuprinsă și datarea acestor materiale de patrimoniu.

BIBLIOGRAFIE SELECTIVA

1. <https://thenextepictrip.com/discover-the-stone-ravens-monastery-a-unique-rupestrian-church-in-romania> (accessed on 15 October 2020),
13. Ioan Opris : Monumente istorice din Romania (1850-1950) - Editura Vreamea 2001
19. Arpad Harangozo, Arta de tradiție bizantină în România, Editura Noi Media Print, București 2009.
36. Sorin Constantin Barzoi , Anca Cornelia Luca: Șignificance of studying the petrography and mineralogy of the geological environment of old rupestrian churches to prevent their deterioration. A case study from the South Carpathians, *JOURNAL OF CULTURAL HERITAGE*, Doi: 10.1016/j.culher.2012.05.004
37. Neagu Djuvara, Iarăși despre Negru Vodă și «Descălecătoare» Magazin istoric, nr. 8, 2000
39. Mohanu D și alții : Corbii de Piatră. Studiu interdisciplinar cap. 1 Prezentarea monumentului /Corbii de Piatră. Interdisciplinary study, 2011, https://www.researchgate.net/publication/280919986_Corbii_de_Piatră_Studiu_interdisciplinar_Corbii_de_Piatră_Interdisciplinary_study
42. N. Melniciuc Puică, Pigmenți utilizați în pictura eclezială din Moldova, Ed. „Astra Museum”, Sibiu 2015, p, 11
52. D. Hradil, T. Grygar, J. Hradilova, P. Bezdic, “Clay and iron oxide pigments în the history of painting”, in: *Applied Clay Science*, 22, 2003, p.,223-236
72. Corbii de Piatră. Interdisciplinary study; Section. 2 "Geological characterization of the site": Șeclăman, M., Bărzoi, S. C., Luca, A., Roban, R., Tipografia National University of Arts, 2010.
77. Lindqvist, J.E. and Sandström, M., ‘Recommendations of RILEM TC 167-COM: Characterization of old mortars— Quantitative analysis of historical mortars using optical microscopy’, *Mater. Struct.* 33 (2000) 612–617.
79. Moropoulou, A., Bakolas, A. and Bisbikou, K., ‘Characterisation of ancient, Byzantine and later historic mortars by thermal and x-ray diffraction techniques’, *Thermochemica Acta* 269/270 (1995) 779–795.
84. Marie-Noëlle de Noirfontaine, Loren Acherab Mireille Courtial, Frédéric Dunstetter, Dominique Gorse – Pomonti:”An X-ray powder diffraction study of damage produced în Ca(OH)₂ and Mg(OH)₂ by electron irradiation using the 2.5 MeV ȘIRIUS accelerator”, *Journal of Nuclear Materials* Volume 509, October 2018, Pages 78-93; CEA
87. Van Hees, R.P.J., Binda, L., Papayianni, I. *et al.* Characterisation and damage analysis of old mortars. *Mat. Struct.* 37, 644–648 (2004). <https://doi.org/10.1007/BF02483293>

88. Mauro F. La Russa, Șilvestro Antonio Ruffolo Mortars and plasters - How to characterize mortar and plaster degradation, October 2021, Archaeological and Anthropological Sciences 13(10), DOI:10.1007/s12520-021-01405-
89. Mariagrazia Tortora, Stefano Sferra, Marco Chiarini, Valeria Daniele, Giuliana Taglieri, Giorgio Cerichelli “Non-destructive and micro-invasive testing techniques for characterizing materials, structures and restoration problems in mural paintings”, Applied Surface Science Volume 387, 30 November 2016, Pages 971-985;
91. Clara Perira, Jorge de Brito, Jose Dinis Șilvestre, Ines Flores Colen : Atlas of Defects within a Global Building Inspection System, August 2020, Applied Sciences 10(17):5879, DOI: 10.3390/app10175879
92. Nadjla Mostefai, Rabah Hamzaoui, Sofiane Guessasma, Amadou Aw, Hedi Nouri: “Microstructure optimal formulation”, Materials & Design Volume 84, 5 November 2015, Pages 359-371
94. Lucie Malíková, Jan Klusák “Influence of the Interfacial Transition Zone on crack behavior in a matrix/aggregate system”, Procedia Structural Integrity Volume 13, 2018, Pages 1798-1803
97. Ioan Istudor, Gheorghe Ciobanu : Disperse de caseinat de calciu folosite în conservarea picturilor murale în fresca și tempera , file:///C:/Users/Home/Downloads/Cercetari-conservare-restaurare-patrimoniului-muzeal-2.pdf, www.mnir.ro, p.126-131
98. Antonella Casoli : Research on the Organic Binders in Archaeological Wall Paintings, *Aplic. Sci.* 2021 , 11 (19)
102. Nicola Sardos, Nino Del-Solar-Velarde, Rémy Chapoulie and Luis Jaime Castillo Butters: Caractérisation physico-chimique de pigments de peintures murales mochica : San José de Moro (VIII^e -X^e siècles apr. J.-C.), Journal de la Société des américanistes, Vol. 103, No. 1 (2017), pp. 217-235 (19 pages), Published By: Société des Américaniste
108. Mohanu, D. și alții : Corbii de Piatră. Studiu interdisciplinar Repere Tehnologice Privind Execuția Picturilor Murale de La Corbii de Piatra (Cap.5), https://www.researchgate.net/publication/351111111_Corbii_de_Piatră_Studiu_interdisciplinar.
109. Núria Oriols, Nati Salvadó, Trinitat Pradell, Núria Jiménez, Marine Cotte, Victor Gonzalez, Salvador Butí “Carbonation of fresco mural paintings with a dolomitic mortar”, Cement and Concrete Research Volume 157, July 2022, 106828;
110. Lucia Regazzoni, Giovanni Cavallo, Danilo Biondelli & Jacopo Gilardi (2018): Microscopic Analysis of Wall Painting Techniques: Laboratory Replicas and Romanesque Case Studies in Southern

112. Kerem Şerifaki , Hasan Böke , Şerife Yalçın , Basak İpekoğlu : Characterization of materials used in the execution of historic oil paintings by XRD, SEM-EDS, TGA and LIBS analysis, *Materials Characterization*, Volume 60, Issue 4, April 2009, Pages 303-311, <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1044580308002805>
117. Laura Teodorescu, Ayed Ben Amara, Nadia Cantin, Rémy Chapoulie, Cătălin Ducu, Sorin Ciucă, Claudiu Tulugea, Carol Terteci, and Mărioara Abrudeanu : Characterization of Archaeological Artefacts Using Methods Specific to Materials Science: The Case Study of Dacian Ceramics from 2nd c. BC to 1st c. AD, *Materials (Basel)*. 2021 Jul; 14(14): 3908.
119. Richard, D. H., Karakus, M. Cathodoluminescence Microscopy: A Valuable Technique for Studying Ceramic Materials, Published online by Barker & Wood, 1986 in Cambridge University Press, nov. 2013
120. R. Chapoulie, , C. Delery, F. Daniel, M Vendrell-Saz , Cuerda Seca Ceramics From Al-Andalus, Islamic Spain And Portugal (10th–12th Centuries Ad): Investigation With Sem–Edx And Cathodoluminescence, 2016, *Archaeometry* 47 (3), 519-534
121. E. Odelli, F. Volpintesta, S. Ranerl, Y. Lefrais, D. Beconcini, V. Palleschi, R.Chapoulie, Digital image analysis on cathodoluminescence microscopy images for ancient ceramic classification: methods, applications, and perspectives, 2022, *European Physical Journal Plus* 137(5), DOI:10.1140/epjp/s13360-022-02774-9
126. Wang, Ke, Taylor, G.K., Lin, Ma. Advancing the application of atomic force microscopy (AFM) to the characterization and quantification of geological material properties, *International Journal of Coal Geology*, Vol. 247, 2021, 103852.
128. Sardos, N., Velarde, N. Del-S., Chapoulie, R. Castillo Butters, L. J. Caractérisation physico-chimique de pigments de peintures murales mochica: San José de Moro (VIII e -X e siècles apr. J.-C.), *Journal de la Société des américanistes*, Vol. 103, No. 1 (2017), pp. 217-235 (19 pages), Published By: Société des Américaniste
136. Pablo Aguilar-Rodríguez, S. Zetina, Adrián Mejía-González, N. Esturau-Escofet : Microanalytical Characterization of an Innovative Modern Mural Painting Technique by SEM-EDS, NMR and Micro-ATR-FTIR among Others, *Materials Science, Molecules*, 2023
137. Mohanu, D.; Gomoiu, I.; Mohanu, I.; Şeclăman, M. de Piatră, C. Conclusions of a Research. Available online: <https://www.ceeol.com/search/article-detail?id=675019> (10 march 2021)
140. Vitruvius, *The Ten Books on Architecture*, translated by Morgan, M. H., with illustrations and original designs prepared under the direction of Warren, H. L., and Robinson, N. jr., Cambridge (Harvard University Press London: Humphrey Milford Oxford University Press,

1914); https://en.wikisource.org/wiki/Ten_Books_on_Architecture.

142. Corbii de Piatră. Interdisciplinary study; Section. 4 "Technological study of the constituent materials of the mural painting", National University of Arts Printing, 2010.

149. T. B., Şimion, C. A., Gâza, O., Stanciu, I. M., Pacesilă, D. G., Sava, G. O., Wacker, L., Ştefan, B., Moşu, V. D., Ghita, D. G., Vasiliu, Al., Status Report on the Sample Preparation Laboratory for Radiocarbon Dating at the New Bucharest Rooms Center, *Radiocarbon*, 2019, 61 (2), 649–648.

164. I.Mohanu, D. Mohanu, I. Gomoiu, A. Moanță, L. Radu, C. Serendan / Evaluation of the characteristics of lime mortars reinforced with fibers of hemp, *Revista Română de Materiale / Romanian Journal of Materials* 2016, 46 (4), 431 – 436

166. Dalal Badreddine, Kévin Beck, Xavier Brunetaud, Khalid Cherkaoui, Ali Chaaba, Muzahim Al-Mukhtar: Valorization of crushed bricks in lime-based mortars, *Construction and Building Materials*, Volume 226, 30 November 2019, Pages 555-563

Articole publicate în reviste

Vâlcea, A. E.; Grecu, D.; Maris, I.; Negrea, A. D.; Cimpoesu, N.; Giugea, D.; Istrate, B.; Munteanu, C.; Moga, S. G.; Anghel, D.-C.; Abrudeanu M.: The Characterization of a Fragment of a Medieval Fresco from Corbii de Piatră Cave Church, *Applied Sciences*, 2023, 13, 4933, 2023; <https://doi.org/10.3390/app13084933>. IF, 2,7, Q2

Vâlcea, A. E.; Maris, I.; Negrea, A. D.; Cimpoesu, N.; Garbea, G.; Grecu, D.; Moga, S. G.; Istrate, B.; Finta, F. N.; Rizea, A. D.; Abrudeanu M: Interdisciplinary Research on Medieval Fresco Subjected to Degradation Processes în the Corbii de Piatra Cave Church, *Materials*, 2023, 16, 5257; <https://doi.org/10.3390/ma16155257>. IF 3.4, Q2