

Академия наук Республики Татарстан  
Институт археологии им. А.Х. Халикова  
Казанский (Приволжский) Федеральный Университет  
Марийский государственный университет  
МУК «Краеведческий музей села Прасковья»  
ГБУК Ставропольского края «Пятигорский краеведческий музей»

## **АРХЕОЛОГИЯ ЕВРАЗИЙСКИХ СТЕПЕЙ**

# **СРЕДНЕВЕКОВАЯ АРХЕОЛОГИЯ**

**Материалы конференции  
«Болгар: сохранение и изучение (к 80-летию Болгарской  
археологической экспедиции). Археология средневековых  
городских центров Евразии»**

**№ 5  
2018**

**АРХЕОЛОГИЯ ЕВРАЗИЙСКИХ СТЕПЕЙ**

**№ 5 2018**

**Болгар: сохранение и изучение (к 80-летию Болгарской археологической экспедиции).  
Археология средневековых городских центров Евразии»**

*Издается при поддержке Фонда «История Отечества», договор №3/2018/ФП-ММ*

**Главный редактор:**

чл.-корр. АН РТ, док. ист. наук **А.Г. Ситдигов**

**Ответственный секретарь:** А.С. Беспалова

**Редакционный совет:**

**Атанасов Г.**, д.и.н., проф. (Силистра, Болгария); **Авербух А.**, д-р, (Париж, Франция); **Афонсо Марреро Х.А.**, проф. (Гранада, Испания); **Бороффка Н.**, д-р, проф. (Берлин, Германия); **Виноградов Н.Б.**, д.и.н., проф. (Челябинск); **Канторович А.Р.**, д.и.н., проф., (Москва); **Кожокару В.**, д-р хабилитат (Яссы, Румыния); **Напольских В.В.**, д.и.н., чл.-корр. РАН (Ижевск); **Скакун Н.Н.**, к.и.н. (Санкт-Петербург); **Франсуа В.**, д-р хабилитат (Экс-ан-Прованс, Франция); **Хайрутдинов Р.Р.**, к.и.н. (Казань); **Черных Е.Н.**, д.и.н., проф., чл.-корр. РАН (Москва); **Шуньков М.В.**, д.и.н., проф., чл.-корр. РАН (Новосибирск); **Янхунен Ю.**, д.и.н., проф. (Хельсинки, Финляндия).

**Ответственный редактор номера:**

канд. ист. наук **С.Г. Бочаров**

Зам. ответственного редактора: **Ю.Д. Обухов**, канд. ист. наук **З.Г. Шакиров**.

**Редакционная коллегия:**

**Асташенкова Е.В.**, к.и.н. (Владивосток); **Бочаров С.Г.**, к.и.н. – ответственный редактор (Казань); **Гавритухин И.О.** (Москва); **Доде З.В.**, д.и.н. (Ростов-на-Дону); **Зеленеев Ю.А.**, д.и.н. (Йошкар-Ола); **Измайлов И.Л.**, д.и.н. (Казань); **Кирилко В.П.**, к.и.н. (Симферополь); **Мыц В.Л.**, к.и.н. (Санкт-Петербург); **Руденко К.А.**, д.и.н. (Казань); **Хузин Ф.Ш.**, д.и.н., профессор (Казань); **Шакиров З.Г.**, к.и.н. (Казань); **Яворская Л.В.**, к.и.н., доцент (Москва).

**Адрес редакции:**

420012, г. Казань, ул. Некрасова, 28, пом. 1203

Телефон: (843) 210-19-76

**E-mail: archeostepps@gmail.com**

**https://www.evrazstep.ru**

© ООО «Поволжская археология», 2018

© Академия наук Республики Татарстан, 2018

© Журнал «Археология Евразийских степей», 2018

ARCHAEOLOGY OF THE EURASIAN STEPPES

№ 5 2018

**Bolgar: preservation and study (to the 80<sup>th</sup> anniversary of Bolgar Archaeological Expedition).  
Archaeology of medieval urban centers in Eurasia”**

*Published with the support of the “History of the Fatherland” Foundation,  
contract No. 3/2018/FP–MM and Mari State University*

**Editor-in-Chief:**

Corresponding Member of the Tatarstan Academy of Sciences,  
Doctor of Historical Sciences **Ayrat G. Sitdikov**

**Executive Secretary:** Antonina S. Bespalova

**Editorial Council:**

**Atanasov Georgy**, Dr. Hab., Prof. (Silistra, Bulgaria); **Afonso Marrero José Andrés**, PhD, Prof. (Granada, Spain); **Averbouh Aline**, Dr. (Paris, France); **Boroffka Nikolaus**, PhD, Prof. (Berlin, Germany); **Chernykh Evgenii N.**, Doctor of Historical Sciences, Prof., Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences (Moscow); **Cojocarui Victor**, Dr. Hab. (Yassy, Romania); **François Véronique**, Dr. Hab. (Aix-en-Provence, France); **Janhunen Ju.**, PhD, Prof. (Helsinki, Finland); **Kantorovich Anatolii R.**, Doctor of Historical Sciences, Prof. (Moscow); **Khayrutdinov Ramil R.**, Candidate of Historical Sciences (Kazan); **Napolskikh Vladimir V.**, Doctor of Historical Sciences, Prof., Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences (Izhevsk); **Shunkov Michael V.**, Doctor of Historical Sciences, Prof., Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences (Novosibirsk); **Skakun Natalia N.**, Candidate of Historical Sciences (Saint Petersburg); **Vinogradov Nikolay B.**, Doctor of Historical Sciences, Prof. (Chelyabinsk).

**Volume Executive Editor:**

Candidate of Historical Sciences **Sergei G. Bocharov**

**Associat Editors:** **Yuriy D. Obukhov**, Candidate of Historical Sciences **Zufar G. Shakirov**

**Editorial board:**

**Astashenkova Elena V.**, Candidate of Historical Sciences, (Vladivostok); **Bocharov Sergei G.**, Candidate of Historical Sciences (Kazan); **Gavritukhin Igor O.** (Moscow); **Dode Zvezdana V.**, Doctor of Historical Sciences, (Rostov-on-Don); **Zelenev Yuriy A.**, Doctor of Historical Sciences (Yoshkar-Ola); **Izmailov Iskander L.**, Doctor of Historical Sciences (Kazan); **Kirilko Vladimir P.**, Candidate of Historical Sciences, (Simferopol); **Myts Victor L.**, Candidate of Historical Sciences (Saint Petersburg); **Rudenko Konstantin A.**, Doctor of Historical Sciences, (Kazan); **Khuzin Fayaz Sh.**, Doctor of Historical Sciences, Prof., (Kazan); **Shakirov Zufar G.**, Candidate of Historical Sciences (Kazan); **Yavorskaya Liliya V.** Candidate of Historical Sciences (Moscow).

**Editorial Office Address:**

Nekrasov St., 28, office 1203, Kazan, 420012, Republic of Tatarstan, Russian Federation

Telephone: (843)210–19–76

**E-mail: archeostepps@gmail.com**

**https://www.evrazstep.ru**

## СОДЕРЖАНИЕ

### Археология средневековых городских центров Евразии

<b>Бездудный В. Г.</b> ( <i>Ростов-на-Дону, Россия</i> ), <b>Обухов Ю. Д.</b> ( <i>с. Прасковья, Россия</i> ), <b>Ситдииков А. Г.</b> ( <i>Казань, Россия</i> ) Комплексные геофизические исследования средневекового памятника на Северном Кавказе «Городище Маджары» 2016–2017 годов.....	10
<b>Бездудный В. Г.</b> ( <i>Ростов-на-Дону, Россия</i> ), <b>Шакиров З.Г.</b> , <b>Ситдииков А. Г.</b> ( <i>Казань, Россия</i> ) Комплексные геофизические исследования 2015–2017 гг. на Билярском городище .....	18
<b>Болдырева Е.М.</b> ( <i>Москва, Россия</i> ) Предметы из раскопок В. А. Городцова на городище Маджары в 1907 г. (по материалам Исторического музея) .....	25
<b>Бочаров С.Г.</b> ( <i>Казань, Россия</i> ), <b>Обухов Ю.Д.</b> ( <i>с. Прасковья, Россия</i> ), <b>Ситдииков А. Г.</b> ( <i>Казань, Россия</i> ) Три года археологических исследований золотоордынского города Маджар (2015 – 2017). Итоги и перспективы .....	31
<b>Волков И.В.</b> ( <i>Москва, Россия</i> ) Эпиграфика Маджара .....	38
<b>Кубанкин Д.А.</b> ( <i>Саратов, Россия</i> ) Археологические исследования на Увекском городище в 2014–2017 гг. Основные итоги и перспективы .....	48
<b>Петров П.Н.</b> ( <i>Алматы, Казахстан</i> ), <b>Кубанкин Д.А.</b> ( <i>Саратов, Россия</i> ) Нумизматический материал из раскопов VII и VIII на Увекском городище за сезоны 2015 – 2017 гг. ....	54
<b>Шакиров З.Г.</b> , <b>Храмченкова Р. Х.</b> , <b>Каплан П. Ю.</b> ( <i>Казань, Россия</i> ) Исследование поливной монохромной керамики из раскопа XLIV Билярского городища.....	60
<b>Яворская Л. В.</b> ( <i>Москва, Россия</i> ) Продукция скотоводства в золотоордынском Маджаре: мясные продукты и ремесленные производства. ....	68

### Болгар: сохранение и изучение

<b>Алешинская А. С.</b> , <b>Кочанова М. Д.</b> , <b>Спиридонова Е. А.</b> ( <i>Москва, Россия</i> ) Природная среда окрестностей Болгарского городища (по материалам палинологиче- ских исследований культурного слоя раскопа CLXXIX) .....	74
<b>Бадеев Д. Ю.</b> ( <i>Москва, Россия</i> ) Ремесленные районы золотоордынского Болгара: попытка локализации.....	81
<b>Бадеев Д.Ю.</b> , <b>Коваль В.Ю.</b> ( <i>Москва, Россия</i> ) Результаты археологических исследований на Болгарском городище в 2017 г. (раскоп СХСII) .....	87

<b>Бахматова В. Н.</b> ( <i>Казань, Россия</i> ) Аналитические исследования домонгольской керамики Болгара: вопросы интерпретации .....	93
<b>Бездудный В. Г.</b> ( <i>Ростов-на-Дону, Россия</i> ), <b>Волков И. В.</b> ( <i>Москва, Россия</i> ), <b>Марчук В. Н.</b> ( <i>Фрязино, Россия</i> ), <b>Ситдинов А. Г.</b> ( <i>Казань, Россия</i> ) Комплексные геофизические исследования Болгарского городища 2014–2017 годов .....	101
<b>Борисов А. В., Федотов А. Э.</b> ( <i>Пушино, Россия</i> ) Особенности химических и микробиологических свойств культурного слоя городища Болгар в зависимости от характера использования территории .....	108
<b>Бугарчёв А.И.</b> ( <i>Казань, Россия</i> ) Неопубликованные нумизматические материалы Болгарского городища 1960–х годов .....	116
<b>Бугарчёв А.И.</b> ( <i>Казань, Россия</i> ) Клад джучидских монет конца XIV в. из Атнинского района РТ .....	124
<b>Валиев Р. Р.</b> ( <i>Казань, Россия</i> ), <b>Бадеев Д. Ю.</b> ( <i>Москва, Россия</i> ) Результаты археологических исследований на Болгарском городище в 2010 г. (раскоп СЛIII) .....	137
<b>Волков И. В.</b> ( <i>Москва, Россия</i> ) О водоснабжении Болгара в золотоордынское время .....	144
<b>Волков И. В.</b> ( <i>Москва, Россия</i> ) Топография южной части Болгарского городища (методика поиска и интерпретация сооружений) .....	152
<b>Гайнуллин И. И., Усманов Б. М., Хомяков П. В.</b> ( <i>Казань, Россия</i> ) Оценка природных и антропогенных рисков на основе комплексного исследования г. Болгар и округи .....	166
<b>Губайдуллин А. М.</b> ( <i>Казань, Россия</i> ) О болгарской фортификации X–XI веков на территории Закамья .....	173
<b>Губайдуллина А. В.</b> ( <i>Казань, Россия</i> ) Коллекции с Болгарского городища в археологическом собрании Национального музея Республики Татарстан .....	177
<b>Коваль В. Ю.</b> ( <i>Москва, Россия</i> ) Фортификация как отражение системы организации обороны (по материалам лесной зоны Восточной Европы X – XV вв.) .....	181
<b>Куклина А. А.</b> ( <i>Казань, Россия</i> ) Неполивная керамика Болгара с раскопов в юго-восточной части городища (по материалам раскопов ССХVI, ССХXI, ССХXIII 2016 г.) .....	185
<b>Лебедева Е. Ю.</b> ( <i>Москва, Россия</i> ) Продовольствие и фураж в средневековом городе: археоботанические материалы Болгарского городища .....	193
<b>Волков И. В., Лопан О. В.</b> ( <i>Москва, Россия</i> ) О времени освоения и возможных причинах запустения южной части Болгарского городища .....	198
<b>Макарова Е.М.</b> ( <i>Казань, Россия</i> ), <b>Лейбова Н. А., Пежемский Д. В.</b> ( <i>Москва, Россия</i> ) Санитарное захоронение XIV века в Болгаре (предварительные данные) .....	204

<b>Мухаметшин Д. Г.</b> ( <i>Болгар, Россия</i> ) Общий обзор коллекции монет раскопа CLXXIX с Болгарского городища Республики Татарстан.....	223
<b>Мухаметшин И.Д.</b> ( <i>Болгар, Россия</i> ) Округа Болгара: постановка проблемы.....	231
<b>Нуретдинова А. Р.</b> ( <i>Казань, Россия</i> ) Сфероконические сосуды Болгара (по материалам XIX века – 2009 г.).....	235
<b>Храмченкова Р. Х., Бахматова В. Н., Сивицкий М. В.</b> ( <i>Казань, Россия</i> ) Археометрическое исследование сфероконических сосудов из раскопа СС Болгарского городища.....	238
<b>Шайхутдинова Е. Ф., Храмченкова Р. Х., Бакиров Б. А.</b> ( <i>Казань, Россия</i> ) Сравнительный анализ результатов исследования химического состава средневековых серебряных монет методами СЭМ, РФА и ОЭС.....	242
<b>Шайхутдинова Е. Ф., Храмченкова Р. Х., Беляев А. В.</b> ( <i>Казань, Россия</i> ) Структура и химический состав чугунной посуды золотоордынских городов на территории Нижней Волги.....	248
<b>Яворская Л. В.</b> ( <i>Москва, Россия</i> ) Общее и особенное в заполнении костями животных культурных напластований центральной части средневекового Болгара.....	255
<b>Губайдуллина А. В.</b> ( <i>Казань, Россия</i> ) Торговые отношения Волжской Булгарии с востоком на основе изучения импорта украшений из полудрагоценных и поделочных камней и органических материалов (к вопросу о классификации).....	261
<b>Макласова Л. Э.</b> ( <i>Казань, Россия</i> ), <b>Макласов В. Ю.</b> ( <i>Ставрополь, Россия</i> ) Преемственность форм берестяных каркасов бокк.....	300
<b>Пигарёв Е. М.</b> ( <i>Йошкар-Ола, Россия</i> ) Материалы раскопа XLVII на бугре «Больничный» Селитренного городища (2014-2016 гг.).....	306
<b>Вафина Г. Х., Овечкина Л. В., Шакиров З. Г.</b> ( <i>Казань, Россия</i> ) Результаты топографо-геодезических и картографических работ в округе Билярского городища.....	330
<b>Список участников конференции</b> .....	354
<b>Список сокращений</b> .....	359

## CONTENS

### Archaeology of Medieval Urban Centers of Eurasia

- Bezudny V.G.** (*Rostov on Don, Russian Federation*),  
**Obukhov Yu. D.** (*Praskoveya, Russian Federation*), **Sitdikov A.G.** (*Kazan, Russian Federation*) Comprehensive Geophysical Studies of Medieval Monument in the North Caucasus “The Settlement Madzhar ” in 2016-2017 .....10
- Bezudny V.G.** (*Rostov on Don, Russian Federation*),  
**Shakirov Z.G. , Sitdikov A.G.** (*Kazan, Russian Federation*)  
Integrated Geophysical Surveys of 2015–2017 in Bilyar Fortified Settlement .....18
- Boldyreva E. M.** (*Moscow, Russian Federation*) The Archaeological Finds from V.A. Gorodtsov’s Excavations in Madzhar Settlement in 1907 (On the Materials of the Exstate Historical Museum) .....25
- Bocharov S. G.**(*Kazan, Russian Federation*),  
**Obukhov Yu. D.** (*Praskoveya, Russian Federation*), **Sitdikov A.G.** (*Kazan, Russian Federation*) Three Years of Archaeological Study of Golden Horde Town Madzhar (2015 – 2017). Results and Prospects.....31
- Volkov I. V.** (*Moscow, Russian Federation*) Epigraphy of Madzhar .....38
- Kubankin D. A.** (*Saratov, Russian Federation*)  
Archaeological Investigations at the Uvek Settlement in 2014–2017 .....48
- Petrov P. N.** (*Almaty, Kazakhstan*), **Kubankin D. A.** (*Saratov, Russian Federation*)  
The Coins from Archaeological Excavations on the Uvek Hillfort in 2015–2017.....54
- Shakirov Z.G. , Khramchenkova R.Kh., Kaplan P.Yu.** (*Kazan, Russian Federation*)  
Research Monochrome Glazed Ceramics from the Excavation 44 Bilyar Settlement ....60
- Yavorskaya L. V.**(*Moscow, Russian Federation*) Cattle Breeding Production of Madzhar During the Golden Hord Times: meat products and crafts.....68

### Bolgar: preservation and study

- Alecshinskaya A. S., Kochanova M. D., Spiridonova E. A.** (*Moscow, Russian Federation*)  
The Environments in the Bolgar Hillfort Area (Based on the Palynological Studies of the Occupation Layer of Excavation CLXXIX .....74
- Badeev D. Yu.** (*Moscow, Russian Federation*) Craft Areas of the Golden Horde Bolgar: an attempt at localizatio. ....81
- Badeev D. Yu., Koval V. Yu.** (*Moscow, Russian Federation*)  
The Results of Archaeological Research at the Bolgar Fortified Settlement in 2017 (CXCII Excavation) .....87
- Bakhmatova V. N.** (*Kazan, Russian Federation*)  
Analytical Researches OF Before the Mongolian Invasion Ceramics Bolgar: questions of interpretation .....93
- Bezudny V.G.** (*Rostov on Don, Russian Federation*), **Volkov I. V.** (*Moscow, Russian Federation*), **Marchuk V. N.** (*Fryazino, Россия*), **Sitdikov A.G.** (*Kazan, Russian Federation*) Complex Geophysical Exploration of Bolgar Site in 2014–2017 .....101

<b>Borisov A. V., Fedotov A. E.</b> ( <i>Pushchino, Россия</i> ) Features of the Chemical and Microbiological Properties of the Cultural Layer of the Bolgar Site, Depending On the Nature of the Use of the Territory .....	108
<b>Bugarchev A. I.</b> ( <i>Kazan, Russian Federation</i> ) Unpublished Numismatical Materials of Bulgarian Ancient Settlement of the 1960s .....	116
<b>Bugarchev A. I.</b> ( <i>Kazan, Russian Federation</i> ) Complex of Jochid Coins of the End of the 14th Century from Atninsky District of Republic of Tatarstan.....	124
<b>Valiev R.R.</b> ( <i>Kazan, Russian Federation</i> ), <b>Badeev D. Yu.</b> ( <i>Moscow, Russian Federation</i> ) Results of Archaeological Investigation of Bolgar Fortified Settlement in 2010 (CLIII Excavation).....	137
<b>Volkov I. V.</b> ( <i>Moscow, Russian Federation</i> ) On the Water Supply of Bolgary Site in the Golden Horde Period .....	144
<b>Volkov I. V.</b> ( <i>Moscow, Russian Federation</i> ) Topography of the Southern Part of Bolgary Site (Methods of Constructions Search and Interpretation).....	152
<b>Gainullin I.I., Usmanov B.M., Khomyakov P.V.</b> ( <i>Kazan, Russian Federation</i> ) Assessment of Natural and Anthropogenic Risks Based on a Complex Study of the City of Bolgar and the its District.....	166
<b>Gubaidullin A. M.</b> ( <i>Kazan, Russian Federation</i> ) On the Bulgarian Fortification of the X–XI Centuries on the Territory of the Kama River Region.....	173
<b>Gubaidullina A. V.</b> ( <i>Kazan, Russian Federation</i> ) Collections from the Bolgar in the Archaeological Foundation of the National Museum of the Republic of Tatarstan.....	177
<b>Koval V. Yu.</b> ( <i>Moscow, Russian Federation</i> ) Fortification as a Reflection of the Organization of Defense (Based on the Materials of the Forest Zone of Eastern Europe 10–15th CC.).....	181
<b>Kuklina A. A.</b> ( <i>Kazan, Russian Federation</i> ) Bolgar Non–Glazed Ceramics from Excavations in the South–Eastern Part of the Settlement (On the Basis of Excavations 216, 221 and 223 of 2016) .....	185
<b>Lebedeva E. Yu.</b> ( <i>Moscow, Russian Federation</i> ) Food and Fodder in the Medieval City: archaeobotanical materials of the Bolgar hillfort .....	193
<b>Volkov I. V., Lopan O. V.</b> ( <i>Moscow, Russian Federation</i> ) On the Time and Possible Cause of Desolation in the Southern Part of Bolgary Site...198	198
<b>Makarova E. M.</b> ( <i>Kazan, Russian Federation</i> ), <b>Leybova N. A., Pezhemsky D. V.</b> ( <i>Moscow, Russian Federation</i> ) The 14 <sup>th</sup> Century Sanitary Burial in Bolgar (Preliminary Results) .....	204
<b>Myhametshin D. G.</b> ( <i>Bolgar, Russian Federation</i> ) Overview of the Coin Collection from Excavation 179 of Bolgar Settlement in the Tatarstan Republic .....	223
<b>Myhametshin I. D.</b> ( <i>Bolgar, Russian Federation</i> ) District of Bolgar. Formulation of the Problem.....	231
<b>Nuretdinova A. R.</b> ( <i>Kazan, Russian Federation</i> ) Sphero-Conical Vessels of the Bolgar (On the Materials of the XIX Century. – 2009).....	235

<b>Khramchenkova R.Kh., Bakhmatova V. N., Sivitskiy M. V. (Kazan, Russian Federation)</b> Archaeometric Study of Spherical Cones from Excavation 200 of Bolgar Settlement.....	238
<b>Shaykhutdinova E.F., Khramchenkova R.Kh., Bakirov B.A. (Kazan, Russian Federation)</b> Comparative Analysis of the Results of the Study of the Chemical Composition of Medieval Silver Coins By SEM, XRF and OES.....	242
<b>Shaykhutdinova E.F., Khramchenkova R.Kh., Belyaev A. V. (Kazan, Russian Federation)</b> The Structure and Chemical Composition of the Cast Iron Cookware Golden Horde Settlements in the Lower Volga .....	248
<b>Yavorskaya L.V. (Moscow, Russian Federation)</b> The Common and the Special in Animal Bones in the Cultural Bedding of the Central Part of Medieval Bolgar .....	255
<b>Gubaidullina A. V. (Kazan, Russian Federation)</b> Trade Relations of Volga Bulgaria with the East on the Basis of Studying Imported Jewelry from Semi-Precious Stones, Ornamental Stones and Organic Materials (Concerning the Issue of Classification) .....	261
<b>Maklasova L. E. (Kazan, Russian Federation), Maklasov V. Yu. (Stavropol, Russian Federation)</b> Continuity of the Shapes of Birchbark Bocca Frames .....	300
<b>Pigarev E. M. (Yoshkar-Ola, Russian Federation)</b> Materials of Excavation XLVII at Bolnichny Bugor of Selitrennoe settlement (2014-2016) .....	306
<b>Vafina G.Kh., Ovechkina L.V., Shakirov Z.G. (Kazan, Russian Federation)</b> Results of Topographic-Geodesic and Cartographic Works in the Area of Bilyar settlement .....	330
<b>List of Participants .....</b>	354
<b>List of Abbreviations .....</b>	359

УДК 902/908, 669.669.2

## СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА СРЕДНЕВЕКОВЫХ СЕРЕБРЯНЫХ МОНЕТ МЕТОДАМИ СЭМ, РФА И ОЭС

© 2018 г. Е. Ф. Шайхутдинова, Р. Х. Храмченкова, Б. А. Бакиров

В представленной работе проведен анализ результатов определения химического состава средневековых серебряных монет различными методами: оптическая эмиссионная спектроскопия (ОЭС), рентгено-флуоресцентный анализ (РФА) и сканирующая электронная микроскопия (СЭМ). Сравнительный анализ результатов ОЭС, РФА и СЭМ показал, что несмотря на то, что данные по концентрациям, полученным всеми методами, дали сопоставимые результаты по серебру, имеются различия при определении меди (в диапазоне 0,4...8,8 вес. %) и свинца (в диапазоне 0,4...4,2 вес.%). Для некоторых артефактов значения, полученные РФА почти в 5 раз выше, чем ОЭС. В тоже время показания содержания меди методом СЭМ и ОЭС практически идентичны, а значения концентраций свинца отличаются не более чем в 1,5 раза.

**Ключевые слова:** археология, Золотая Орда, дирхем, химический состав, сканирующая электронная микроскопия, эмиссионный спектральный анализ, рентгено-флуоресцентный анализ.

### Введение

Нумизматика на протяжении долгого времени в качестве методов изучения использовала в основном весовой анализ (определение плотности монеты), анализ рисунка чекана и сопоставление его с историческими источниками. Однако эти данные не обеспечивают полной информацией относительно состава и структуры монет, т.е. сведений о рецептуре и технологии изготовления. Для исследования многочисленного нумизматического материала необходимы новые современные подходы, основанные на синтезе исторических, археологических и естественнонаучных методов. Это позволит всесторонне изучить и систематизировать уже имеющиеся данные и ответить на вопросы о производстве монет и распространении их по торговым путям древнего мира.

В настоящее время существует несколько методов исследования химического состава и структуры материалов. Классическим методом изучения химического состава монет является метод оптической эмиссионной спектроскопии (ОЭС), который наиболее точно описывает примесный состав материалов. Однако послойный состав данным методом сделать невозможно, кроме того, проба разрушается в процессе анализа, так как

требуется значительная навеска материала для анализа.

Опыт применения сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (Храмченкова, 2015) показал хороший результат при изучении внутренней структуры монет. С помощью СЭМ возможно исследование химического состава с градиентом распределения элементов по слоям, но точность анализа по микропримесям невысокая, а в некоторых случаях чувствительность метода не позволяет определить часть элементов. Метод также относится к разрушающим, поскольку для корректного анализа необходимо исследовать свежий излом, а в малом объеме рабочей камеры невозможно поместить всю монету.

Рентгеновская флуоресценция дает информацию о поверхностном составе объекта (на глубину около 20 мкм для серебра), но не позволяет проводить послойное исследование образца и определять изменение концентрации элементов с глубиной (Kantarelou, 2011; Tripathy, 2010; Pitarch, 2011). Однако этот метод неразрушающий и при разработке методики исследования поперечных изломов способен дать достаточно четкую картину распределения химических элементов по структурным слоям монеты.

В рамках работы по гранту РФФИ (РГНФ) № 16-11-16015 проведено изучение серебряных монет государства Джучидов (Золотой Орды) XIII–XV вв., что позволило помимо основной задачи разработать методику исследования химического состава и провести сравнительное исследование трех инструментальных методов.

### Методы

Рентгено-флуоресцентный анализ проводился на РФА-спектрометре «Tornado» и «Mistral M1» (Bruker, Германия) в КФУ (Казань).

Поликапиллярный микро-рентгенофлуоресцентный спектрометр M4 Tornado позволяет определять элементный состав твердых, порошкообразных и жидких образцов в диапазоне от Na до U в точке диаметром 25 микрон в воздухе или вакууме. Данный прибор дает возможность составлять карту распределения элементов по поверхности образца размером до 33×17 см и строить 3D распределения элементов в образце.

Mistral M1 является РФА-спектрометром для точного анализа массивных проб. Система может анализировать элементы начиная с Ti. Размер проб может достигать 100×100×100 мм.

Исследования СЭМ проводились на изломе монет методом оптической и электронной микроскопии на оборудовании Axio Observer Z1, Axio Imager.Z2m и AURIGA CrossBeam с энергодисперсионным спектрометром Inca X-Max в КНИТУ-КАИ (Казань).

В ходе электронно-микроскопического анализа использовался режим VPSE (детектирование вторичных электронов в режиме низкого вакуума) для визуализации общей морфологии покрытия в панорамной съемке, а также для проведения микрозондового количественного и качественного анализа (20 кВ, 800 пА).

Сущность методики ОЭС заключается в следующем. Навеска образца 15 мг сжигается из кратера угольного электрода в дуге переменного тока до полного испарения. Время экспозиции для легколетучих элементов – 30 сек при силе тока

8 А, после чего спектр перекрывается и образец дожигается при силе тока 18 А. Спектр, получаемый на дифракционном спектрографе ДФС-458, регистрируется на фотопластинках ПФС-03. Рабочая решетка спектрографа № 3 с 1800 шт/мм. Фотопластинки проявляются и закрепляются в стандартных растворах, полученные спектрограммы фотометрируются на спектрофотометре МФ-2. Исследуемые образцы анализируются классическим методом 3-х эталонов с использованием государственных стандартных образцов, а также стандартных образцов стекла. Проводимый анализ соответствует количественному анализу III категории точности. Исследование проводилось в Институте археологии им. А.Х. Халикова АН РТ (Казань).

Всего было проанализировано 43 золотоордынских дирхема XIII–XV вв., из них:

1. ОЭС – 43 образца.
2. СЭМ – 27 образцов.
3. РФА на M4 Tornado – 16 образцов.
4. РФА на Mistral M1 – 15 образцов.

### Результаты

В качестве эталона принят наиболее точный метод – ОЭС, который позволяет определять наряду с основными элементами, слагающими металлическую матрицу, микропримеси. Этот вид анализа можно считать независимым определением, т.к. и РФА, выполненный на спектрометре «Tornado» и «Mistral M1», и СЭМ с энергодисперсионной приставкой используют один и тот же принцип возбуждения спектров – рентгено-флуоресцентный. Поэтому проведение аналитических исследований методом, принципиально отличающимся как по получению спектров, так и их фиксации, является важным элементом анализа химического состава для доказательства достоверности полученных результатов.

Сравнительный анализ аналитических методов определения химического состава показал, что аналитические данные по исследованию изломов методами СЭМ и РФА хорошо коррелируют с валовым составом, определенным ЭСА (рис. 1, б). Относительно различных методов можно выделить следующие результаты:

1. Рентгено-флуоресцентный анализ, проведенный с помощью Tornado и Mistral 1, показал высокую сопоставимость при определении содержания серебра в сплаве монет – 0,74% и 3,39% отклонений от результатов эмиссионного спектрального метода соответственно (рис. 1, а). Однако уже при определении содержания химических элементов менее 5% отклонение результатов РФА от ОЭС резко возрастают. Так, например, отклонение по золоту для Tornado составляет 21,8%, а для Mistral 1 – 49,2% (рис. 1, а).

2. СЭМ позволяет определять химический состав не только по всей площади излома, но и отдельных включений и отдельных структурных слоев (рис. 2, а, б). Поскольку принцип измерения химического состава основан на рентгеновской флуоресценции, отклонение аналитических данных от результатов ЭСА соответствует РФА. Например, различие по серебру составляет порядка 1,7%, а для золота – 69,5%. В части монет свинец и золото в суммарных спектрах по излому не выявлены, т.к. чувствительность метода достаточно низкая.

### Выводы

Исследование валового химического состава золотоордынских серебряных монет XIII–XV вв. позволило провести сравнительный анализ результатов опре-

деления химического состава, полученного различными аналитическими методами: ОЭС, РФА и СЭМ.

ОЭС подтвердил свою результативность в определении микропримесного состава. При этом необходимо учитывать, что данный метод определяет валовый состав содержания химических элементов в образце.

Определение химического состава с помощью РФА-спектрографа Tornado в вакуумной среде показал хорошую точность при исследовании поверхности при концентрации элемента не менее 5%.

Измерение в воздушной среде рентгено-флуоресцентным методом (Mistral M1) примерно в 3 раза увеличивает ошибку измерения малых концентраций элементов.

В связи с большой погрешностью измерения РФА методы не позволяют количественно определить содержание микропримесей, и даже не всегда может обнаружить их на качественном уровне.

Сканирующая электронная микроскопия в связи с высокой разрешающей способностью позволяет измерять химический состав отдельных точек или участков, за счет чего может выявить микропримесные особенности металлического сплава монеты.

## ЛИТЕРАТУРА

Храмченкова Р.Х., Беговатов Е.А., Шайхутдинова Е.Ф., Ситдииков А.Г. Предварительные результаты археометрических исследований серебряных монет 10 века Волжской Болгарии // ПА. 2015. № 3(13). С. 176–188.

V. Kantarelou, F. J. Ager, D. Eugenidou, F. Chaves, A. Andreou, E. Kontou, N. Katsikosta, M.A. Respaldiza, P. Serafin, D. Sokaras, C. Zarkadas, K. Polikreti, A.G. Karydas. X-ray Fluorescence analytical criteria to assess the fineness of ancient silver coins: Application on Ptolemaic coinage // Spectrochimica Acta B. Vol. 66. Iss. 9–10. 2011. Pp. 681–690.

B.B. Tripathy, Tapash R. Rautray, A.C. Rautray, V. Vijayan. Elemental analysis of silver coins by PIXE technique // Applied Radiation and Isotopes. Vol. 68. Iss. 3. 2010. Pp. 454–458.

A. Pitarch, I. Queralt, A. Alvarez-Perez. Analysis of Catalonian silver coins from the Spanish War of Independence period (1808–1814) by Energy Dispersive X-ray Fluorescence // Nuclear Instruments and Methods in Physics: Beam Interactions with Materials and Atoms. Vol. 269. Iss. 3. 2011. Pp. 308–312.

### Информация об авторах:

Шайхутдинова Евгения Флюровна, кандидат технических наук, старший научный сотрудник Института археологии им. А.Х. Халикова Академии наук Республики Татарстан (ИА АН РТ), старший научный сотрудник Казанского (Приволжского) федерального университета (КФУ), доцент Казанского

национального исследовательского технического университета им. А.Н. Туполева – КАИ (КНИТУ–КАИ) (г. Казань, Россия); eugen.shaykhutdinova@gmail.com

**Храмченкова Резида Хавиловна**, кандидат физико-математических наук, заведующий отделом, Институт археологии им. А.Х. Халикова АН РТ (г. Казань, Россия); rkhramch@gmail.com

**Бакиров Булат Айратович**, студент, Казанский (Приволжский) федеральный университет (г. Казань, Россия).

## COMPARATIVE ANALYSIS OF THE RESULTS OF THE STUDY OF THE CHEMICAL COMPOSITION OF MEDIEVAL SILVER COINS BY SEM, XRF AND OES

**E. F. Shaykhutdinova, R. Kh. Khrumchenkova, B. A. Bakirov**

The study presents the analysis results of the determination of the chemical composition medieval silver coins different methods: optical emission spectroscopy (OES), X-ray fluorescence analysis (XRF) and scanning electron microscopy (SEM). Comparative analysis results OES, XRF and SEM showed that despite the fact that the data on concentrations obtained by all methods gave comparable results on silver, there are differences in the determination of copper (in the range of 0.4 ... 8.8 wt.%) And lead (in the range 0.4 ... 4.2% wt.%). For some artifacts, the values obtained by XRF are almost 5 times higher than OES. At the same time, the content of copper obtained by SEM and OES is almost identical, and lead concentrations differ by no more than 1.5 times.

**Keywords:** archaeology, Golden Horde, dirham, chemical composition, scanning electron microscopy, optical emission spectrometry, X-ray fluorescence analysis.

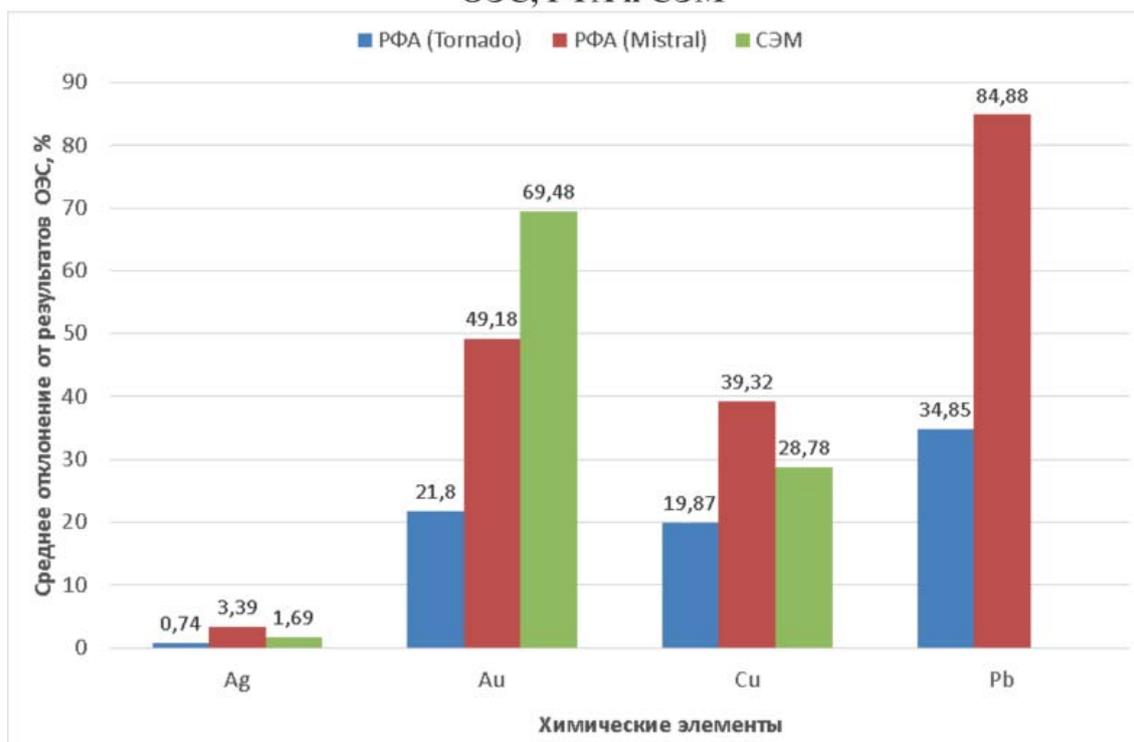
### About the Authors:

**Shaykhutdinova Eugenia F.** Candidate of Technical Sciences. Institute of Archaeology named after A.Kh. Khalikov, Tatarstan Academy of Sciences. Butlerov St., 30, Kazan, 420012, Republic of Tatarstan, Russian Federation; Kazan (Volga region) Federal University. Kremlyovskaya St., 18, Kazan, 420008, Republic of Tatarstan, Russian Federation; Kazan National Research Technical University named after A. N. Tupolev. K.Marx St., 10, Kazan, 420111, Republic of Tatarstan, Russian Federation; eugen.shaykhutdinova@gmail.com

**Khrumchenkova Rezida Kh.** Candidate of Physics-Mathematics Sciences. Institute of Archaeology named after A.Kh. Khalikov, Tatarstan Academy of Sciences. Butlerov St., 30, Kazan, 420012, the Republic of Tatarstan, Russian Federation; RezidaHram@mail.ru

**Bakirov Bulat A.** Kazan (Volga region) Federal University. Kremlyovskaya St., 18, Kazan, 420008, Republic of Tatarstan, Russian Federation.

### Сравнительный анализ отклонений результатов измерений ОЭС, РФА и СЭМ



а

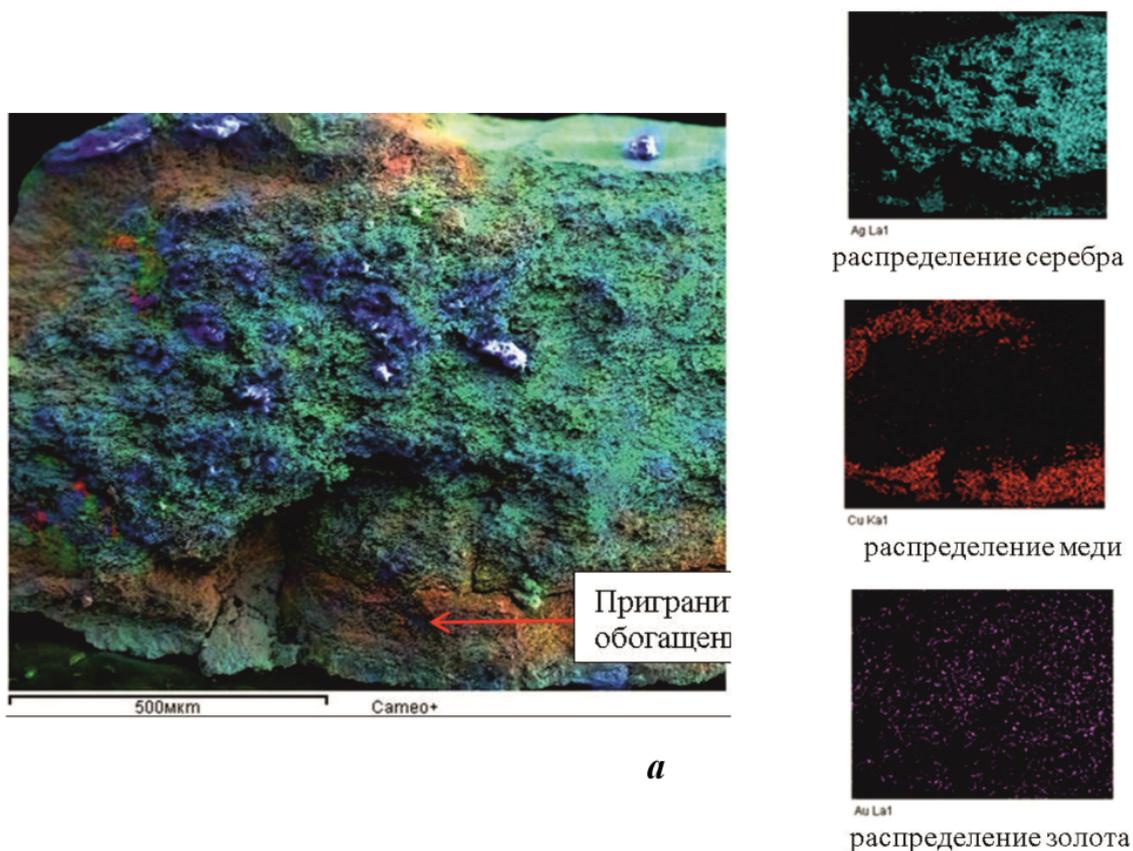
### Корреляция результатов по химическому составу монет, изученных ОЭС, РФА и СЭМ

		Ag	As	Au	Bi	Cu	Fe	Mn	Ni	P	Pb	Sa	Sb
1 Ан-набир, Болгар (1)	РФА	96,03	-	0,6	-	2,92	-	-	-	-	0,37	-	-
	ЭСА	96,13	0,0056	0,15	0,024	1,51	0,79	0,004	0,0004	-	1,36	0,0008	0,006
	СЭМ	94,85	-	-	-	3,47	0,16	-	-	0,25	-	-	1,3
3 эмитент Ариг-Буга, Болгар (4)	РФА	93,88	-	0,06	-	4,99	-	-	-	-	0,52	-	-
	ЭСА	87,95	0,0047	0,96	0,17	8,66	0,11	0,005	0,0003	-	2,12	0,0049	0,005
	СЭМ	94,98	-	-	-	5,02	-	-	-	-	-	-	-
6 Аязтиграф	РФА	93,6	-	0,55	-	5,18	-	-	-	-	0,66	-	-
	ЭСА	96,27	0,001	1,19	0,035	1,41	0,18	0,01	0,0013	0,27	0,58	0,0005	0,004
	СЭМ	94,06	-	-	-	5,94	-	-	-	-	-	-	-
9 Аязтиграф	РФА	98,31	-	0,2	-	1,12	-	-	-	-	0,23	-	-
	ЭСА	97,25	0,0036	0,069	0,031	2,09	0,002	-	0,0008	0,02	0,47	0,0009	0,001
	СЭМ	98,53	-	-	-	1,46	-	-	-	-	-	-	-
17 Аязтиграф	РФА	98,31	-	0,33	-	1,1	-	-	0,08	-	0,16	-	-
	ЭСА	98,73	0,0067	0,26	0,031	0,87	0,006	-	0,0003	0,03	0,054	0,0009	0,005
	СЭМ	98,91	-	-	-	1,06	-	-	-	-	-	-	-
21 Т1621-9 Аязтиграф	РФА	98,16	-	0,23	-	1,26	-	-	0,08	-	0,23	-	-
	ЭСА	96,49	0,0037	0,43	0,043	0,85	0,003	-	0,0006	0,02	0,15	0,0004	0,001
	СЭМ	98,36	-	-	-	1,33	0,31	-	-	-	-	-	-
28 Узбек хан, Болгар ал-Махруса	РФА	97,73	-	-	-	1,75	-	-	-	-	0,49	-	-
	ЭСА	96,6	0,0045	0,022	0,14	2,97	0,021	-	-	0,06	0,18	0,0009	-
	СЭМ	95,05	-	-	-	2,83	0,23	-	-	-	1,88	-	-
30 Аязтиграф	РФА	98,61	-	0,14	-	0,95	0,01	-	-	-	0,3	-	-
	ЭСА	98,06	0,0009	0,11	0,016	1,43	0,004	0,003	0,0006	0,02	0,31	0,0003	0,001
	СЭМ	99,02	-	-	-	0,61	0,37	-	-	-	-	-	-
39 Аязтиграф	РФА	97,29	-	0,5	-	1,3	0,02	-	-	-	0,05	0,16	-
	ЭСА	97,56	0,0011	0,58	0,004	1,34	0,009	0,002	-	0,11	0,36	0,0005	0,001
	СЭМ	96,33	-	-	-	2,19	0,72	-	-	0,76	-	-	-

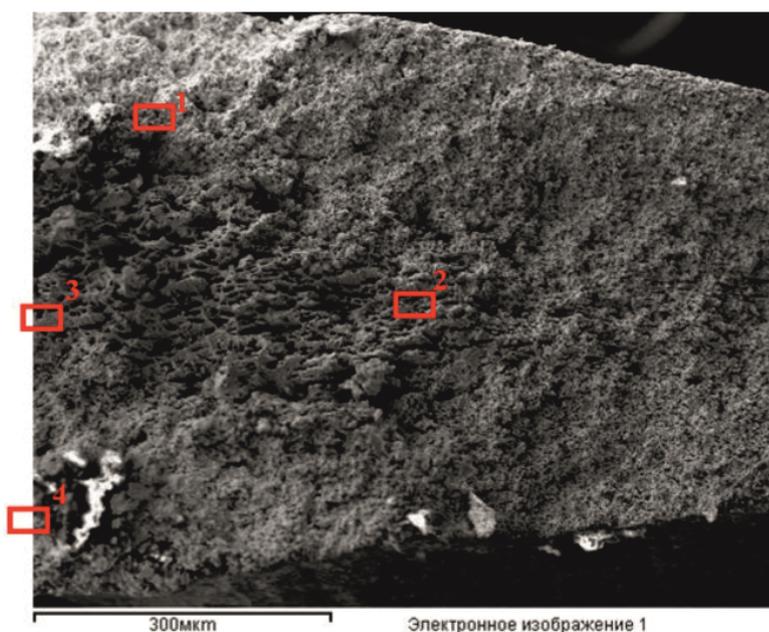
б

Рис. 1. Сравнительный анализ отклонений по химическому составу, полученных ОЭС, РФА и СЭМ.

### Картирование СЭМ



### Аналитические точки СЭМ



спектр 1		спектр 2	
Элемент	Весовой %	Элемент	Весовой %
С К	1.98	С К	2.06
Al K	0.20	Mg K	0.33
Cu K	3.54	Al K	0.22
Ag L	94.29	Cu K	3.52
		Ag L	92.86
		Au M	1.01
Итого	100.00	Итого	100.00

спектр 3		спектр 4	
Элемент	Весовой %	Элемент	Весовой %
С К	1.94	С К	2.09
Cu K	5.93	Mg K	0.29
Ag L	92.13	Cu K	3.16
		Ag L	93.71
		Au M	0.76
Итого	100.00	Итого	100.00

Рис. 2. Возможности измерения химического состава структурных слоев и включений с помощью СЭМ.