

MINERALOGICAL AND SPECTROSCOPIC CHARACTERIZATION OF SOME PRODUCTS RESULTING FROM THE WEATHERING PROCESS ON THE TOMB OF NAKHT-DJEHUTY (TT189), WESTERN THEBES, UPPER EGYPT

Hussein Hassan M.H. Mahmoud *

Department of Conservation, Faculty of Archaeology
Cairo University, 12613 Giza, Egypt

Keywords: wall paintings, western Thebes, weathering, crusts

1. Introduction

The ancient city of Thebes is located on the western bank of the Nile River, about 650 km south of Cairo. The typical (elite) Theban tomb type is the rock-cut tomb and consists of two main parts: the underground burial chamber, most often undecorated and the decorated chapel accessible to the living. The quality of stone is not very good at Thebes, and therefore most of the tomb chapels were plastered and painted rather than decorated with reliefs. Different weathering forms such as detachment of grains and plaster layers, surface parallel cracking, exfoliation and salt crystallization in the form of thin and thick hard crusts have been observed covering the decorations of the tomb of *Nakht-Djehuty* (TT189), El-Assasif necropolis – western Thebes, Upper Egypt. Wall paintings are particularly susceptible to salt damage; this susceptibility arises from their inherent fragility and location at the interface between the external environment of the building and the internal environment of the wall. Thus the comparatively thin paint layers and their immediate support are the primary site both of evaporation and salt accumulation, and also moisture sorption which in turn mobilizes salts as aqueous ions [1]. Salt accumulations in walls originate from the ions leached from rocks, soils, stone and other materials used in building, as well as those deposited from the compounds of natural and polluted atmosphere, and generated by the metabolism of organisms. Practically all walls contain soluble salts, either dispersed within the porous materials or concentrated locally. They

* Corresponding author: e-mail marai79@hotmail.com

may be present as efflorescence forming different aggregates of crystals with various forms and habits on the surface, as subflorescences forming crystalline aggregates below the surface, and as solutes in aqueous solutions on and within the walls [2].

A considerable number of studies have focused on the deterioration processes and weathering mechanisms attacking the tombs and temples in Upper Egypt [3-9].

The aim of this study is to characterize some weathering products covering the ancient wall paintings of the tomb of *Nakht-Djehuty* (TT189), western Thebes, Upper Egypt. The results obtained from the mineralogical and spectroscopic methods will lead to the understanding of formation mechanisms of the weathering products and consequently will be a valid guide in establishing an effective conservation project.

2. Metrological data

According to the Egyptian meteorological centre data, the Luxor climate is rated between arid desert zones and semi-arid. EL-Bayomi [10] reported that the climates of the area – as a part of Upper Egypt – is characterized by a wide range in annual temperature, summer is likely to be abnormally hot and winter abnormally cool or cold. Air temperature rises in the study area most of the year, the monthly average of air temperature ranges between 14°C and 32.6°C with an annual average of 24.8°C. The monthly average of wind speed is 7.2 km/hr ranging between 9.2 km/hr and 5.5 km/hr. Relative humidity (RH%) reaches 52% in December and 29% in August. There is very little rainfall, with the exception of some major rain storms on the eastern mountains during the unstable season (March, April, October and November) which results in floods [11], the mean rainfall ranges from 0.01 to 0.2 mm. The evaporation rates are lowest in January (2.5 mm/day) and highest in June (9.4 mm/day).

3. Geology and stone types in the studied area

The Thebes Mountains (462 meters above present sea-level) are composed of marine limestone [lower Eocene] and marls more than 350 m thick. Stratigraphy of the area is shown as follows [12,13]:

1. Yellow silicified-limestone with fossils (30 m);
2. Nummulitic limestone (30 m);
3. Limestone with fossils and Libyan limestone (35 m);
4. Marl with bands of flint with fossils (75 m);
5. White limestone with flint (120 m);
6. Esna shale layer with fossils (55 m).

According to Wüst and Schlüchter [8], the rocks in the Thebes Mountains are composed of carbonate and clay minerals with minor amounts of halite, quartz, gypsum and anhydrite. According to Mahmoud [9], the results of the petrographic examination of thin sections of stone samples collected from the area have shown that stone types are sparry to micro-sparry calcite within matrix of carbonate mud (micrite) rich in amorphous silica and fossils (*etc. Globogerina sp.*). Some veins are filled with Microspar – generally 5 to 20 μm -sized calcite produced by recrystallization (neomorphism) of micrite; can be as coarse as 30 μm [14].

4. Highlighting the weathering mechanisms

The main weathering factors affecting the site are the physiochemical factors. Since the construction of the ancient Egyptian tombs, flash floods have caused debris flows that have completely or partly filled many of the tombs. The threat of the heavy floods in the years 1985, 1994 and 1996, damaged many tombs of Nobles and some tombs in the Valley of the Kings (Merenptah, Seti II and Ramesses IV), since water level inside the tombs reached (2-4 m) [15]. The semi-arid climate of the region has negative effects due to the extensive changes in air temperature between day and night; this has resulted in the formation of salt layers and disintegration of the stone. On the other hand, degradations due to visitors are multiple; they may be classified within three major categories according to the nature of degradation: mechanical, physico-chemical and biological. A fourth category may be composed of voluntary degradations that exist under various forms. It is sufficiently well known that each visitor to the archaeological site produces a series of variations in the interior microclimate due to his own metabolism. These variations are produced by the emission of heat through radiation via the skin, and by the production of CO_2 and H_2O vapor, together with the consumption of O_2 through respiration [16].

5. Materials and methods

5.1. Sampling

Micro samples of the different crusts were collected using a scalpel, especially from the friable areas, while some powders were scraped off from the hard crusts. The collected samples were crushed and milled in agate mortar in order to exclude the impact of the contamination. The powder of the samples was analyzed for the determination of the chemical and mineralogical composition. Table 1 shows locations and descriptions of the studied samples.

Table 1. Locations and descriptions of the studied samples.

Sample	Location	Description
P1	Ceiling of the burial chamber	Salt layer
P2	Façade of the tomb	Hard crust
P3	Walls of the burial chamber	Thin dark layer
P4	Decorations of side room in the tomb	Dark layer

5.2. Scanning electron microscopy (SEM-EDS)

Scanning electron microscopy provides information on the mineral morphology, crystal features, and chemical composition. In the present study, the morphology combined with the microanalysis of the external surface of carbon-coated samples was carried out using a JEOL JSM-840A scanning microscope equipped with an energy dispersive X-ray (EDS) Oxford ISIS 300 micro analytical system. The detectability limit of the EDX analysis is generally considered to be 1000 ppm (0.1 mass %). Operating conditions: accelerating voltage 20 Kv. (standard operating voltage for EDS analysis on the Oxford), probe current 45 nA and counting time 60 seconds, with ZAF correction being provided on-line.

5.3. Powder X-ray diffraction data (PXRD)

Powder X-ray Diffraction is perhaps the most widely used x-ray diffraction technique for characterizing materials. As the name suggests, the sample is usually in a powdery form, consisting of fine grains of single crystalline material to be studied. The technique is also widely used for studying particles in liquid suspensions or polycrystalline solids (bulk or thin film materials). The ideal specimen is a statistically infinite amount of randomly oriented powder with crystallite size less than 10 μm , mounted in a manner in which there is no preferred crystallite orientation. The collected damaged layers were ground into powder in agate mortar and studied by powder X-ray diffraction method using a Phillips (PW1710) diffractometer with Ni-filtered $\text{CuK}\alpha$ radiation. The samples were scanned over the 3-63° 2 θ interval at a scanning speed of 1.2°/min.

5.4. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)

Infrared spectroscopy has been a workhorse technique for materials analysis in the laboratory for over seventy years. Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) offers a fast analysis of micro-samples and is able to characterize the different molecular groups enabling the identification of both organic and inorganic materials. The presence of the

organic matters in the weathering crusts can be related to the biodeterioration effects on stone surfaces or due to the use of protective polymers for restoration processes. For this purpose, infrared spectroscopy technique was used to characterize the organic matters embedded in the weathering crusts, some samples were selected and examined by infrared spectroscopy using a Perkin-Elmer Spectrum One FTIR Spectrometer in transmittance mode, over a wave number range of 200–4000 cm^{-1} at a resolution of 4 cm^{-1} on KBr pellets (IR, merck). Spectrum One systems are easier and give better performance and are capable of data collection over a wave number range of 370-7800 cm^{-1} .

6. Results and discussion

6.1. The morphology and the elemental microanalysis

SEM investigation of thick salt layer (*sample P1*) shows the crystallization of different salts, the prism and platy crystals of gypsum are notably scattered on and around etched

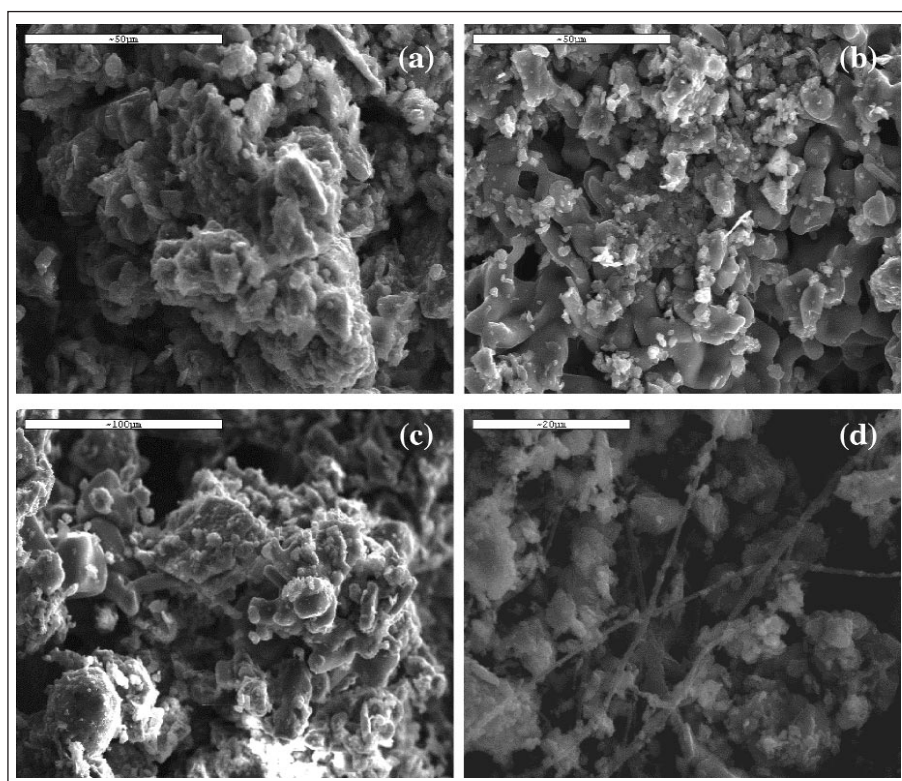


Figure 1. SEM micrographs of the external surfaces of the weathering products.

calcite crystals (Figure 1a). EDS microanalysis of the sample shows that silicon, sulfur and calcium are the major ions contained, while chlorine, sodium and aluminum are the secondary elements, and traces of magnesium, iron and titanium were also measured. SEM micrograph of hard crust (*sample P2*) shows a dense coat of partly dissolved halite crystals, waxy and hollow-faced halite completely covering the stone surface (Figure 1b). EDS microanalysis of the sample showed that silicon, sulfur, calcium and sodium are the major ions contained, with minor amounts of sodium and chlorine while traces of magnesium, titanium, aluminum and potassium were also measured.

SEM investigation of weathered dark layer (*sample P3*) shows eroded crystal of calcite surrounded by different types of salts and quartz grains (Figure 1c). EDS microanalysis of the sample showed that calcium, silicon and sulfur are the major ions contained, with minor amounts of sodium and chlorine, while traces of potassium, magnesium, aluminum, titanium, iron phosphorous were also measured. SEM investigation of the external surface of sample (*P4*) shows a heterogeneous microstructure and exhibiting of a dense biological growth of different filaments scattered on the surface and penetrating the inter-crystalline spaces of the surface (Figure 1d). The results of elemental analysis by EDS revealed that the film is rich in calcium with other elements of silicon, sodium, potassium, phosphorus, sulfur, magnesium, chloride and aluminum. Phosphorus may be produced naturally from phospholipids, naturally occurring in proteinaceous media binders such as egg yolk.

The results of the elemental microanalysis of the weathering crusts are shown in Table 2.

Table 2. Results of the microanalysis (SEM-EDS) of the studied samples.

Atomic (%)	P1	P2	P3	P4
Na	2.41	5.70	5.99	3.92
Mg	1.47	0.60	1.09	2.41
Al	2.58	0.99	0.61	2.24
Si	11.66	14.53	9.39	9.20
P	–	–	1.60	1.77
S	9.70	6.13	7.01	7.43
Cl	4.43	3.52	3.91	3.51
K	–	0.78	2.08	1.66
Ca	7.04	8.68	15.76	16.65
Ti	0.32	1.43	1.65	–
Fe	1.32	–	0.87	–

6.2. Mineralogical characterization using X-ray powder diffraction data (PXRD)

The mineralogical characterization of the damaged layers has shown that the sample (*P1*) consists mainly of bassanite (hemihydrate phase, $\text{CaSO} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$), sodium chloride (halite, NaCl) and calcite (CaCO_3) with minor amounts of gypsum (dehydrate phase, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and quartz (SiO_2) (see colour Figure 2a, p. 209). The sample (*P2*) consists mainly of quartz with minor amounts of anhydrite (anhydrous phase, CaSO_4), gypsum and halite, while traces of bassanite were also detected (see colour Figure 2b, p. 209).

6.3. Results of the FTIR spectroscopy

The collected FTIR (transmittance) spectrum on a KBr pellet of thin dark layers cover the painted surfaces (*Sample P3*). Figure 3a (see p. 210) shows that the bands at 780.7, 1324.06 and 1621.3 cm^{-1} are a strong indication of the presence of calcium oxalate ($\alpha\text{-C}_2\text{CaO}_4$) probably derived from the biodegradation process of the organic paint media. Another hypothesis considers a chemical origin as oxidation products of the organic substances applied in conservation treatments in old restorations of the murals.

It is well known that the degradation of organic compounds used as binding media and coating layers produce oxalic acid as one of the final by-products, which could react with calcium, already present in large amounts in the atmosphere, and in the components of plaster layers and mortars to produce calcium oxalate. The vibrational bands at 1324.06 and 1621.3 cm^{-1} correspond to C=O stretching, while the –OH stretching of coordinated water is around $3000\text{-}3500 \text{ cm}^{-1}$. The bands at 3550.1, 3405.3, 1684.7, 1621.3, 1165.9 and 671 cm^{-1} are attributed to calcium sulphates. The band at 1384.3 cm^{-1} is ascribed to the asymmetric and symmetric in-plane bending vibrations (δ in-plane C–H).

In addition, the band at 468 cm^{-1} indicates the presence of amorphous silica. Oxalic acid was the most corrosive, leading to deposition of calcium oxalate crystals on the limestone surface. FTIR (transmittance) spectrum collected on a portion has been removed from the dark layer (*sample P4*). Figure 3b, (see p. 210) shows that the characteristic bands at 712, 874.9, 1422.8 and 2511.5 cm^{-1} which are present are attributed to carbonates and mainly assigned to calcite. Other bands were recorded as follows: the bands at 2925 (ν_{asym} and $\nu_{\text{sym}} \text{CH}_2$), 2872.9 and 1795.6 cm^{-1} could be a result of the presence of organic coatings used in old restoration, while further study using more purified samples conventionally extracted with solvents and analyzed by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) can lead to sufficient identification of these materials.

The mineralogical study of the weathering products showed that the samples are rich in different salt phases. Salt encrustations have variable thicknesses and consist mainly of halite with different salts. They may be present as efflorescences forming different aggregates of crystals with various forms and habits on the surface, as subflorescences forming crystalline aggregates below the surface, and as solutes in aqueous solutions on and within the walls. On the other hand, the plaster layers used in constructing wall paintings usually consist of gypsum and calcite. In addition, the use of new mortars containing grey Portland cement for restoration purposes provide another source of gypsum which will re-crystallize to form different crystallization phases depending on environmental conditions. According to Wüst and Schlüchter [8], limestone types in the area contain two varieties of sulphates: anhydrite and gypsum. Weathering is considered to have dehydrated the gypsum, transforming it into anhydrite. Anhydrite changes to gypsum upon hydration (Nile floods, rainfall, transpiration and respiration of human beings), with an increase in volume.

The deterioration induced by gypsum is enhanced by the presence of other salts, in particular, deliquescent salts, that allow for an increased solubility and migration of the less soluble gypsum [17]. On the higher areas of the mural paintings; white veils of gypsum have been observed. In these cases, gypsum crystallized in small particles and the mechanism of their formation at this higher location is correlated to the presence of hygroscopic salts, such as sodium chloride (NaCl), which would allow the slow migration of gypsum to this location [18]. Gypsum has low solubility (257.5 mg/100g water at 20°C) so it is crystallized in high levels of humidity [19]. The deterioration caused by gypsum in stone and related building materials is a result of its crystallization within the porous material matrix as for any other non-hydrating salt. Bassanite – hemihydrate phase – was detected in the samples. Gypsum was believed for a long time to be the main phase found on buildings and monuments since bassanite forms only under very specific conditions. The transformation of gypsum to bassanite or anhydrite occurs at relatively high ambient temperatures and/or high brine salinities (e.g., 45°C at $a_{\text{H}_2\text{O}}$ 0.88) [20]. Halite, sodium chloride (NaCl) was identified in the samples; halite is a natural impurity in the Egyptian soil and a common mineral in marine sediments. Hence, the source of these salts in the Thebes area is mainly the bedrock of the Thebes Formation.

On the other hand, when types of that limestone were used to prepare the ancient plaster or repair mortars for restoration they provided a source of soluble salts of sodium chloride. According to Lubelli et al. [21], damage occurs when the pressure produced by

salt crystallization exceeds the mechanical strength of the material. The pressure that can be developed depends on the pore size in which crystallization occurs and on the supersaturation ratio, these two factors being strictly interrelated. Salt can be transported in a porous material only if dissolved in water. During the drying of a wall salt is transported to the evaporation front, where it crystallizes and accumulates. Generally, the evaporation front is located near the surface of the wall, with the consequence that the wall finish, i.e. the plaster, runs the highest risk of decay.

FTIR results showed the detection of calcium oxalate films probably derived from microbiological degradation of the organic binders in the paintings. Microorganisms can be responsible for the destruction of cultural heritage, together with several environmental conditions, ageing and the chemical structure of substrate. According to Pavía and Caro [22], films or patinas are thin coatings on monumental stone which display variable compositions and can originate either as a result of microbiological activity or through weathering by dissolution and subsequent recrystallization of carbonate minerals from the underlying substrate. The calcium oxalate films detected in the weathering layers were believed to be produced as a result of biodegradation of the organic binders used in tempera techniques widely used in the ancient Egyptian wall paintings. The Oxalic acid produced by various species of fungi function as chelating agents that can leach metallic cations, such as calcium, iron, or magnesium, from the stone surface. The accumulation of oxalic acid increases with the age of the lichen and is more prevalent in calcium-loving species. Oxalate formation may result in a surface patina as well as in chemical weathering of the stone [23].

The oxalate films exist in two well-described modifications: as the more stable monoclinic monohydrate whewellite ($\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$) and the less stable tetragonal dihydrate weddelite ($\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). In nature, both oxalates can be transformed into each other by hydration and dehydration indicating the prevailing humidity conditions. Weddelite serves in lichens as a water absorbing and accumulating substrate which changes to whewellite when humidity drops. Under high humidity the dihydrate forms and in a second step the dissolution leads to the liberation of oxalate ions. The deterioration of artefacts is decisively influenced by these reactions as the binding layer of calcium carbonate (CaCO_3) is dissolved and the pigment surface easily falls off [24].

7. Conclusion

The use of physico-chemical analyses including Powder X-ray Diffraction data (PXRD), scanning electron microscopy equipped with energy dispersive X-ray analysis

system (SEM-EDS) and FTIR spectroscopy allowed the characterization of the main damaged layers and weathering processes affecting the decorations of the tomb of Nakht-Djehuty (TT189), western Thebes, Upper Egypt. The results indicated that:

1. physical, chemical and biological agents act together, ranging from synergistic to antagonistic, in the deterioration of stone;
2. the climatic conditions of the area enhance many phases of crystallization of different salts inside pores of stone or in the form of crusts covering the painted surfaces;
3. crystallization of soluble salts of sodium chloride (halite, NaCl) and precipitation of phases of sulphates [gypsum, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; bassanite $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ and anhydrite, CaSO_4] were detected as the main dominant salts found in the site;
4. salt crystallization and growth of gypsum crystals exert high pressure on stone pores leading to the weakening and causes blistering and flaking of the substrate;
5. micro and macro cracks are widely spread on the painting surfaces as a result of the deterioration caused by the thermo-hygrometric variations and the sulphating process;
6. FTIR results indicated the presence of calcium oxalate probably derived from biodegradation of the organic paint media in tempera technique or the organic coatings used in old restorations of the murals.

The understanding of the formation mechanism of the weathering products covering the surfaces of the historic monuments will be of importance in the design of conservation procedures for the protection of our cultural heritage.

Acknowledgements

I would like to express my gratitude to the Director of El-Qurna office and to the local department of Restoration, the Egyptian Supreme Council of Antiquities.

References

- [1] SAWDY A., HERITAGE A. 2007, *Evaluating the influence of mixture composition on the kinetics of salt damage in wall paintings using time lapse video imaging with direct data annotation*, Environmental Geology 52, 303-315.
- [2] ARNOLD A., ZEHNDER K. 1987, *Monitoring Wall Paintings Affected by Soluble Salts, The Conservation of Wall Paintings*, Proceedings of a symposium organized by the Courtauld Institute of Art and the Getty Conservation Institute, London, July 13-16, 103-135.
- [3] EI-BAZ F. 1987, *Geographic and geologic setting*. in: *Wall Paintings of the Tomb of Nefertari, Scientific Studies for their Conservation*. Cairo, Egypt, Egyptian Antiquities Organization and Getty Conservation Institute, 46-52.

- [4] SALEH S.A.1987, *Pigments, Plaster and salts analyses. In the wall paintings of the tomb Nefertari*, scientific studies for their conservation, the 1st progress report & EAO and Getty institute for conservation project, 94-105.
- [5] BURNS G., WILSON-YANG K.M., SMEATON E.J. 1989, *Archaeological Sites as Physiochemical Systems, Macroarcheometry of the Tomb of Nefertari, Valley of the Queens*, Egypt, *Archaeological Chemistry IV* (ed: Allen R.O), *Advances in chemistry series 220*, American chemical society, USA, 289-309.
- [6] ABD EL HADY M.M. 1994, *The structural damage of the building stones as effects of physiochemical factors, in stone material in monument diagnosis and conservation*, 2nd course, Heraklion-community of Mediterranean Universities, Crete.
- [7] WÜST R.A.J., MCLANE J. 2000, *Rock deterioration in the Royal Tomb of Seti I, Valley of the Kings, Luxor, Egypt*, *Engineering Geology* 58, 163-190.
- [8] WÜST R.A.J., SCHLÜCHTER CH. 2000, *The Origin of Soluble Salts in Rocks of the Thebes Mountains, Egypt: The Damage Potential to Ancient Egyptian Wall Art*, *Journal of Archaeological Science* 27, 1161-1172.
- [9] MAHMOUD H.H.M. 2005, *Scientific Evaluation of Treatment Strategy of painted Plaster layers applied on stone supports, applied on one of the New Kingdom Nobles Tombs, western bank, Luxor*, M.A. thesis, Department of conservation, Faculty of Archaeology, Cairo University, Egypt (in Arabic with extended summary in English).
- [10] EL-BAYOMI G.M. 2007, *The Geomorphological Hazards in the Archaeological Area West of Qena Bend*, *Journal of Applied Sciences Research* 3(3), 175-184.
- [11] ABRAHAM G., BAKR A., LANE J. 2000, *The comprehensive development of the city of Luxor project, Egypt – Final structure Plan*, Vol. 2: Supplementary Documents, Prepared for Ministry of Housing, Utilities and Urban Communities/Research and Studies Organization, Cambridge, February 2000, 1-169.
- [12] SAID R. 1962, *The geology of Egypt*, Elsevier press.
- [13] CURTIS G.H. 1977, *The Geology of the Valley of the Kings, Thebes, Egypt*, Theban Royal tomb project, the Brooklyn museum Theban Expedition- unpublished Report, USA, 32.
- [14] FOLK R.L. 1959, *Practical petrographic classification of limestones*: American Association of Petroleum Geologists Bulletin 43, 1-38.
- [15] ROMER J., CHEKENE R. 1977, *Damage in the Royal Tombs in the Valley of the Kings at Thebes*, A preliminary Report to the Egyptian organization of Antiquities (EOA) Requested of the Brooklyn Museum, 293.
- [16] HOYOS M., SOLER V., CANANAVERALJ.C., SANCHEZ-MORAL S., SANZ-RUBIO E. 1998, *Microclimatic Characterization of a karstic Cave: Human impact on Micro Environmental Parameters of a Prehistoric Rock Art Cave (Candamo Cave, northern Spain)*, *Environmental Geology* 33 (4), 231-242.
- [17] CHAROLA A.E., PÜHRINGER J., STEIGER M. 2007, *Gypsum: a review of its role in the deterioration of building Materials*, *Environmental Geology* 52, 339-352.

- [18] ZEHNDER K. 1993, *New aspects of decay caused by crystallization of gypsum, conservation of stone and other materials*, Eds., Thiel, M.J, MI: E & FN Spon, London, 107-114.
- [19] GALVAN LOPIS V., MASTOMAS A., GILBENSO E. 1992, *Conditions that influence the position and crystallization of salts*, in the 7th international conference on deterioration and conservation of stone, Lisbon, 895-904.
- [20] MEES F., DE DAPPER M. 2005, *Vertical variations in bassanite distribution patterns in near-surface sediments, southern Egypt*, *Sedimentary Geology* 181, 225-229.
- [21] LUBELLI B., VAN HEES R.P.J., GROOT C.J.W.P. 2006, *Sodium chloride crystallization in a "salt transporting" restoration plaster*, *Cement and Concrete Research* 36, 1467-1474.
- [22] PAVIA S., CARO S. 2006, *Origin of Films on Monumental Stone*, *Studies in Conservation* 51, 177-188.
- [23] GRIFFIN P.S., INDICTOR N.R., KOESTLER J. 1991, *The Biodeterioration of Stone: a Review of Deterioration Mechanisms, Conservation Case Histories, and Treatment*, *International Biodeterioration* 28, 187-207.
- [24] LAMPRECHT I., RELIER A., RIESEN R., WIEDEMANN H.G. 1997, *Ca-Oxalate Films and Microbiological investigations of the influence of ancient pigments on the Growth of Lichens, Thermogravimetric/Thermomicroscopic analyses*, *Journal of Thermal Analysis* 49, 1601-1607.

Caratterizzazione mineralogica e spettroscopica di alcuni prodotti formati per azione di agenti atmosferici sulla tomba di Nakht-Djehuty (TT189) nella Tebe occidentale, Alto Egitto

Parole chiave: dipinti murali; Tebe occidentale; agenti atmosferici; croste

1. Introduzione

L'antica città di Tebe si trova sulla riva occidentale del fiume Nilo a circa 650 km a sud del Cairo. La tipica tomba tebana (d'élite) è scavata nella roccia e si compone di due parti principali: la camera sotterranea di sepoltura, il più delle volte non decorata, e la cappella decorata accessibile ai vivi. La qualità della pietra tebana non è di buona qualità e, così, la maggior parte delle cappelle, piuttosto che essere decorate con rilievi, sono state intonacate e dipinte. È stato osservato che le diverse azioni degli agenti atmosferici, come il distacco dei grani e degli strati di intonaco, la screpolatura parallela alla superficie, l'esfoliazione e la cristallizzazione salina sotto forma di sottili e spesse croste nere interessano le decorazioni della tomba di Nakht-Djehuty (TT189) della necropoli di El-Assasif – Tebe occidentale, Alto Egitto. I dipinti murali sono particolarmente suscettibili ai danni provocati dal sale; questa sensibilità nasce dalla loro intrinseca fragilità e dalla loro posizione a livello dell'interfaccia tra l'ambiente esterno dell'edificio e l'ambiente interno del muro. Così gli strati dipinti relativamente sottili e il loro immediato supporto risultano essere le prime zone interessate sia dall'evaporazione che dall'accumulo di sale, ma anche dall'assorbimento di

umidità che a sua volta mobilita sali come ioni in soluzione acquosa [1]. I sali accumulati nelle pareti provengono da ioni dilavati dalle rocce, suoli, pietra e altri materiali utilizzati nella costruzione, nonché da quelli depositati dai composti dell'ambiente naturale e inquinato e generati dal metabolismo degli organismi. Praticamente tutte le pareti contengono sali solubili o dispersi all'interno dei materiali porosi o concentrati localmente. Essi possono essere presenti come efflorescenze formando diversi aggregati cristallini di varie forme e aspetti sulla superficie, come subflorescenze che formano aggregati cristallini sotto la superficie e come soluti in soluzioni acquose sopra e dentro le mura [2].

Un numero considerevole di studi si sono concentrati sui processi di deterioramento e sui meccanismi degli agenti atmosferici che aggrediscono le tombe e i templi nell'Alto Egitto [3-9].

L'obiettivo di questo studio è quello di caratterizzare alcuni prodotti atmosferici che ricoprono gli antichi dipinti parietali della tomba di Nakht-Djehuty (TT189) nella Tebe occidentale, Alto Egitto. I risultati ottenuti dalle analisi mineralogica e spettroscopica porteranno alla comprensione dei meccanismi di formazione dei prodotti degli agenti atmosferici e, conseguentemente, sarà una valida guida per stabilire un efficace progetto di conservazione.

2. Dato metrologico

Secondo il dato del centro meteorologico egiziano, il clima di Luxor è classificato tra le zone desertiche aride e semi-aride. EL-Bayomi [10] ha riferito che il clima della zona – come parte dell'Alto Egitto – è caratterizzato da un ampio range della temperatura annuale, è probabile che l'estate sia anormalmente calda e l'inverno insolitamente fresco o freddo. Nella zona studiata la temperatura dell'aria aumenta per la maggior parte dell'anno, la media mensile della temperatura dell'aria varia tra 14°C e 32,6°C con una media annua di 24,8°C. La media mensile della velocità del vento è di 7,2 km/h che varia tra 9,2 km/h e 5,5 km/h. L'umidità relativa (UR%) raggiunge il 52% nel mese di dicembre e il 29% in agosto. Le precipitazioni sono molto scarse, con l'eccezione di alcuni grandi temporali sulle montagne orientali durante la stagione instabile (marzo, aprile, ottobre e novembre) che si traduce in alluvioni [11], il livello medio delle precipitazioni varia da 0,01-0,2 mm. I tassi di evaporazione sono più lenti in gennaio (2,5 mm/giorno) e più veloci nel mese di giugno (9,4 mm/giorno).

3. Geologia e tipi di pietra nell'area scavata

Le montagne tebane (462 metri sopra il livello attuale del mare) sono composte di calcare marino [Eocene inferiore] e marne spesse più di 350 m. La stratigrafia del sito è la seguente [12,13]:

1. Silicato calcareo giallo con fossili (30 metri);
2. Calcare nummulitico (30 metri);
3. Calcare con fossili e calcare libico (35 metri);
4. Marna con tracce di selce con fossili (75 metri);
5. Calcare bianco con selce (120 metri);
6. Strato di scisto di Esna con fossili (55 metri).

Secondo Wüst e Schlüchter [8] le rocce nelle montagne di Tebe sono composte di carbonato e minerali di argilla con piccole quantità di salgemma, quarzo, gesso e anidrite. Secondo Mahmoud [9], i risultati dell'analisi petrografica di sezioni sottili di campioni di pietra prelevati dal sito hanno dimostrato che i tipi di pietra sono calcite spatica e microspatica all'interno della matrice di fango di carbonato (micrite) ricco di silice amorfa e fossili (*Globogerina* sp., etc.). Alcune venature sono riempite con Microspar – in genere la calcite prodotta dalla ricristallizzazione (neomorfismo) di micrite misura 5-20 µm; può essere spessa 30 µm [14].

4. Evidenziare i meccanismi dell'azione degli agenti atmosferici

I principali fattori ambientali che interessano il sito sono fattori fisico-chimici. Fin dalla fattura delle antiche tombe egiziane, inondazioni improvvise hanno

causato l'affluire di detriti che hanno completamente o in parte invaso molte delle tombe. Le forti inondazioni negli anni 1985, 1994 e 1996 danneggiarono molte tombe di nobili e alcune tombe nella Valle dei Re (Merenptah, Seti II and Ramesses IV) a causa del livello dell'acqua raggiunta nelle tombe (2-4 m) [15]. Il clima semi arido della regione ha effetti negativi dovuti alle notevoli escursioni termiche tra giorno e notte; questo ha portato alla formazione degli strati di sale e alla disintegrazione della pietra. D'altra parte, le degradazioni dovute ai visitatori sono molteplici; esse possono essere classificate in tre categorie principali secondo la natura del degrado: meccanico, fisico-chimico e biologico. Una quarta categoria può essere composta da degradazioni naturali che esistono sotto varie forme. È ben noto che ogni visitatore di un sito archeologico produce una serie di variazioni al microclima interno dovuto al proprio metabolismo. Queste variazioni sono prodotte dall'emissione del calore attraverso l'irradiazione della pelle e dalla produzione di CO₂ e vapore acqueo, insieme con il consumo di O₂ attraverso la respirazione [16].

5. Materiali e metodi

5.1. Campionamento

Microcampioni delle differenti croste sono stati raccolti con l'uso di uno scalpello, specialmente dalle zone friabili, mentre alcune polveri sono state prelevate dalle croste nere. I campioni raccolti sono stati frantumati e macinati in un mortaio di agata allo scopo di escludere l'impatto della contaminazione. La polvere dei campioni è stata analizzata per la determinazione della composizione chimica e mineralogica.

La Tabella 1 mostra le postazioni e le descrizioni dei campioni studiati.

5.2. Microscopia elettronica a scansione (SEM-EDS)

La microscopia elettronica a scansione fornisce informazioni sulla morfologia dei minerali, sulle caratteristiche del cristallo e sulla composizione chimica. Nel presente studio è stata effettuata l'analisi morfologica combinata con la microanalisi dei campioni, utilizzando un microscopio a scansione JEOL JSM-840A dotato di un'energia dispersiva a raggi X (EDS), micro sistema d'analisi Oxford ISIS 300. Il limite di rilevabilità delle analisi EDX è generalmente considerato essere di 1000 ppm (0,1% di massa). Condizioni di funzionamento: tensione di accelerazione 20 Kv (tensione standard di funzionamento per l'analisi EDS Oxford), sonda di corrente 45 nA e contando il tempo 60 secondi, con correzione ZAF fornito on-line.

5.3. Diffrazione di raggi X su campione di polvere (PXRD)

La diffrazione di raggi X è forse la tecnica più usata per la caratterizzazione dei materiali. Il campione è di solito in forma di polvere, costituito da sottili grani di un unico materiale cristallino da studiare. La tecnica è anche ampiamente utilizzata per studiare le particelle sospese nei liquidi o solide dei policrostallini (materiali di volume o di pellicole sottili). Il modello ideale è costituito da una quantità statisticamente infinita di polvere orientata in modo casuale con i cristalli che misurano meno di 10 μm, preparata in modo che non vi sia un orientamento preferito dei cristalli. Gli strati degradati sono stati raccolti a terra sotto forma di polvere con un mortaio di agata e studiati utilizzando un diffrattometro Phillips (PW1710) con radiazioni Cuk_α filtrato con nichel. I campioni sono stati acquisiti nell'intervallo 3-63° 2θ a una velocità di scansione di 1.2°/min.

5.4. Spettroscopia infrarossa con trasformata di Fourier (FTIR)

La spettroscopia infrarossa è stata una tecnica di riferimento per l'analisi dei materiali in laboratorio per oltre settanta anni. La spettroscopia infrarossa con trasformata di Fourier (FTIR) offre una rapida analisi su microcampioni ed è in grado di caratterizzare i diversi gruppi molecolari consentendo l'identificazione dei materiali sia organici sia inorganici. La presenza dei componenti organici

nelle croste, causate dall'azione degli agenti atmosferici, può essere collegata agli effetti del biodeterioramento su superfici lapidee o all'impiego di polimeri protettivi nei processi di restauro. A tal fine, la tecnica della spettroscopia a infrarosso è stata utilizzata per caratterizzare le sostanze organiche incorporate nelle croste per azione atmosferica, alcuni campioni sono stati selezionati ed esaminati mediante spettroscopia infrarossa utilizzando lo spettrometro FTIR Perkin-Elmer Spectrum One in modalità di trasmissione in un range di 200-4.000 cm^{-1} , con una risoluzione di 4 cm^{-1} su pellet di KBr (IR, Merck). I sistemi Spectrum One sono di più facile uso e forniscono una migliore prestazione e sono in grado di raccogliere dati in un intervallo di 370-7800 cm^{-1} .

6. Risultati e discussione

6.1. La morfologia e la microanalisi elementare

L'indagine al SEM dello strato spesso di sale (campione P1) mostra la cristallizzazione di diversi sali, il prisma e i cristalli di platy di gesso sono sparsi in particolare sopra e intorno ai cristalli incisi di calcite (Figura 1a). La microanalisi di EDS del campione mostra che il silicio, lo zolfo e il calcio sono i principali ioni contenuti, mentre il cloro, il sodio e l'alluminio sono gli elementi secondari: sono state misurate anche le tracce di magnesio, ferro e titanio. La micrografia al SEM della crosta nera (campione P2) presenta un denso strato di cristalli di salgemma in parte dissolto, cera e salgemma che ricoprono interamente la superficie lapidea (Figura 1b). La microanalisi di EDS del campione ha dimostrato che il silicio, lo zolfo, il calcio e il sodio sono gli ioni principalmente contenuti, con minori quantità di sodio e cloro e tracce di magnesio, titanio, alluminio e potassio.

L'indagine al SEM dello strato scuro esposto alle intemperie (campione P3) mostra il cristallo di calcite eroso circondato da diversi tipi di sali e granuli di quarzo (Figura 1c). La microanalisi di EDS del campione ha mostrato che di calcio, il silicio e lo zolfo sono i principali ioni contenuti, con piccole quantità di sodio e cloro e tracce di potassio, magnesio, alluminio, titanio, ferro e fosforo. L'indagine al SEM della superficie esterna del campione (P4) mostra una microstruttura eterogenea che manifesta un fitto sviluppo biologico di diversi filamenti sparsi sulla superficie e penetranti gli spazi intercristallini della superficie (Figura 1d). I risultati dell'analisi elementare con l'EDS ha rivelato che la pellicola è ricca di calcio con altri elementi: silicio, sodio, potassio, fosforo, zolfo, magnesio, cloruro e alluminio. Il fosforo può essere prodotto naturalmente dai fosfolipidi, per natura presenti nei leganti proteici medi come il tuorlo d'uovo. I risultati della microanalisi elementare delle croste di derivazione atmosferica sono riportati nella Tabella 2.

6.2. Caratterizzazione mineralogica mediante diffrazione di raggi X su campione in polvere (PXRD)

La caratterizzazione mineralogica degli strati degradati ha mostrato che il campione (P1) è composto principalmente da bassanite (fase di emidrato, $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$), cloruro di sodio (salgemma, NaCl) e calcite (CaCO_3) con piccole quantità di gesso (fase di disidratazione, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e quarzo (SiO_2) (Figura 2a, p. 209). Il campione (P2) è composto principalmente di quarzo con piccole quantità di anidrite (fase anidrite, CaSO_4), gesso e salgemma e sono state rilevate anche tracce di bassanite (Figura 2b, p. 209).

6.3. Risultati della spettroscopia FTIR

Lo spettro FTIR (trasmissione) mostra i sottili strati scuri, raccolti su un pellet KBr, che coprono le superfici dipinte (campione P3). La Figura 3a (p. 210) dimostra che le bande a 780,7, 1324,06 e 1621,3 cm^{-1} sono una chiara indicazione della presenza di ossalato di calcio ($\alpha\text{-C}_2\text{CaO}_4$) probabilmente derivata dal processo di biodegradazione della pittura organica. Un'altra ipotesi considera un'origine chimica, come i prodotti di ossidazione delle sostanze organiche applicate nei trattamenti di conservazione degli affreschi in antichi restauri.

È ben noto che la degradazione di composti organici usati come mezzo legante e come strati di rivestimento produce acido ossalico come uno dei prodotti finali, che potrebbe reagire con il calcio, già presente in grandi quantità nell'atmosfera e nei componenti degli strati di gesso e nei mortai, per la produzione di ossalato di calcio. Le bande di oscillazione a $1324,06$ e $1621,3$ cm^{-1} corrispondono allo stretching del C=O, mentre lo stretching di -OH è circa $3.000-3.500$ cm^{-1} . Le bande a $3.550,1$, $3.405,3$, $1.684,7$, $1.621,3$, $1.165,9$ e 671 cm^{-1} sono attribuite a solfati di calcio. La banda a $1384,3$ cm^{-1} è attribuita alle vibrazioni del piano asimmetrico e simmetrico (δ in aereo C-H).

Inoltre, la banda a 468 cm^{-1} indica la presenza di silice amorfa. L'acido ossalico è il più corrosivo, portando alla deposizione dei cristalli di ossalato di calcio sulla superficie calcarea. Lo spettro FTIR (trasmittanza) analizza una parte rimossa dallo strato scuro (campione P4). La Figura 3b (p. 210) mostra che le bande caratteristiche a 712 , $874,9$, $1422,8$ e $2511,5$ cm^{-1} , le quali sono presenti, sono attribuite a carbonati e, soprattutto, assegnate alla calcite. Altre fasce sono state registrate come segue: le bande a 2925 (ν_{sym} e ν_{sym} CH₂), $2872,9$ e $1795,6$ cm^{-1} potrebbero essere il risultato della presenza di rivestimenti organici usati in un precedente restauro, mentre un ulteriore approfondimento con più campioni puri, convenzionalmente estratti con solventi e analizzati mediante gascromatografia/spettrometria di massa (GC/MS), può portare alla sufficiente identificazione di questi materiali.

Lo studio mineralogico dei prodotti formati per azione di agenti atmosferici ha mostrato che i campioni sono ricchi di fasi di diversi sali. Incrostazioni di sale hanno spessori variabili e consistono principalmente di salgemma con diversi sali. Essi possono essere presenti come efflorescenze formando sulla superficie diversi aggregati di cristalli di varie forme e caratteristiche, come subflorescenze che formano aggregati cristallini sotto la superficie e come soluti in soluzioni acquose sopra e dentro le mura. D'altra parte, gli strati di intonaco utilizzati nella costruzione di dipinti murali in genere contengono gesso e calcite. Inoltre, l'uso di nuove malte contenenti cemento grigio di Portland per le finalità del restauro fornisce un'altra fonte di gesso che si ri-cristallizza per formare diversi prodotti di cristallizzazione a seconda delle condizioni ambientali. Secondo Wüst e Schlüchter [8], i tipi di calcare della zona contengono due varietà di solfati: anidrite e gesso. Si considera che l'atmosfera presenta il gesso disidratato, che trasforma in anidrite. L'anidrite si trasforma in gesso attraverso l'idratazione (inondazioni del Nilo, precipitazioni, traspirazione e respirazione degli esseri umani), con un aumento di volume.

Il degrado indotto da gesso è rafforzato dalla presenza di altri sali, in particolare, sali deliquescenti, che permettono una maggiore solubilità e la migrazione del gesso meno solubile [17]. Sugli strati più esterni dei dipinti murali sono stati osservati veli bianchi di gesso. In questi casi, il gesso cristallizzato in piccole particelle e il meccanismo della loro formazione in questa posizione più esterna sono correlati alla presenza di sali igroscopici, come il cloruro di sodio (NaCl), che potrebbe causare la lenta migrazione di gesso in questa posizione [18]. Il gesso ha bassa solubilità ($257,5$ mg/100g d'acqua a 20°C) così che si cristallizza ad alti livelli di umidità [19]. Il deterioramento causato da gesso nei materiali lapidei e da costruzione è il risultato della sua cristallizzazione all'interno della matrice del materiale poroso come per qualsiasi altro sale disidratato. La bassanite - fase emiidrato - è stata rilevata nei campioni. Si è creduto per lungo tempo che il gesso trovato su edifici e monumenti fosse la fase principale in quanto forma bassanite solo in condizioni molto specifiche. La trasformazione del gesso in bassanite o in anidrite si verifica a temperature ambientali relativamente alte e/o a salinità elevata (ad esempio 45°C a $0,88$ aH₂O) [20]. Il salgemma, cloruro di sodio (NaCl), è stato individuato nei campioni; il salgemma è una impurità naturale nel suolo egiziano e un minerale comune nei sedimenti marini. Di conseguenza, la fonte di questi sali nella zona di Tebe è costituita principalmente dalla stessa composizione del suolo.

D'altra parte, quando quel calcare è stato utilizzato per preparare l'intonaco

antico o malte di riparazione per il restauro, esso ha rappresentato una fonte di sali solubili di cloruro di sodio. Secondo Lubelli et al. [21] il danno si verifica quando la pressione prodotta dalla cristallizzazione del sale supera la resistenza meccanica del materiale. La pressione che può essere sviluppata dipende dalla dimensione dei pori in cui si verifica la cristallizzazione e dal rapporto di sovra saturazione: questi due fattori sono strettamente correlati. Il sale può essere trasportato in un materiale poroso solo se disciolto in acqua. Mentre il muro si asciuga il sale viene trasportato al fronte di evaporazione, in cui si cristallizza e si accumula. In generale, il fronte di evaporazione si trova vicino alla superficie del muro, con la conseguenza che la parte finale del muro, vale a dire l'intonaco, corre il più alto rischio di degrado.

Risultati alla FTIR hanno mostrato l'individuazione di film di ossalato di calcio, probabilmente derivato dalla degradazione microbiologica dei leganti organici delle pitture. I microrganismi possono essere responsabili della distruzione del patrimonio culturale, insieme con le condizioni ambientali estreme, l'invecchiamento e la struttura chimica del substrato. Secondo Pavia e Caro [22], pellicole o patine sono rivestimenti sottili su monumenti lapidei che mostrano composizioni variabili e possono avere origine sia a seguito di attività microbiologica sia tramite agenti atmosferici da dissoluzione e successiva ricristallizzazione di minerali di carbonato dal substrato sottostante. Si è pensato che le pellicole di ossalato di calcio, rilevate negli strati sottoposti all'azione degli agenti atmosferici, si fossero prodotte a seguito di biodegradazione dei leganti organici utilizzati nella tecnica a tempera ampiamente usata negli antichi dipinti murali egizi. L'acido ossalico è prodotto dall'azione di varie specie di funghi, come agenti chelanti che possono rilasciare cationi metallici, come calcio, ferro o magnesio, dalla superficie della pietra. L'accumulo di acido ossalico aumenta con l'invecchiare dei licheni ed è prevalente nelle specie amanti di calcio. La formazione di ossalato può tradursi in una patina superficiale così come negli agenti chimici del materiale lapideo [23].

Le pellicole di ossalato esistono in due modificazioni ben descritte: la più stabile wewellite monoidrato monoclino ($\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$) e la meno stabile weddelite diidrato tetragonale ($\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$). In natura, gli ossalati possono essere trasformati l'uno nell'altro sia da idratazione che da disidratazione indicando le condizioni di umidità prevalenti. La weddelite serve nei licheni assorbendo acqua e accumulandosi sul substrato e si trasforma in wewellite quando l'umidità scende. Sotto l'alto tasso di umidità si forma il diidrato e in un secondo stadio lo scioglimento porta alla liberazione di ioni ossalato. Il deterioramento dei manufatti è decisamente influenzato da queste reazioni, poiché lo strato legante di carbonato di calcio (CaCO_3) si scioglie e la superficie del pigmento cade facilmente [24].

7. Conclusione

L'utilizzo di analisi fisico-chimiche che comprendono la diffrattometria a raggi X in campioni di polvere (PXRD), il microscopio elettronico a scansione dotato di sistema ad analisi a dispersione di energia a raggi X (SEM-EDS) e la spettroscopia FTIR hanno permesso la caratterizzazione dei principali strati degradati e la conoscenza dei processi atmosferici che interessano le decorazioni della tomba di Nakht-Djehuty (TT189) nella Tebe occidentale, Alto Egitto. I risultati hanno indicato che:

1. gli agenti fisici, chimici e biologici agiscono insieme, estendendosi da sinergici ad antagonisti, nel degrado della pietra;
2. le condizioni climatiche della zona accrescono molte fasi di cristallizzazione di sali diversi all'interno dei pori del materiale lapideo o in forma di croste che coprono le superfici dipinte;
3. la cristallizzazione di sali solubili di cloruro di sodio (salgemma, NaCl) e la precipitazione delle fasi dei solfati [gesso, $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$; bassanite $\text{CaSO}_4\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ e anidrite CaSO_4] sono stati individuati come i principali sali trovati nel sito;
4. la cristallizzazione di sale e la crescita di cristalli di gesso esercitano una

pressione elevata nei pori della pietra che conduce all'indebolimento e causa vesciche e desquamazione del substrato;

5. *micro e macro fessure sono ampiamente diffuse sulle superfici del dipinto come risultato del degrado causato dalle variazioni termo-igrometriche e dal processo dei solfati;*
6. *i risultati della FTIR indicano la presenza di ossalato di calcio, probabilmente derivata da biodegradazione dei pigmenti organici usati nella tecnica a tempera o dei rivestimenti organici utilizzati negli antichi restauri degli affreschi.*

La comprensione del meccanismo di formazione dei prodotti per azione degli agenti atmosferici, che coprono le superfici dei monumenti storici, saranno di grande importanza nella progettazione di procedimenti conservativi per la tutela del nostro patrimonio culturale.

Ringraziamenti

Desidero esprimere la mia gratitudine al direttore dell'ufficio di El-Qurna e al Dipartimento locale del Restauro, il Consiglio Supremo delle Antichità Egiziane.

Summary

The present study deals with the mineralogical and spectroscopic characterization of some weathering products formed on the decorated surfaces of the tomb of *Nakht-Djehuty* (TT189), during the time of Ramesses II (the 19th Dynasty, c. 1279-1213 BC), western Thebes, Upper Egypt. The wall paintings in the ancient tombs of western Thebes are subjected to salt weathering as a result of the geological structure of the Theban formation and the environmental conditions of the region which enhance the formation of several forms of damage. The weathering forms observed are mainly flakes, salt efflorescence, biofilms and hard crusts. Damaged layers have been collected and investigated using scanning electron microscopy equipped with energy dispersive X-ray analysis system (SEM-EDS), Powder X-ray diffraction analysis (PXRD) and Fourier transform spectroscopy (FTIR). The results showed that the main dominant salts affecting the site are sodium chloride (halite, NaCl) and phases of sulphates [gypsum, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; bassanite, $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ and anhydrite, CaSO_4] were also detected. FTIR spectra collected on a KBr pellet of thin dark layers covering the decorated surfaces indicated the detection of calcium oxalate probably derived from biodegradation of the organic binders in tempera techniques or the organic coatings used in old restorations of the murals.

Riassunto

Il presente studio si propone di trattare la caratterizzazione mineralogica e spettroscopica di alcuni prodotti atmosferici formati sulle superfici decorate della tomba di *Nakht-Djehuty* (TT189), durante il regno di Ramesses II (la XIX Dinastia, c. 1279-1213 a.C.) nella Tebe occidentale, Alto Egitto. I dipinti murali nelle antiche tombe della Tebe occidentale sono soggetti all'azione del sale a causa della struttura geologica tebana e delle condizioni ambientali della regione, che favoriscono la formazione di diverse forme di degrado. Le azioni degli agenti atmosferici osservate sono principalmente distacchi, efflorescenze saline, biofilm e croste nere. Gli strati degradati sono stati raccolti e studiati attraverso l'utilizzo di: microscopio elettronico a scansione dotato di sistema ad analisi di dispersione di energia a raggi X (SEM-EDS), analisi diffrattometrica a raggi X di campioni in polvere (PXRD) e spettroscopia con trasformata di Fourier (FTIR). I risultati dimostrano che i sali dominanti che interessano il sito sono cloruro di sodio (salgemma, NaCl) e le diverse fasi dei solfati [gesso, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; bassanite, $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ e anidrite, CaSO_4] che pure sono stati rilevati. Gli spettri FTIR dei sottili strati scuri che ricoprono le superfici decorate, raccolti su un pellet KBr, indicano l'individuazione di ossalati di calcio derivanti probabilmente dalla biodegradazione di leganti organici impiegati nella tecnica a tempera o di rivestimenti organici usati nei restauri antichi degli affreschi.

Résumé

L'étude présente se propose de traiter la caractérisation minéralogique et spectroscopique de certains produits atmosphériques qui se sont formés sur les surfaces décorées de la tombe de *Nakhtdjehuty* (TT189), durant le règne de Ramsès II (la XIX^{ème} Dynastie, c. 1279-1213 av. J.C.) dans la Thèbes occidentale, Haut Égypte. Les peintures murales dans les tombes antiques de la Thèbes occidentale sont sujettes à l'action du sel à cause de la structure géologique thébaine et des conditions environnementales de la région, qui favorisent la formation de différentes formes de dégradation. Les actions des agents atmosphériques observées sont principalement des détachements, des efflorescences salines, des biofilms et des croûtes noires. Les couches détériorées ont été récoltées et étudiées à travers l'utilisation de: microscope électronique à balayage doté d'un système à analyse de dispersion d'énergie à rayons X (SEM-EDS), analyse diffractométrique à rayons X d'échantillons en poudre (PXRD) et spectroscopie avec transformée de Fourier (FTIR). Les résultats démontrent que les sels dominants qui intéressent le site sont chlorure de sodium (sel gemme, NaCl) et les diverses phases des sulfates [gypse, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; bassanite, $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ et anhydrite, CaSO_4] qui ont aussi été relevés. Les spectres FTIR des fines couches foncées qui recouvrent les surfaces décorées, recueillies sur un pellet KBr, indiquent la détermination d'oxalates de calcium dérivant probablement de la biodégradation de liants organiques employés dans la technique à tempera ou de revêtements organiques utilisés dans les restaurations antiques des fresques.

Zusammenfassung

Die vorliegende Untersuchung setzt sich zum Ziel, die mineralogische und spektroskopische Charakterisierung einiger atmosphärischer Produkte zu behandeln, die sich auf den verzierten Oberflächen des Grabs von *Nacht-Djehuti* (TT189) während der Regierung von Ramses II. (19. Dynastie, ca. 1279-1213 v.Chr.) im westlichen Theben in Oberägypten gebildet haben. Die Wandmalereien in den antiken Gräbern des westlichen Thebens sind wegen der geologischen Struktur Thebens und der Umweltbedingungen der Gegend, die die Bildung verschiedener Verwitterungsformen begünstigten, der Einwirkung von Salz ausgesetzt. Die beobachteten Wirkungen der atmosphärischen Einflüsse sind hauptsächlich Ablösungen, Salzausblühungen, Biofilme und schwarze Krusten. Die verwitterten Schichten wurden gesammelt und mit Hilfe folgender Verfahren untersucht: Rasterelektronenmikroskopie mit Energie- und Röntgendiffraktionssystem (SEM-EDS), röntgendiffraktometrische Analyse von Staubproben (PXRD) und Fourier-Transformationsspektroskopie (FTIR). Die Ergebnisse zeigen, dass die am Fundort vorherrschenden Salze Natriumchlorid (Steinsalz, NaCl) und die verschiedenen Sulfatphasen [Gips, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; Bassanit, $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ und Anhydrit, CaSO_4] sind, die ebenfalls festgestellt wurden. Die FTIR-Spektren der feinen dunklen Schichten, die die verzierten Oberflächen bedecken, auf einem KBr-Pressling gesammelt, zeigen die Anwesenheit von Kalziumoxalaten, die wahrscheinlich aus dem biologischen Abbau organischer Leganten stammen, die bei der Temperatechnik benutzt wurden, oder organischer Beschichtungen, die zur antiken Restaurierung der Fresken eingesetzt wurden.

Resumen

El presente estudio se plantea la caracterización mineralógica y espectroscópica de algunos productos atmosféricos que se han formado sobre las superficies decoradas de la tumba de *Nakht-Djehuty* (TT189), durante el reinado de Ramesses II (la XIX Dinastía, c.1279-1213 a.C.) en la Tebas occidental, Alto Egipto. Las pinturas murales de las antiguas tumbas de la Tebas occidental están sujetas a la acción de la sal a causa de la estructura geológica de Tebas y las condiciones ambientales de la región, que favorecen la formación de distintas formas de deterioro. Las acciones de los agentes atmosféricos observados son principalmente efectos de desprendimiento, eflorescencias salinas, película biológica y corteza negra. Las capas degradadas se han recogido y estudiado uti-

lizando: microscopio electrónico de barrido dotado con sistema de análisis de dispersión de energía de rayos X (SEM EDS), análisis difractométrico con rayos X de muestras en polvo (PXRD) y espectroscopía con transformada de Fourier (FTIR). los resultados demuestran que las sales dominantes que afectan al lugar son cloruro de sodio (sal gema, NaCl) y las distintas fases de los sulfatos [yeso, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, basanita, $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ y anhidrita, CaSO_4] que también han sido detectadas. Los espectros FTIR de las sutiles capas oscuras que recubren las superficies decoradas, recogidas sobre un pellet KBr, indican la detección de oxalatos de calcio derivados probablemente de la biodegradación de ligantes orgánicos empleados en la técnica de ténpera o de revestimientos orgánicos usados en las restauraciones antiguas de los frescos.

Резюме

Настоящее исследование ставит своим заданием рассмотреть минералогическую и спектроскопическую характеристику некоторых атмосферных продуктов, сформировавшихся на поверхностях гробницы *Нахт-Джехуты* (TT189), покрытых орнаментом в период царствования Рамсеса II (XIX Династия, ок. 1279–1213 г. до н.э.). в западных Фивах в Верхнем Египте. Настенные росписи в древних захоронениях в западных Фивах подлежат воздействию соли из-за геологической структуры Фив и условий окружающей среды данного региона, которые способствуют образованию различных форм деградации. Наблюдаются в основном следующие формы воздействия атмосферных агентов: отслоения, солевые выцветы, биопленки и черные корки. Дегradировавшие слои были собраны и изучены с использованием электронного сканирующего микроскопа, оснащенного системой энергорассеивающего рентгеновского анализа (SEM-EDS), дифрактометрического рентгеновского анализа порошковых образцов (PXRD) и Фурье-спектроскопии (FTIR). Результаты показывают, что доминирующими солями на этом археологическом сайте являются хлорид натрия (каменная соль, NaCl) и различные фазы сульфатов [гипс, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; бассанит, $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и ангидрит, CaSO_4], которые также были обнаружены. FTIR-спектры тонких темных слоев, покрывающих орнаментные поверхности, собранные на грануле KBr, указывают выявление оксалатов кальция, происходящих вероятно из биodeградации органических вяжущих веществ, использующихся в темперной технике, или из органических покрытий, применяемых в старинных методах реставрации фресок.