



Universitatea Națională de Știință și
Tehnologie POLITEHNICA București



Școala Doctorală de Știință Și Ingineria
Materialelor

Nr. Decizie 27/26.03.2024

TEZĂ DE DOCTORAT

- Résumé de la thèse -

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

Caractérisation des matériaux du patrimoine culturel à l'aide de techniques spécifiques à l'ingénierie des matériaux. CONTRIBUTIONS CONCERNANT LA CARACTÉRISATION DE LA FRESQUE DE L'ERMITAGE CORBII DE PIATRA

Doctorante: Elena Adriana Vâlcea

Directeur de thèse : Prof dr. ing. Mărioara Abrudeanu

JURY DE THESE

Président	Prof.dr.habil.ing. Radu Ștefănoiu	de la	Universitatea Națională de Știință și Tehnologie Politehnica din București
Directeur de thèse	Prof.dr.ing.Mărioara Abrudeanu	de la	Universitatea Națională de Știință și Tehnologie Politehnica din București
Rapporteur	Prof.dr.fiz.Rémy Chapoulie	de la	Université Bordeaux Montaigne Franta
Rapporteur	Prof.dr. ing.Corneliu Munteanu	de la	Universitatea Tehnică Gheorghe Asachi Iași
Rapporteur	Prof.dr.habil.ing. Brandușa Ghiban	de la	Universitatea Națională de Știință și Tehnologie Politehnica din București

**București
2024**

Remerciements

La réalisation d'une thèse de doctorat est une entreprise complexe qui ne peut être réalisée qu'avec une bonne coordination d'une équipe de professionnels dans le domaine de la recherche scientifique, c'est pourquoi je tiens à remercier tous les enseignants et spécialistes impliqués dans ce projet d'envergure.

Je remercie la responsable scientifique, Mme Prof. Dr. Mărioara Abrudeanu, pour tout le soutien, les conseils et l'aide apportés tout au long de la recherche et du développement de la thèse de doctorat.

Je dois une gratitude particulière à mes professeurs mentors, Mme Prof. Hab.Dr. Chim. Adriana-Gabriela Șchiopu, ainsi que les maîtres de conférences Ph. Ing. Fiz Cătălin Marian Ducu et Dr. Dorin Grecu pour leur soutien incondicional apporté à la réalisation du travail.

Un merci spécial à l'équipe de CRC&D-Auto et surtout à M.Dr.Ing. Denis Negrea pour le temps précieux accordé pour réaliser un grand nombre d'analyses en microscopie électronique à balayage et au Dr. Ing. Sorin Moga pour la caractérisation par diffraction des rayons X.

Je tiens à remercier pour le soutien apporté Mme Prof. Dr. Eng. Izabela Maris de l'Université de Bucarest, le groupe de spécialistes de l'IFIN-HH, M. Prof. Hab.Dr.ing. Nicanor Cimpoesu et M. C.Dr. ing. Bogdan Istrate de l'Université Technique Gheorghe Asachi de Iași.

Je remercie Monsieur le Doyen, Professeur Radu Ștefănoiu, président du jury, Madame et Messieurs les professeurs Brândușa Ghiban, Rémy Chapoulie, Corneliu Munteanu, membres du jury, pour le temps accordé à l'analyse de cette thèse.

Enfin, je remercie ma famille pour son soutien et sa patience et je leur dédie donc cette thèse.

Résumé

Inscrite sur la liste des monuments historiques, l'église Corbii de Piatră est la plus ancienne église rupestre de Roumanie, la construction et la peinture datant de la fin du XIII^e siècle et du début du XIV^e siècle. En raison de l'infiltration d'eau météorique à travers du mur en grès, la fresque de l'église est soumise à un processus continu de dégradation. L'objectif de la thèse est d'étudier l'influence des infiltrations d'eau météorique sur les matériaux de fresque à travers des processus de dégradation, contribuant, par les résultats obtenus de la caractérisation avancée, à l'identification de solutions de restauration et à l'encadrement du monument dans l'époque historique. La recherche menée dans le cadre de la thèse sur deux fragments de fresque avec une adhérence différente au mur en grès a mis en évidence les différences dans la composition et la structure des mortiers qui suggèrent des solutions pour la restauration de la fresque sur le mur humide. La datation au radiocarbone des fragments confirme l'appartenance à la peinture médiévale au XIII^e-XIV^e siècle et que le fragment à grande adhérence peut être le résultat d'une restauration. Une étude expérimentale a été réalisée sur le comportement du composite mortier à différents renforts en vue d'utiliser les résultats pour un mortier présentant de bonnes propriétés de résistance, d'adhésion et de décantation. Les résultats des recherches menées dans le projet de thèse seront mis à la disposition des experts en restauration et des historiens.

Mots clés : fresque médiévale, mortier, pigments, processus de dégradation.

Abstract

Included in the list of historical monuments, Corbii de Piatră Church is the oldest cave church in Romania, its construction and painting dating from the end of the 13th century and 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 the thesis is to study the influence of meteoric water infiltrations of the fresco through degradation processes, and to contribute through the results of the advanced characterization to the identification of a restoration solution and to establish its appurtenance to the historical era. The research carried out within the scope of the 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 behavior in the mortar matrix of some brasses that could be used to make a mortar with good resistance, adhesion and settling properties. The research results will be made available to experts and historians.

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

TABLE DE MATIERS

Ière PARTIE	4
Ch. 1. L'histoire et l'importance de la fresque dans le patrimoine culturel mondial	4
Ch. 2. L'église de l'ermitage Corbii de Piatră	4
Ch. 3. Matériaux utilisés dans l'exécution de la fresque. Techniques de caractérisation.	5
2eme. PARTIE. RECHERCHE EXPÉRIMENTALE.....	6
Ch. 4. Programme de recherche scientifique	6
4.1. L'importance du thème proposé.....	6
4.3. Programme de recherche.	7
4.4. Méthodologie de recherche et le matériel nécessaire. Collaborations nécessaires.....	8
Ch. 5. Recherches expérimentales concernant la fresque Corbii de Piatră	8
5.1. Matériaux utilisés	9
5.2. Equipements utilisés et collaborations	9
5.5. Etude comparative des mortiers des deux éléments de fresque	18
Ch. 6. Caractérisation des pigments utilisés dans la fresque de l'église de Corbii de Piatră.....	18
Ch.7. Datation radiocarbone des échantillons de fresque.....	18
Ch. 8. Recherche expérimentale sur l'interface armature-mortier pour différents matériaux d'armature	20
Ch.9.CONCLUSIONS GÉNÉRALES, CONTRIBUTIONS PROPRES ET PERSPECTIVES	22
9.1. Conclusions générales	22
9.2. Contributions propres	24
9.3. Perspectives de recherches complémentaires	26
BIBLIOGRAPHIE SELECTIVE	27
Publications:	30

Ière PARTIE

PRESENTATION DE LA THEMATIQUE DE RECHERCHE

Ch. 1. L'histoire et l'importance de la fresque dans le patrimoine culturel mondial

Ce chapitre présente l'évolution de la peinture à fresque dans le monde, de l'Antiquité à nos jours, en illustrant des fresques représentatives de diverses époques et techniques utilisées par les écoles d'art.

Ch. 2. L'église de l'ermitage Corbii de Piatră

L'église Corbii de Piatră est la plus ancienne église rupestre de Roumanie. Sa construction et sa peinture sont mentionnées dans des documents historiques sous le règne de Basarab I. Son architecture en forme de navire est similaire aux églises rupestres de Cappadoce, d'Italie et de la vallée du Lom. L'église possède deux autels, une caractéristique que l'on retrouve également dans les églises du sud de la Grèce et des îles de la Mer Égée.

Les locaux de l'église ont été creusés dans le mur de grès, les traces laissées par la sculpture existent sur le support du tableau. La fresque de l'église a été réalisée entre la fin du XIIIe siècle et le début du XIVe siècle. De par la minéralogie des grains et la composition du liant, le pétrotype des grès de Corbi est particulier. La stabilité de la fresque dépend dans une large mesure des propriétés du grès et du processus d'infiltration de l'eau météorique à travers la paroi de grès.



Figure 1.1. L'église Corbii de Piatră

Étant dans une situation de dégradation avancée, en raison de l'infiltration d'eau météorique à travers le mur de grès, la fresque n'est conservée que par fragments (fig. 2.4). Une étude interdisciplinaire de valeur sur la fresque de Corbii de Piatră (2011) a été réalisée par une équipe de spécialistes dirigée par le professeur Dan Mohanu de l'Université Nationale d'Arts Bucarest.

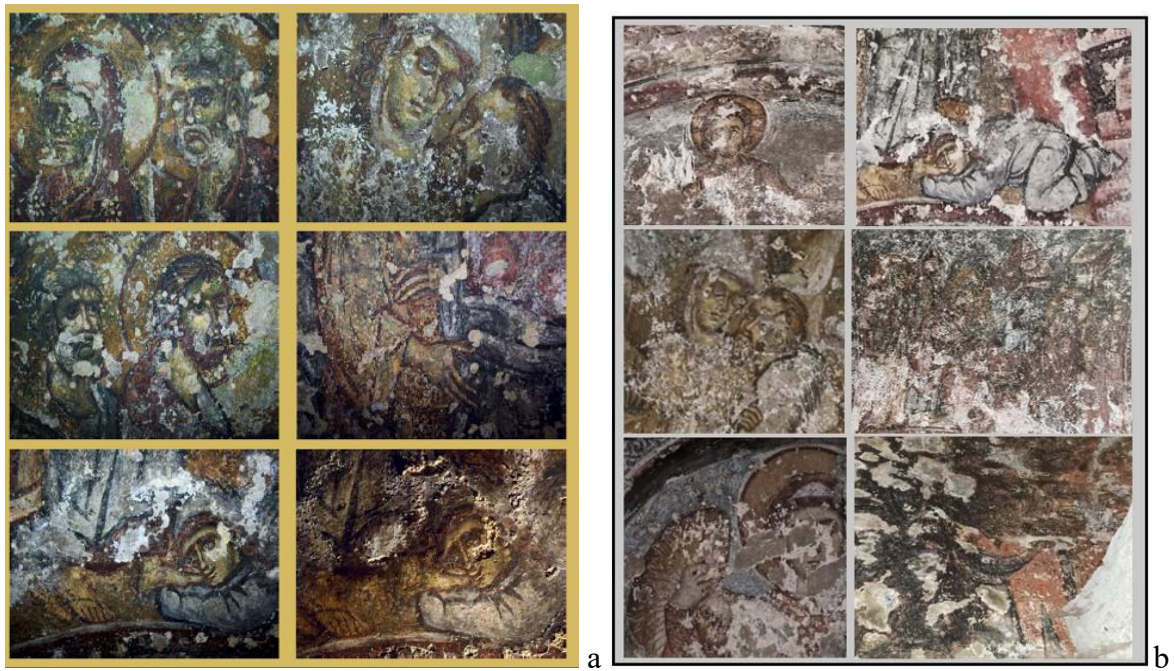


Figure 2.4. L'évolution du processus de dégradation de la fresque de l'église Corbii de Piatră dans la période 2011-2022 : a-2011 ; b-2022

Depuis la fin de cette étude (2011), l'église n'a pas été restaurée et le processus de dégradation de la fresque a beaucoup avancé car l'infiltration d'eau météorique à travers le mur de grès continue d'y contribuer, encore plus que les années précédentes.

Ch. 3. Matériaux utilisés dans l'exécution de la fresque. Techniques de caractérisation.

Dans la première partie du chapitre, sont présentés les matériaux utilisés dans la technique de la fresque pour les mortiers et les pigments. Dans la deuxième partie du chapitre sont présentées les techniques de caractérisation adoptées pour la recherche, suite à une étude scientométrique.

2eme. PARTIE. RECHERCHE EXPÉRIMENTALE

Ch. 4. Programme de recherche scientifique

4.1. L'importance du thème proposé

Afin de restaurer la fresque médiévale de l'église Corbii de Piatră, monument historique de l'époque de Basarab Ier, il est nécessaire d'étudier l'influence de l'infiltration de l'eau sur les matériaux et la stabilité de la fresque, afin de trouver des solutions de restauration dans des conditions où le mur est humide une grande partie de l'année et de fournir aux restaurateurs des matériaux les résultats de la caractérisation avancée des matériaux de la fresque originale et aux historiens les résultats de la datation de la fresque pour intégration dans l'époque.

4.2. Objectifs de la recherche

L'objectif général: l'étude de l'influence de l'infiltration d'eau, à travers des processus de dégradation, sur les matériaux de la fresque médiévale de Corbii de Piatră, en mettant les résultats de la caractérisation avancée à la disposition des restaurateurs et des historiens, afin que la recherche puisse contribuer à l'identification d'une solution de restauration assurant la stabilité de la fresque sur le mur humide et son placement dans l'époque historique.

Objectifs spécifiques:

- Établir une méthodologie de caractérisation des matériaux spécifiques aux fresques, réunissant les techniques de caractérisation usuelles et techniques d'investigation avancées et performantes;
- Caractérisation de deux fragments de fresque, d'adhérence différente, du point de vue stratigraphique, composition et structure de matériaux entrant dans la composition;
- Détermination de l'influence des eaux d'infiltration météoriques et des facteurs environnementaux sur la structure et la durabilité de la fresque;
- Recherche sur le développement de matériaux permettant l'élimination des eaux d'infiltration;
- Former un spécialiste du domaine possédant une double spécialisation, artistique et technique

4.3. Programme de recherche.

A.1. Approfondir la recherche documentaire sur les techniques de caractérisation des matériaux des fresques

- Techniques utilisées au niveau national;
- Techniques de caractérisation des fresques utilisées à l'échelle internationale;
- Possibilités d'appliquer des techniques de caractérisation à travers des techniques spécifiques au génie des matériaux.

A.2. Etude documentaire concernant les fresques à caractériser:

- Documents historiques concernant la fresque originale de l'Ermitage Corbii de Piatră;
- Documents concernant les travaux de conservation/restauration des fresques réalisés à l'Ermitage Corbii de Piatră;
- Etudes réalisées sur les conditions de l'ermitage Corbii de Piatră;
- Description des fresques dans l'état actuel;
- Recherches similaires menées au niveau national/international.

A.3. Recherche expérimentale concernant l'influence des infiltrations de l'eau sur la fresque Corbii de Piatră:

Définir la méthodologie de recherche et le matériel nécessaire. Établir les collaborations nécessaires

- Caractérisation de l'élément de fresque à faible adhérence au mur
 - Caractérisation du matériau support de la fresque/mortier
 - Recherche expérimentale sur la couche picturale
- Caractérisation de l'élément de fresque à haute adhérence au mur
 - Caractérisation du matériau support de la fresque/mortier
 - Recherche expérimentale sur la couche picturale

Etude comparative des deux fragments de fresque.

A.4. Recherche expérimentale sur l'interface insert/mortier pour différents matériaux de renfort

- Développement de matériaux composites pour mortier Intonaco avec différents matériaux de renfort
- Caractérisation de l'interface mortier/renfort
- Conclusions

A.5. Diffusion des résultats de la recherche

La diffusion des résultats de la recherche scientifique sera assurée par:

- Minimum 2 articles dans des revues notées ISI
- Participation aux conférences.

4.4. Méthodologie de recherche et le matériel nécessaire. Collaborations nécessaires.

La recherche portera principalement sur deux fragments de fresque ayant une adhérence différente au mur : un fragment prélevé dans une zone à faible adhérence friable et un fragment à très forte adhérence.

L'échantillonnage sera considéré au minimum de matériel à utiliser pour un nombre maximum de caractérisations.

La caractérisation minéralogique par cathodoluminescence a été réalisée en collaboration avec des spécialistes de l'Université de Bucarest.

La caractérisation par microscopie à force atomique a été réalisée en collaboration avec des spécialistes de l'Université technique Gheorghe Asachi de Iasi.

La datation des deux fragments de fresque a été réalisée avec la collaboration de spécialistes de l'Institut national de développement de la recherche Horia Hulubei en physique et en génie nucléaire (IFIN-HH).

Les autres caractérisations ont été réalisées au Laboratoire de Matériaux Avancés (CRCO-AUTO) au Centre Universitaire Pitești.

L'ordre de caractérisation tiendra compte de l'utilisation d'un échantillon pour le nombre maximum d'analyses.

Les échantillons destinés à l'étude de l'interface mortier-armature, les échantillons ont été réalisés dans les laboratoires d'Art Sacré.

Ch. 5. Recherches expérimentales concernant la fresque Corbii de Piatră

L'analyse minutieuse de l'ensemble de la fresque, nous a permis de constater qu'il existe cependant, sur le mur nord de l'église, de petites portions de fresque qui adhèrent bien au mur et sont difficiles à détacher.

L'étude comparative de l'influence de l'infiltration d'eau sur les matériaux des deux fragments de fresque avec des adhérences différentes peut fournir des informations pouvant contribuer à trouver des solutions de restauration.

5.1. Matériaux utilisés

Pour la recherche, deux petits fragments de fresque ont été prélevés, tous deux à la hauteur de 170 cm par rapport au niveau du sol en blocs de pierre de l'église. Lors du prélèvement, la déontologie de conservation et de restauration des monuments historiques a été respectée [79, 80, 81]. Un seul échantillon, de volume minimal, a été utilisé pour toutes les analyses effectuées sur les deux fragments de fresque. Le deuxième fragment couvert d'une couche de dépôt noire (N) qui présente très faible adhérence, ayant la tendance de se détacher, a été prélevé sur le mur sud de l'église. Ultérieurement on a constaté qu'il est recouvert d'une couche de dépôt de couleur foncée

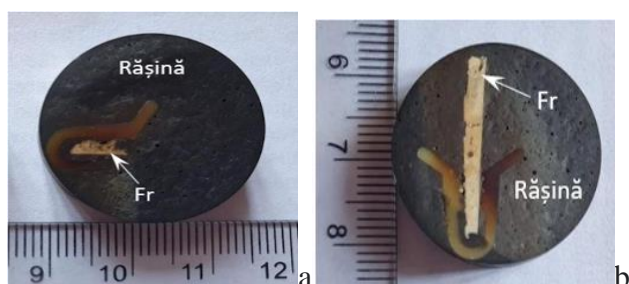


Figure 5.1. Les échantillons N (a) et R(b) préparés pour l'analyse microscopique

5.2. Equipements utilisés et collaborations

Sont présentées les équipements utilisés pour la caractérisation et les collaborations établies au niveau national pour la réalisations de la recherche.

5.3. Caractérisation de l'élément de fresque à faible adhésion

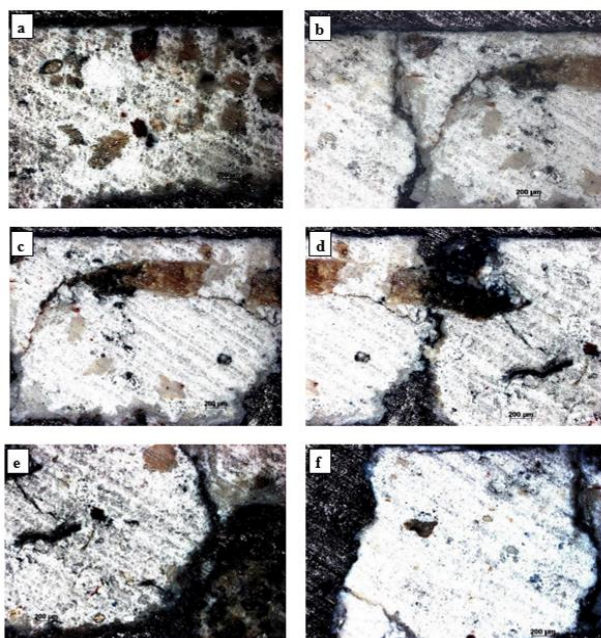


Figure 5.2. Microstructure du mortier en microscopie à lumière polarisée (OMPL) : (a) inclusions dures dans le mortier (b) propagation des fissures de retrait à partir de la surface du mortier dans le plan vertical et propagation des fissures à partir de la pointe de l'insert de paille (c, d) propagation des fissures à partir de l'interface d'insertion de la matrice et dégradation par fissuration ; (e, f) inclusions et défauts de compacité.

L'analyse microscopique optique en lumière polarisée (fig.5.2) et l'analyse de cathodoluminescence (fig.5.4) a mise en évidence les effets des infiltrations d'eau

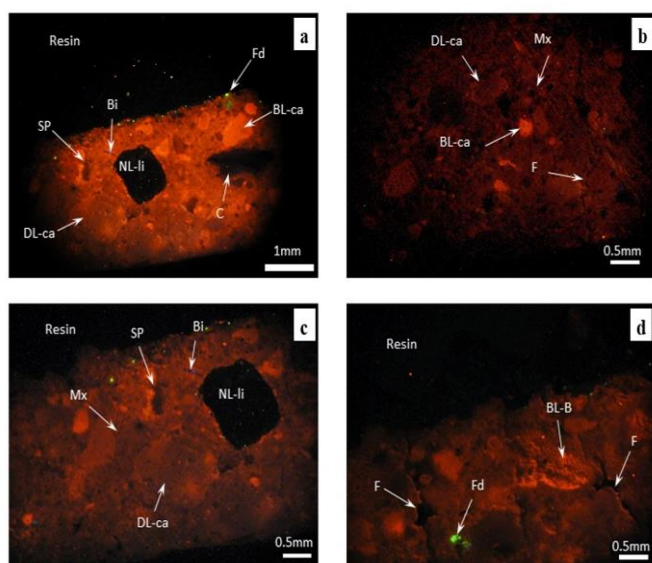


Figure 5.4. Fragment de fresque à faible adhérence analysé par microscopie à cathodoluminescence : BL-ca – lithoclaste carbonaté lithoclaste carbonaté à luminescence orange vif ; DL-ca : lithoclaste carbonaté à luminescence terne ; NL-li — lithoclastes incertains non luminescents ; Grain de feldspath Fd à luminescence vert vif ; Bi-biotite à luminescence bleu terne; BL-B : bioclastes à luminescence orange vif ; Fragments de plantes carbonisés au carbone ; Mx - matrice luminescente terne ; SP - porosité secondaire résultant d'une dissolution sélective ; F—fissures irrégulières. Image interprétée par C1 de l'image C. Image interprétée par D1 de l'image D. B-Bioclast ; Porosité du canal Ch ; Porosité fosse-intra particulière ; Sr - Recristallisation secondaire des minéraux carbonatés.

L'analyse morphologique et chimique élémentaire du mortier (fig. 5.7 et 5.11) et de la couche picturale (fig. 5.14) montre la présence du S dans la zone dégradée par l'eau météorique.

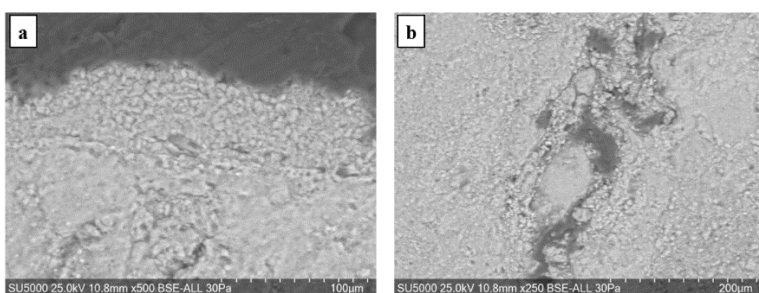


Figure 5.7. Microstructure de l'échantillon de fresque en coupe transversale (a) couche intonaco à un grossissement de 500x ; (b) zone de dégradation avancée à un grossissement de 250x.

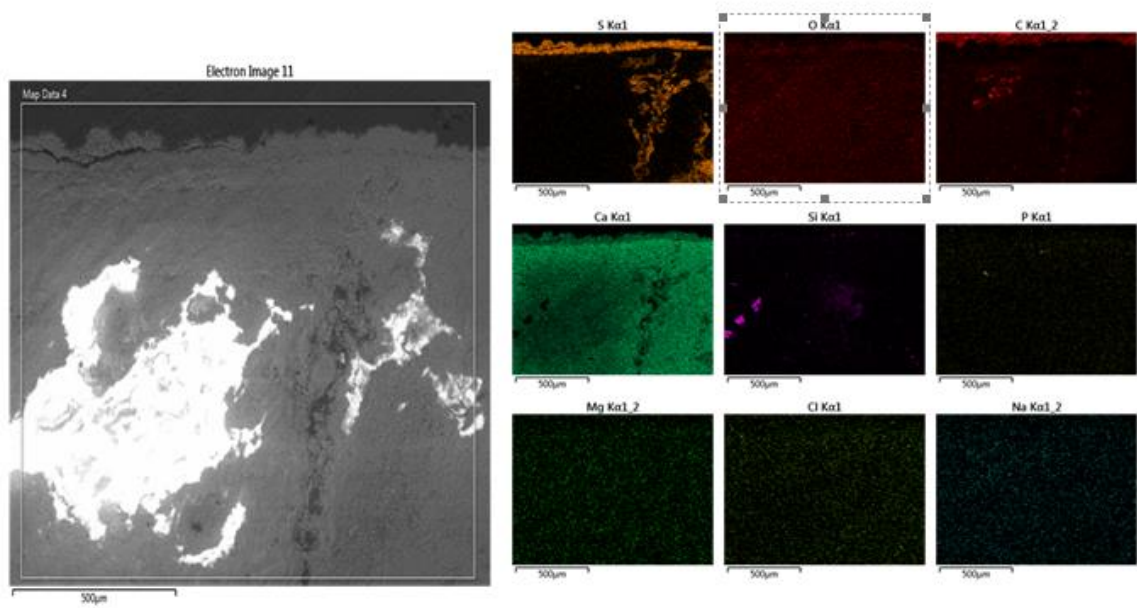


Figure 5.11. Carte SEM-EDS de la composition chimique élémentaire pour une zone de la couche de mortier montrant une zone de dégradation très avancée, avec une teneur élevée en soufre en surface, mais surtout dans la zone de dégradation avancée.

L'analyse SEM EDS de la couche picturale a montré Fe, Hg, Pb (fig. 5.14) associés à l'hématite, au cinabre et au minium de plomb, pigments utilisés en combinaisons pour la couleur rouge.

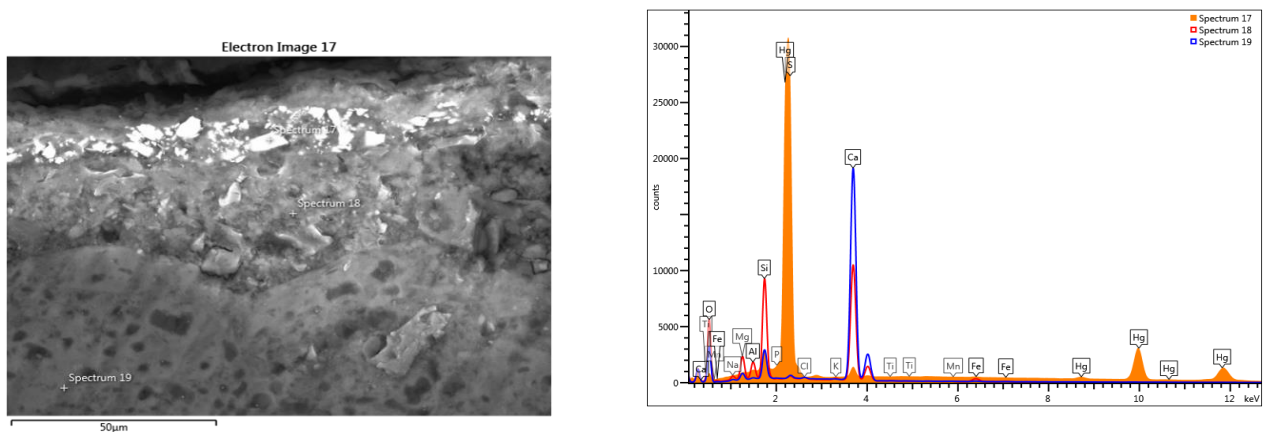


Figure 5.14. Analyse SEM-EDS en coupe, spectres superposés (Hg, Fe)

L'analyse qualitative des phases XRD pour le mortier et la couche de peinture est présentée dans la figure fig.5.15 a et b.

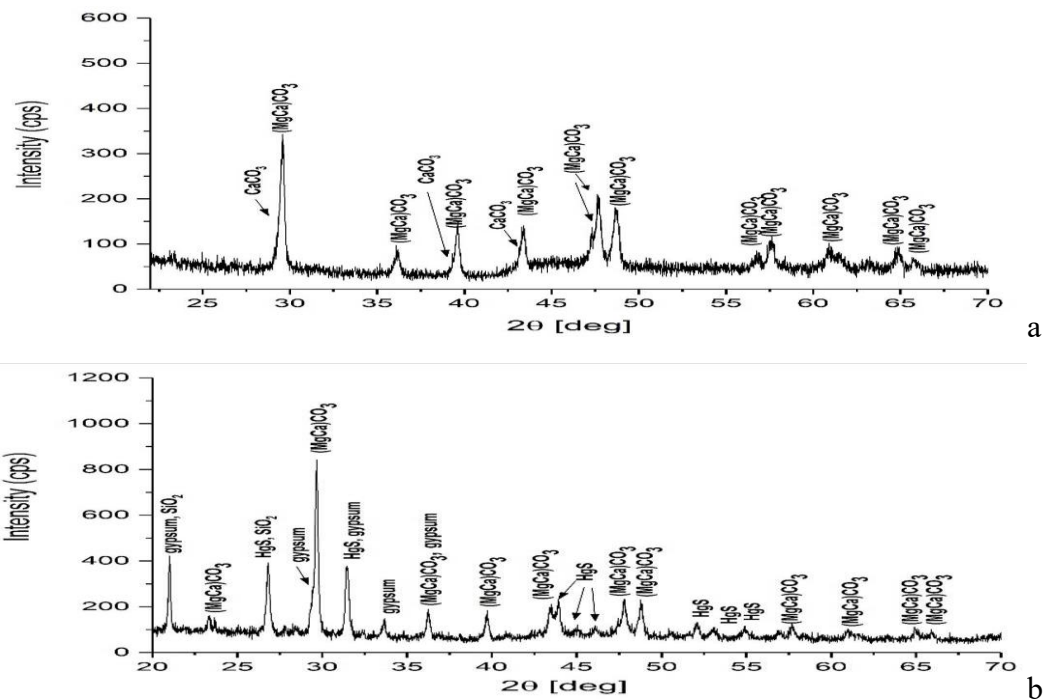


Figure 5.15. Analyse qualitative de phases XRD pour l'élément de fresque a faible adhésion: a-mortier; b-couche de peinture

Conclusions partielles concernant l'élément de fresque à faible adhérence au mur en grès:

- La matrice du mortier est dégradée, la structure a un aspect granuleux et l'épaisseur de la couche d'intonaco ne peut être définie et mesurée. La stratigraphie ne peut pas être déterminée;
- La matrice présente de zones spécifiques aux inserts de paille, qui contiennent probablement des composés avec du carbone provenant de la désintégration d'inserts et d'inclusions de différentes formes, tailles et duretés - principalement du sable. Les défauts de compactage sous forme de pores proviennent à la fois de l'exécution de la fresque et de l'action des intempéries: toute infiltration d'eau a créé une porosité correspondante. Les fissures internes commencent au sommet des inserts en paille, à l'interface mortier-insert et au niveau des défauts. Elles ont atteint de grandes longueurs et ont un aspect fragile. Les fissures à la surface de la fresque, développées sur une direction perpendiculaire à la surface, sont dues à des processus répétés de mouillage/séchage.
- Les processus de dégradation interne de la couche de mortier par l'action de l'eau météorique sont corrélés à la présence de soufre dans la zone fortement dégradée.
- La couche de peinture rouge n'est pas visible à l'œil que dans les zones où elle est relativement propre. Des zones de carbonate protecteur ont été identifiées dans la partie supérieure de la peinture, spécifiques au processus de carbonatation lors du séchage de la fresque. La majorité de la couche de peinture est couverte de croûtes et de composés efflorescents formés au fil du

temps. Sous la couche de pigment rouge, on peut observer une large zone de diffusion du pigment dans le mortier, phénomène propre à l'exécution de la fresque sur mur humide. Les pigments rouges identifiés dans la couche picturale sont l'ocre rouge de fer (Fe_2O_3), le cinabre (HgS) et le minium de plomb (Pb_3O_4).

5.4. Caractérisation de l'élément de fresque à haute adhérence au mur

La microscopie optique en lumière polarisée (fig. 5.17) et cathodoluminescence (fig. 5.18) a mis en évidence la qualité supérieure du mortier par rapport à l'élément de fresque a faible adhérence.

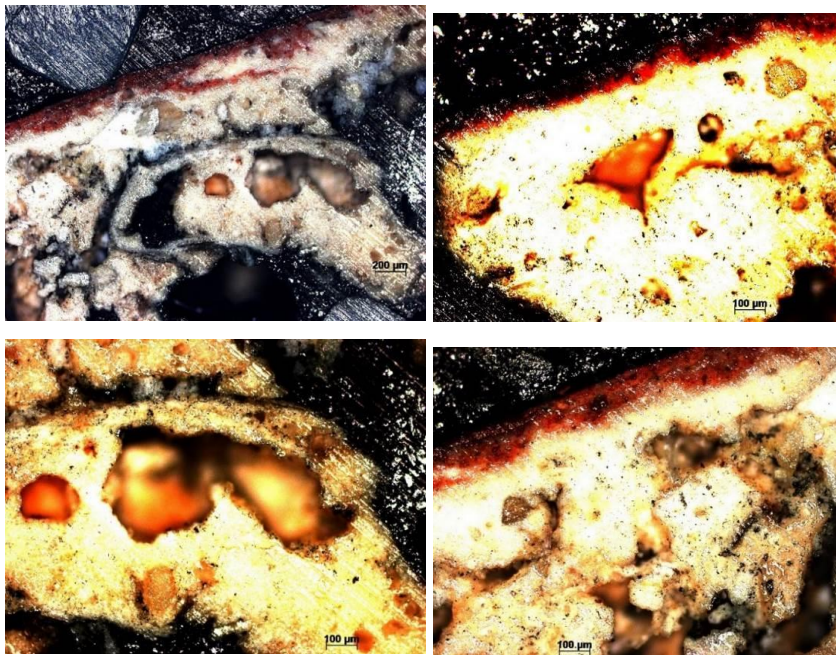


Figure 5.16. Microstructures en lumière polarisée de l'élément de fresque à haute adhérence .

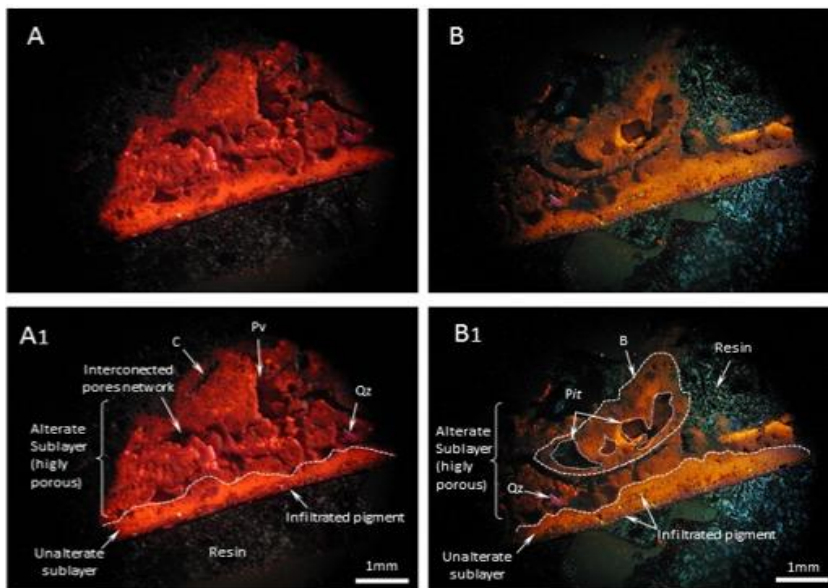


Figure 5.18. Fragment de fresque comportant deux zones distinctes: un substrat externe inchangé et un autre substrat interne altéré et de grand poids. Image A1 interprétée de l'image A, image B1 interprétée de l'image B: Qz-quartz; Fragment C de plante carbonisée (paille); PV-porosité vacuolaire; B-bioclaste, porosité Pit-intraparticulaire

L'analyse AFM de la couche picturale (fig. 5.20) a mis en évidence la rugosité et la technique d'application de la couche picturale.

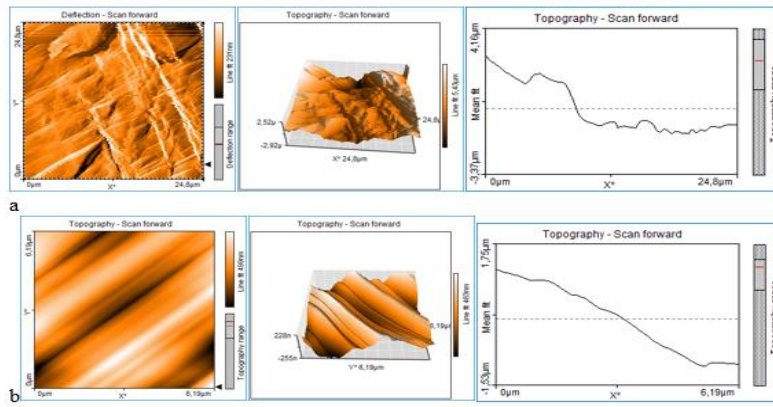


Fig.5.20. Analyse AFM en surface de l'element adherente: a) de 12x12 μm² et b) 6x6 μm².

La stratigraphie (fig. 5.21, 5.23) et les compositions chimiques élémentaires ont été déterminées en surface (fig. 5.25) et en coupe.

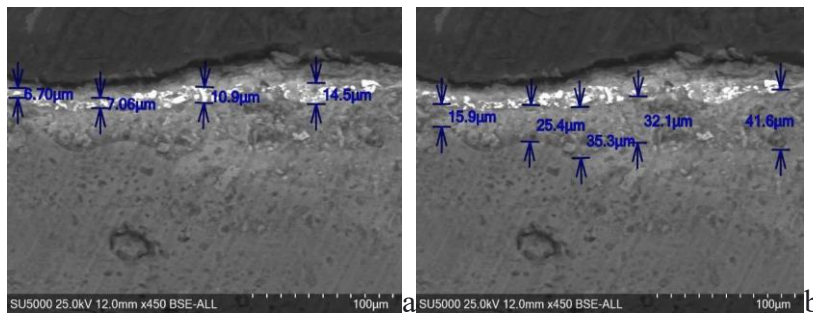


Figure 5.21. Détermination des épaisseurs de couche par analyse SEM en section transversale. x450: a-couche picturale ; b- couche intonaco

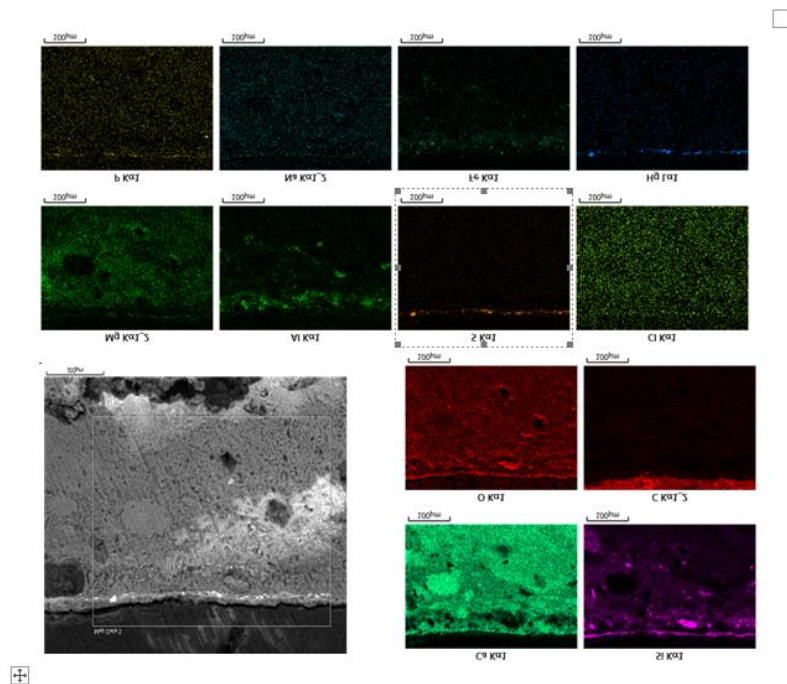


Figure 5.23 Composition chimique élémentaire. Carte EDS en coupe.

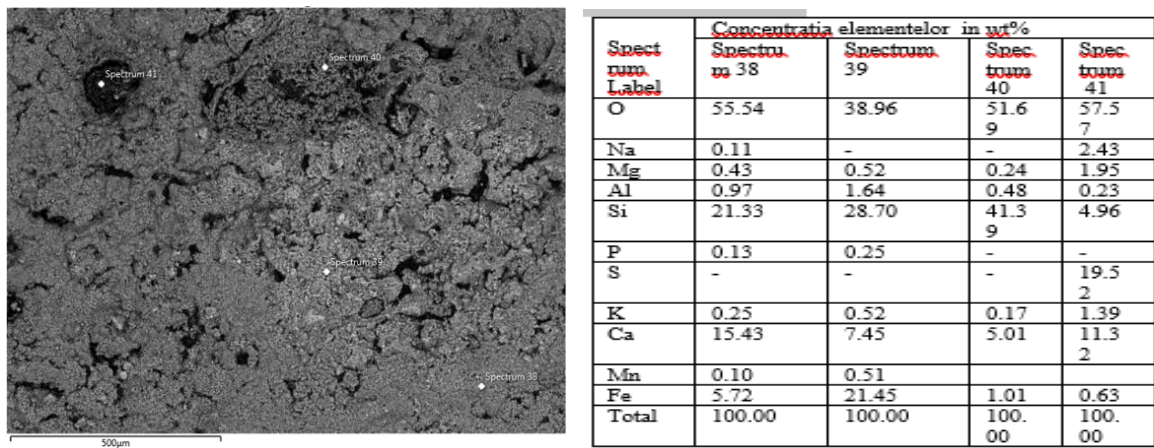


Figure 5.25. Analyse SEM-EDS en surface de la couche de peinture rouge

L'analyse qualitative de la phase DRX pour le mortier et la couche de peinture est présentée en fig.5.26. Le mortier ne présente pas du soufre

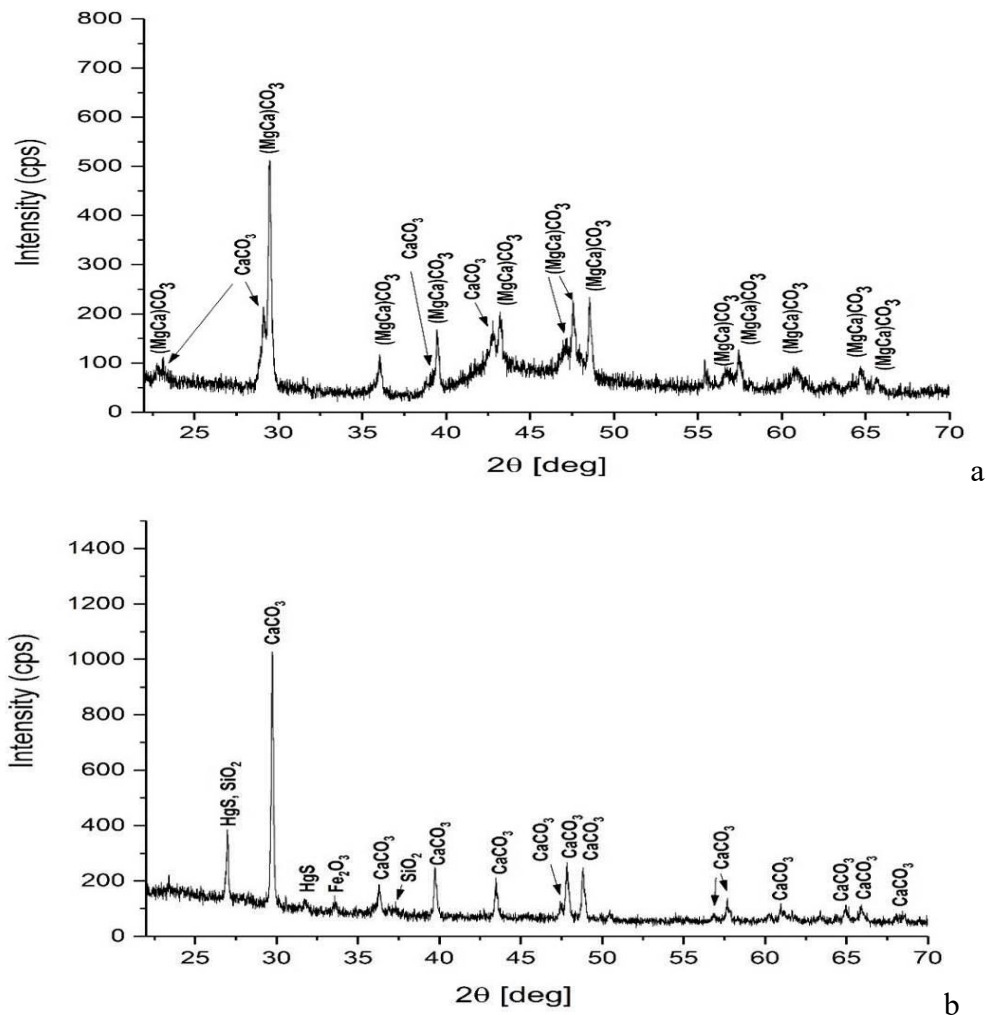
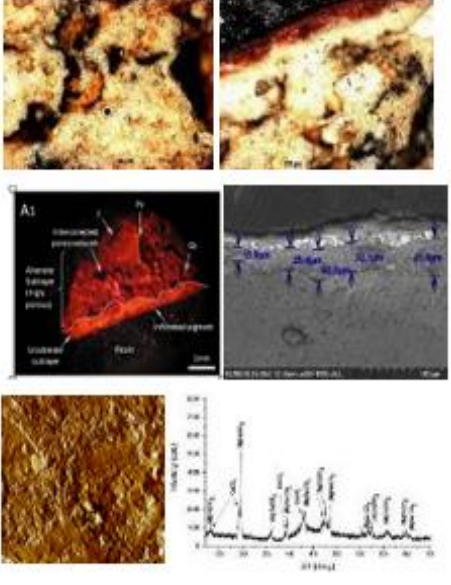
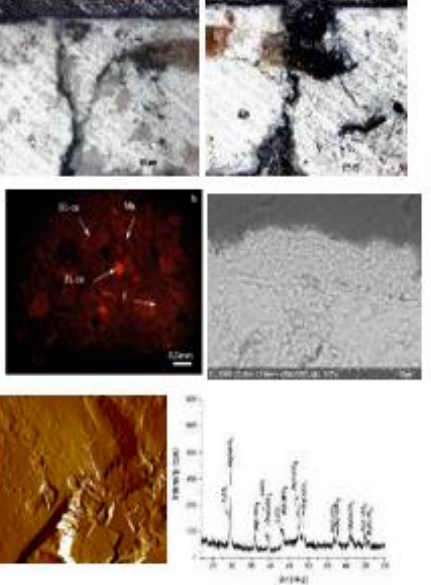


Figure 5.26. Analyse RDX de l'élément de fresque adhérent :a-mortier ;b-couche de peinture.

Conclusions partielles concernant la caractérisation du fragment de fresque à forte adhérence au mur de grès

- Le mortier est beaucoup plus compacte et moins dégradé que celui de l'échantillon firable. L'épaisseur de la couche de mortier Intonaco est inégale et varie entre 15 et 41 μm . On a identifié les constituants structuraux et pétrographiques provenant de la préparation du mortier et des processus de dissolution sous l'action de l'eau météorique. Le mortier présente des pores secondaires moulaniques et vacuolaires qui forment des espaces type canal. Les fissures identifiées dans le mortier sont courtes, celles dues aux processus répétés de mouillage/séchage sont développées perpendiculairement à la surface. A l'intérieur du mortier certaines fissures des renforts en paille. On a identifié, tant dans la matrice du mortier qu'au voisinage des défauts de compactage, des particules arrondis de matière grasse, à luminescence jaune orangé, qui peuvent être associés à l'ajout de suif de mouton (composant utilisé à cette époque pour augmenter la qualité du mortier) et des petites particules pouvant être des dépôts.

Tableau 4 Analyse comparative des mortiers

Mortier à forte adhérence	Mortier à faible adhérence
	
<ul style="list-style-type: none"> ● haute dureté haute adhérence au mur ● grande compacité ● courtes fissures ● la qualité de l'interface matrice chaux - bonne insertion, aucune fissure ne se développe à l'interface ● un réseau de pores interconnectés s'est formé dans le mortier ● la stratification est préservée, les couches peuvent être identifiées et les épaisseurs de couche peuvent être mesurées 	<ul style="list-style-type: none"> ● faible dureté, friable ● faible adhérence au mur ● présente de gros pores et des fissures développées sur de longues distances avec une surface de fracture fragile ● des fissures se développent à partir de l'interface insert-matrice et se propagent dans la matrice avec un aspect fragile ● sous la couche de peinture, le mortier est dégradé dans toute son épaisseur ● la microstructure a un aspect granuleux, la stratification ne peut pas être déterminée.
<p>Composition : carbonate de calcium (CaCO_3) ; carbonate de calcium et de magnésium ($(\text{Mg}_{0,03}\text{Ca}_{0,97})\text{O}_3$), graisse animale/végétale</p>	<p>Composition : carbonate de calcium (CaCO_3) ; carbonate de calcium et de magnésium ($(\text{Mg}_{0,03}\text{Ca}_{0,97})\text{O}_3$)</p>

• La couche de peinture rouge est continue, inaltérée, d'épaisseur inégale, elle adhère bien au support de mortier et, dans certaines zones, elle pénètre dans les fissures préexistantes du mortier. A sa surface ont été identifiés : une fine couche de carbonatation, d'épaisses couches de dépôts et des zones de dégradation superficielle. La rugosité de la surface montre que la méthode d'application s'est faite au pinceau, avec un pinceau. Les pigments utilisés pour la couleur rouge de la couche picturale sont le cinabre et l'ocre rouge de fer.

5.5. Etude comparative des mortiers des deux éléments de fresque

L'analyse comparative est présentée au tableau 4.

Ch. 6. Caractérisation des pigments utilisés dans la fresque de l'église de Corbii de Piatră.

La caractérisation des couches de peinture a été réalisée en coupe et en surface, en déterminant l'épaisseur (couche de peinture, couche de carbonatation, couche de dépôt et zone de diffusion dans le mortier et l'influence de l'infiltration d'eau et des processus de mouillage/séchage. Les analyses ont été complétées par SEM EDS et DRX pour déterminer les éléments chimiques caractéristiques des pigments (fig. 6.4).



Fig. 6.4. Couche blanche, 100x

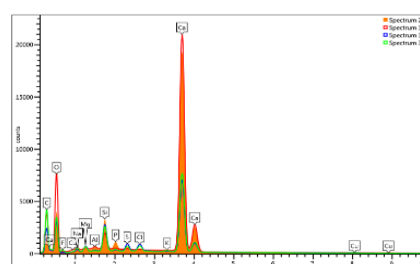
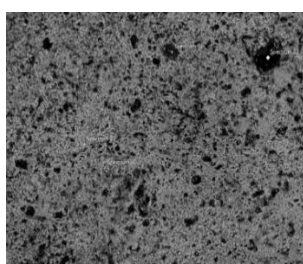


Figure 6.5. Analyse SEM EDS en surface. Spectre superposes

A l'exception du cinabre, les pigments sont d'origine indigène. La caractérisation a montré la présence des produits de dégradation en surface.

Ch.7. Datation radiocarbone des échantillons de fresque

La datation a été réalisée sur 4 petits fragments de la fresque par la méthode de datation au radiocarbone AMS (Accelerator Mass Spectrometry) qui, comparée à la datation par mesures radiométriques nécessite une plus petite quantité d'échantillon, est plus sensible, précise et rapide.[148]

Tableau 8. Analyse total carbon (TC), inorganique carbon (IC) et total organique carbon (TOC) pour 4 fragments de fresque.

Nr. échantillon	Code	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

Pour la datation, ont été pris en compte : les informations historiques, architecturales et archéologiques préliminaires [143], les résultats des caractérisations précédentes, l'analyse

TC/IC/TOC des fragments de fresque (tableau 8) et l'analyse chimique élémentaire C et N (tableau 9). Pour toutes ces informations, des différences ont été observées entre les fragments appartenant à l'échantillon S du côté sud et ceux du côté nord, N. Les résultats de datation sont présentés dans la figure 7.7.

Tableau 9. Analyse chimique élémentaire

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

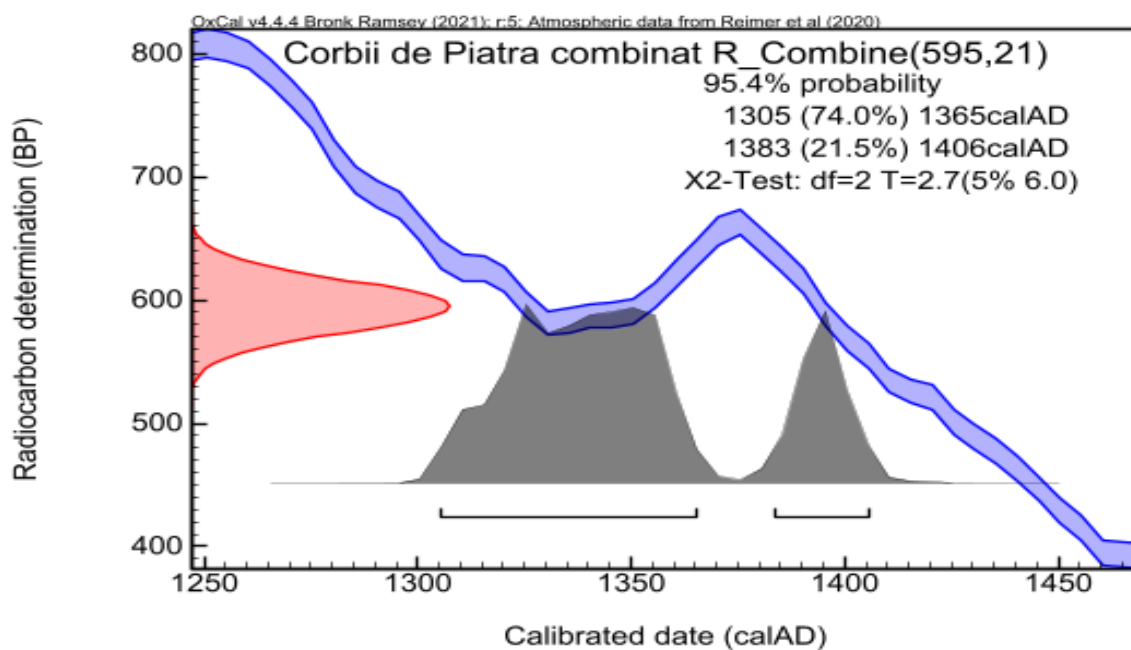


Figure 7.7. Les résultats de la datation des échantillons Corbii de Piatră, combine S1, N2, N3.

La recherche a déterminé que les échantillons du côté sud fournissent des dates au radiocarbone plus anciennes que celles du côté nord. Les résultats comparés pour les échantillons sur les deux murs opposés montrent que pour S2 il est légèrement plus ancien et pour N1 légèrement plus récent, et pour N2 et N3 ils se corrént parfaitement, dans les deux cas la majorité des sous-intervalles étant placés au 14ème siècle. Pour S1, l'estimation se

situerait pour la fin du XIIIe siècle – le XIVe siècle. La "contemporanéité" est vérifiée, les statistiques sont améliorées et il est mis en évidence que la probabilité la plus élevée se situe entre 1305 et 1365, la plus proche de l'hypothèse du premier fondateur Basarab Ier le Fondateur (1310 - 1352).

L'échantillon à bonne adhésion est moins ancien que l'échantillon à faible adhérence, ce qui confirme qu'il est le résultat d'une opération de restauration, utilisant des matériaux aux propriétés supérieures.

Ch. 8. Recherche expérimentale sur l'interface armature-mortier pour différents matériaux d'armature

Les recherches effectuées sur les mortiers de Corbii de Piatră ont mis en évidence le fait que les propriétés élevées d'adhésion du mortier de l'élément de fresque prélevé sur le mur nord, la zone par laquelle l'eau météorique s'infiltré à travers le grès dans les locaux de l'église et son mode d'écoulement se comporter face à l'action de l'eau. La qualité du mortier peut être grandement améliorée en utilisant une recette adaptée avec des additifs et des inserts qui garantissent ces propriétés [92, 97, 98, 140, 166].

L'objectif de recherche est : l'étude sur l'utilisation d'inserts et d'additifs pour augmenter les propriétés et la capacité de décantation du mortier, assurant une bonne adhésion à l'interface mortier-insert et aux espaces de décantation.

Des tests ont été réalisés à partir de 8 types différents d'échantillons de matériaux composites à matrice de pâte de chaux : inserts en fibres végétales (étoupe de chanvre), fibres de verre et treillis en fibres de verre, poussière de marbre, fibres de polypropylène sous différentes formes et additif d'huile de lin. Le mortier (fig. 8.20) et l'interface mortier-insert ont été analysés.

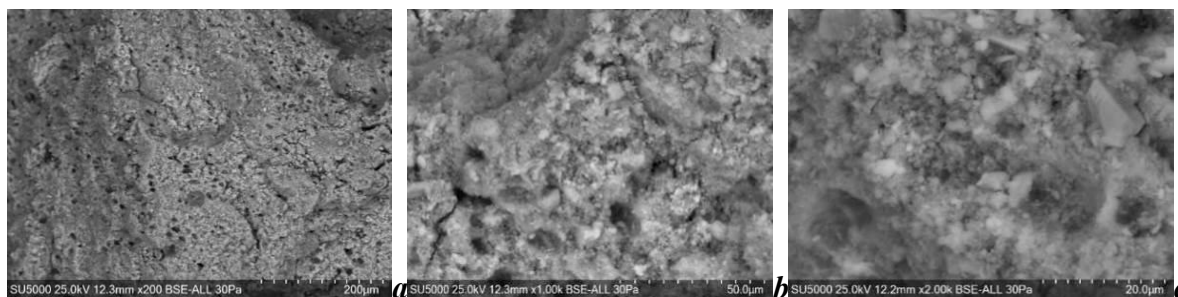


Figure 8.20. Analyse MEB de la matrice: a-x200 (PV-BSE_25KV-50psi); b-x1k(PV-BSE_25KV-50psi), c-x2k(PV-BSE_25KV-50psi)

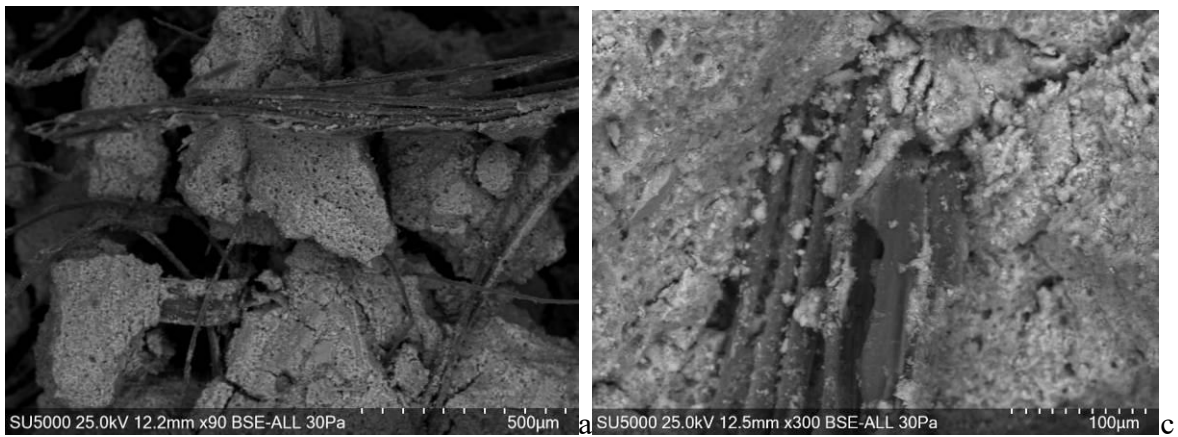


Figure 8.22. Analyse MEB de l'interface insert-matrice pour l'échantillon avec inserts végétaux et ajout d'huile: a, x90 (PV-BSE_25KV-50psi) ; c-x200 (PV-BSE_25KV-50psi); d-x1k (PV-BSE_25KV-50psi)

Par l'analyse MEB EDS, le mode d'intégration des renforts dans la matrice du mortier, la caractérisation de l'interface mortier-insertion et le volume des espaces libres ont été suivis. La caractérisation microstructurale du composite avec insert végétal et ajout d'huile de lin a mis en évidence l'augmentation considérable de la compacité de la matrice et l'absence de grandes fissures, une bonne intégration du renfort dans la matrice du mortier et l'existence de quelques espaces de décantation.

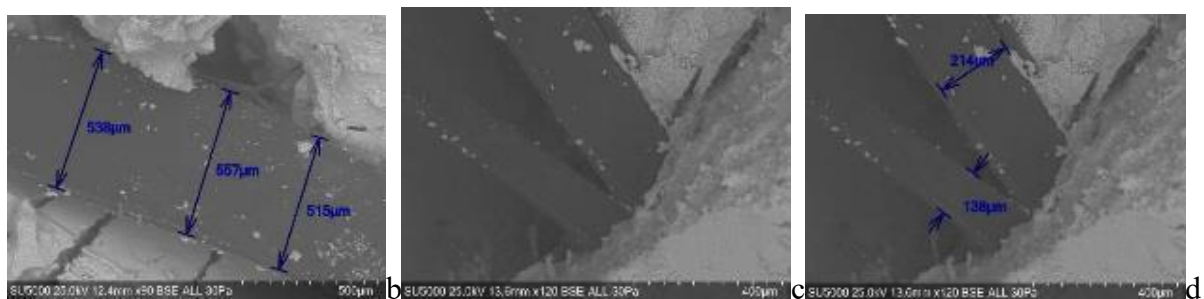


Figure 8.31. Analyse MEB de l'interface matrice - inserts en fibre de verre : ; b-insérer x90 (PV-BSE_25kV-50si).bmp, ; c- insérer x120 (PV-BSE_25kV-50si).bmp ; d-inséret x120 (PV-BSE_25kV-50si).bmp.

Conclusions

L'utilisation d'additifs, tels que la poussière de marbre et l'huile de lin, améliore la compacité et les propriétés de la matrice.

Les fibres végétales (chanvre) assurent une bonne adhérence à la matrice du mortier. La poussière de marbre adhère à ces fibres et, en grande quantité, peut réduire les espaces à

l'interface fibre-matrice. Les bandes en polypropylène assurent des espaces d'implantation considérables. Pour adapter les matériaux aux conditions de l'époque, des tuiles cassées peuvent être utilisées.

La combinaison optimale d'un mortier aux propriétés supérieures, avec des additifs (graisse de mouton utilisée à l'époque médiévale, huile de lin) et l'utilisation d'inserts qui assurent à la fois la cohésion de la fresque et l'espace de décantation conduit à un mortier résistant aux conditions d'infiltration d'eau.

Ch. 9. CONCLUSIONS GÉNÉRALES, CONTRIBUTIONS PROPRES ET PERSPECTIVES

9.1. Conclusions générales

La nécessité de restaurer certains monuments du patrimoine culturel matériel impose l'étude interdisciplinaire complexe, utilisant des techniques d'analyse performantes.

À partir de la seconde moitié du XXe siècle, ces études sont devenues des sujets de recherche abordés par de grandes universités en France (Université Paris 1 Panthéon-Sorbonne, Université Bordeaux Montaigne, Ecole de Mines de Paris), en Angleterre (Université de Cambridge), en Italie (universités de Rome, Padoue, Bari, Pise), États-Unis, Canada et autres pays.

La fresque médiévale de l'église rupestre de Corbii de Piatră, réalisée sur une surface résultant du façonnage de la roque en grès, est continuellement soumise à une dégradation due à l'infiltration d'eau météorique à travers du support en grès. Au cours de la période 2011-2022 et surtout en 2023, l'accélération des processus de dégradation a été constaté.

Les recherches menées dans le cadre de la thèse « Caractérisation des matériaux du patrimoine culturel à l'aide de techniques spécifiques à l'ingénierie des matériaux. Contributions concernant la caractérisation de la fresque de l'Ermitage Corbii de Piatră" avaient pour objectif l'étude de l'influence des infiltrations d'eau météorique, à travers des processus de dégradation, sur les matériaux de la fresque et de contribuer, à travers les résultats de la caractérisation approfondie des matériaux, à trouver des solutions de restauration. Un objectif associé important était la datation de deux fragments de fresque ayant une adhérence différente au mur. Suite à **l'analyse approfondie de la littérature**, achevée pour l'étude théorique de la thèse, une synthèse de l'évolution de la technique de la fresque et des matériaux utilisés a été réalisée.

L'étude documentaire approfondie sur l'histoire de l'église de Corbii de Piatră a permis de remonter à l'époque historique du monument, du point de vue de la construction, de

l'architecture et de la peinture, à partir du règne de Basarab I-er, l'architecture étant de type nef avec deux autels, semblables aux églises de Cappadoce du Xe au XIIe siècle et la fresque médiévale est de style byzantin.

La recherche concernant la législation, au niveau national et européen, relative au patrimoine culturel matériel a fourni les informations concernant la déontologie de conservation et de restauration des monuments historiques, avec le prélèvement d'un minimum d'échantillons et l'utilisation judicieuse des échantillons prélevés pour analyse maximale.

L'étude scientométrique, basée sur des publications scientifiques concernant la caractérisation des matériaux de fresque, a permis d'établir des techniques de caractérisation appropriées et d'évaluer les processus de dégradation en corrélation avec les facteurs spécifiques de l'église de Corbii de Piatră.

Les résultats expérimentaux de la thèse ont permis de caractériser l'influence de l'eau d'infiltration sur la fresque et de fournir des données, résultats des investigations, afin de la restaurer et de la situer dans l'époque historique.

- ✓ L'analyse détaillée de l'ensemble de la fresque de Corbii de Piatră, afin de prélever des échantillons, a permis l'identification de petites surfaces avec une très forte adhérence au mur en grès, qui résistent aux mêmes conditions que la majorité de la fresque dégradée. Il est à noter que ces zones sont situées sur le mur nord de l'église, ayant la plus forte humidité, à travers lequel se produit infiltration de l'eau météorique. Ce fait posait le problème de déterminer les facteurs qui favorisaient la stabilité de la fresque dans ces zones, dans l'environnement existant dans l'église.
- ✓ La caractérisation avancée des deux fragments de fresque ayant une adhérence très différente et la corrélation des résultats avec les facteurs qui donnent la stabilité de la fresque peuvent, non seulement fournir des données nécessaires à la restauration, mais également suggérer une solution pour la restauration sur le mur humide.

Les deux éléments de fresque étudiés proviennent du mur nord et du mur sud. Grâce à leur caractérisation approfondie, les éléments suivants ont été déterminés:

- la stratigraphie;
- les constituants structuraux et composition chimique élémentaire et analyse qualitative des phases;
- les constituants pétrographiques;
- les points d'apparition des fissures, le mode de propagation et la répartition des fissures dans les deux éléments de la fresque;

- les fissures développées perpendiculairement à la surface de la fresque et leur corrélation avec des processus répétés de mouillage/séchage;
- les pores, leur origine et leur mode d'évolution, comparés pour les deux éléments de fresque;
- l'influence de l'eau d'infiltration, à travers les processus de dégradation, sur la structure de la fresque et sur la composition chimique des matériaux, la caractérisation du mode de dégradation à travers les processus de dissolution/dépôt sous l'action de l'eau météorique;
- l'identification des espaces liés aux insertions à travers les espaces contenant des produits de désintégration riches en carbone et de leur rôle dans la propagation des fissures.
- caractérisation de l'interface mortier-insert;
- l'épaisseur et la continuité de la couche picturale et les processus de pénétration des pigments dans le mortier à travers des fissures préexistantes;
- les zones de diffusion pigmentaire dans le mortier, phénomène spécifique à l'exécution de la fresque sur mur humide, qui confirme la technique d'exécution de la fresque;
- la couche supérieure de carbonate protecteur, spécifique au processus de carbonatation qui se produit lors du séchage de la fresque;
- la technique d'application de la couche de peinture et la rugosité;
- la caractérisation chimique des pigments utilisés: cinabre, ocre de fer rouge, hématite et le mélange de pigments rouges utilisé à l'époque; charbon de vigne pour le noir, tilleul blanc, charbon mélangé à du tilleul blanc pour les mélanges bleu-gris et ocre pour l'œillet.
- l'origine des matériaux identifiés dans la fresque a été analysée, tant pour le mortier que pour les pigments, constatant qu'ils sont d'origine indigène, le cinabre étant une exception, étant considéré comme « pigment importé ». Il est possible que le cinabre utilisé à Corbii de Piatră provienne de la région de Transylvanie, car la recherche bibliographique a révélé que le cinabre était exploité depuis l'époque romaine dans la vallée d'Ampoi et dans la région de Zlatna-Abrud.

9.2. Contributions propres

Les contributions propres sont les résultats de l'étude sur l'influence des infiltrations de l'eau météorique et l'analyse comparative des mortiers appartenant à deux éléments de fresque

à adhérence différente et les recherches concernant la qualité de l'interface des mortier à différentes renforts.

- L'identification de zones à forte adhérence dans la fresque de l'église de Corbii de Piatră, zones sujettes à l'infiltration d'eau météorique a permis de réaliser une étude différente de la fresque Corbii de Piatră, par rapport aux études précédentes, une étude comparative entre deux éléments de grecque d'adhérence différente;
- L'étude comparative de deux fragments de fresque, a différente adhérence au mur de grès, a mise en évidence les caractéristiques qui déterminent la grande stabilité du mortier adhérent, par rapport à celle du mortier friable:
 - la grande compacité de la matrice du mortier adhérent, conférée par l'additif organique, par rapport à la structure granulaire du mortier friable qui ne permet même pas a déterminer la stratigraphie;
 - la manière différente de propagation des fissures: dans le mortier adhérent les fissures sont courtes et moins nombreuses; dans le mortier friable les fissures sont longues et ont une surface spécifique a la rupture fragile;
 - le mode de dégradation sous l'influence des eaux météoriques: la dégradation du mortier adhérent au contact de l'eau d'infiltration conduit à la formation de pores secondaires moulaniques et vacuolaires, des espaces de type canaux, un réseau de pores interconnectés qui permettent la circulation des fluides météoriques dans la couche inférieure de la fresque sans la dégradation et le détachement du mortier du mur en grès; le mortier friable se dégrade sur toute l'épaisseur.
- le recours à l'analyse chimique élémentaire pour déterminer les zones d'infiltration d'eau météorique dans le mortier, corrélées à la présence de soufre;
- l'utilisation de la cathodoluminescence pour déterminer la minéralogie, mais aussi pour mettre en évidence les processus de dégradation;
- la corrélation de la datation au radiocarbone avec les résultats de la recherche sur les matériaux: la datation a confirmé que les différences entre les deux fragments de la fresque s'expliquent par la différence d'âge, l'échantillon de mortier à forte adhérence appartient aux zones de restauration ultérieure de la fresque réalisée dans la première étape, probablement suite à certains processus de dégradation observés. La microstructure et le comportement du matériau utilisé à cette étape montrent que le restaurateur a pris en compte les exigences du mortier et a utilisé un mortier avec des additifs organiques.

- Recherche sur la qualité de l'interface mortier-insert pour ménager des espaces d'évacuation des eaux dans des matériaux composites développés avec différents renforts.
- Les résultats des recherches sont mis à la disposition des restaurateurs et des historiens, la thèse contribuant à la restauration et à son intégration dans l'époque historique.

9.3. Perspectives de recherches complémentaires

La poursuite des recherches sur l'église de Corbii de Piatră, en collaboration avec les spécialistes de l'Institut National de Recherche et Développement en Physique et Génie Nucléaire Horia Hulubei (IFIN-HH), est envisagée.

Les objectifs de poursuite des recherches, issus des recherches menées dans le cadre de la thèse sont : la caractérisation approfondie des pigments dans les zones où ont été identifiés des éléments chimiques spécifiques à d'autres pigments, notamment les couleurs bleu et vert, et la poursuite de la détermination de la chronologie sur d'autres zones du Corbii de Piatră dans lesquelles, selon les données historiques, des interventions ont été réalisées. Concernant la radioactivité du lieu, une analyse radon est programmée.

Dans le projet de datation avec des fonds européens obtenu par INFIN-HH Măgurele lors de la session PAC d'IFIN-HH en novembre 2024, la datation de ces matériaux patrimoniaux a également été incluse.

Le projet doctoral sur la caractérisation des fresques de Corbii de Piatra a permis l'acquisition d'une expérience dans le domaine, l'établissement de collaborations constantes au niveau national et la formation de jeunes chercheurs, la formation d'une équipe soudée avec la volonté de continuer et enrichir cette expérience, notamment grâce à des collaborations internationales.

BIBLIOGRAPHIE SELECTIVE

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: Significance 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 in 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’, *Thermochimica 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 in Ca(OH)₂ and Mg(OH)₂ by electron irradiation using the 2.5 MeV SIRIUS 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, Silvestro 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 Sfarra· 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 Silvestre, Ines Flores Colen: Atlas of Defects within a Global Building Inspection System, August 2020, Applied Sciences 10(17):5879, DOI: e and mechanical performance of modified hemp fibre and shiv mortars: Discovering the 10.3390/app10175879
92. Nadjla Mostefai· Rabah Hamzaoui, Sofiane Guessasma· Amadou Aw· Hedi Nouri “Microstructur 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. si altii : Corbii de Piatră. Studiu interdisciplinar Repere Tehnologice Privind Executia Picturilor Murale de La Corbii de Piatra (Cap.5), https://www.researchgate.net/Corbii_de_Piatră_Studiu_interdisciplinar.
109. Núria Oriols· Nati Salvadó· Trinitat Pradell· Núria Jiménez· Marine Cotte, VictorGonzalez· 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 , Başak 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.cceol.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., Simion , 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 Roams 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

Publications:

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 in the Corbii de Piatra Cave Church, *Materials*, 2023, 16, 5257; <https://doi.org/10.3390/ma16155257>. IF 3.4, Q2