АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ ТАТАРСТАН
МАРИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ПОВОЛЖСКАЯ
АРХЕОЛОГИЯ

№ 4 (22)

2017

Главный редактор

член-корреспондент АН РТ, доктор исторических наук **А.Г. Ситдилов**

Заместители главного редактора:

член-корреспондент АН РТ, доктор исторических наук **Ф.Ш. Хузин**

доктор исторических наук **Ю.А. Зеленев**

Ответственный секретарь – кандидат ветеринарных наук **Г.Ш. Асылгараева**

Редакционный совет:

Р.С. Хакимов – вице-президент АН РТ (Казань, Россия) (председатель)

Х.А. Амирханов – член-корреспондент РАН, доктор исторических наук, профессор (Махачкала, Россия)

И. Бальдауф – доктор наук, профессор (Берлин, Германия)

С.Г. Бочаров – кандидат исторических наук (Казань, Россия)

П. Георгиев – доктор наук, доцент (Шумен, Болгария)

Е.П. Казаков – доктор исторических наук (Казань, Россия)

Н.Н. Крадин – член-корреспондент РАН, доктор исторических наук, профессор (Владивосток, Россия)

А. Тюрк – PhD (Будапешт, Венгрия)

И. Фодор – доктор исторических наук, профессор (Будапешт, Венгрия)

В.Л. Янин – академик РАН, доктор исторических наук профессор (Москва, Россия)

Редакционная коллегия:

А.А. Выборнов – доктор исторических наук, профессор (Самара, Россия)

М.Ш. Галимова – кандидат исторических наук (Казань, Россия)

Р.Д. Голдина – доктор исторических наук, профессор (Ижевск, Россия)

И.Л. Измайлов – доктор исторических наук (Казань, Россия)

С.В. Кузьминых – кандидат исторических наук (Москва, Россия)

А.Е. Леонтьев – доктор исторических наук (Москва, Россия)

Т.Б. Никитина – доктор исторических наук (Йошкар-Ола, Россия)

Ответственный за выпуск:

Б.Л. Хамидуллин – кандидат исторических наук (Казань, Россия)

Адрес редакции:

420012 г. Казань, ул. Бутлерова, 30

Телефон: (843) 236-55-42

E-mail: arch.pov@mail.ru

<http://archaeologie.pro>

Индекс 80425, каталог «ПОЧТА РОССИИ»

Выходит 4 раза в год

© Академия наук Республики Татарстан, 2017

© ФГБОУ ВО «Марийский государственный университет», 2017

© Журнал «Поволжская археология», 2017

Издательство «Фэн»

Казань, Татарстан

Editor-in-Chief:

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

Deputy Chief Editors:

Corresponding Member of the Tatarstan Academy of Sciences, Doctor of Historical Sciences **F. Sh. Khuzin**
Doctor of Historical Sciences **Yu. A. Zelenev**
Executive Secretary – Candidate of Veterinary Sciences **G. Sh. Asylgaraeva**

Executive Editors:

R. S. Khakimov – Vice-Chairman of the Tatarstan Academy of Sciences (Institute of History named after Shigabuddin Mardzhani, Tatarstan Academy of Sciences, Kazan, Russian Federation) (chairman)
Kh. A. Amirkhanov – Doctor of Historical Sciences, Professor, Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences (Dagestan Regional Center of the Russian Academy of Sciences, Makhachkala, Russian Federation)
I. Baldauf – Doctor Habilitat, Professor (Humboldt-Universität zu Berlin, Berlin, Germany)
S. G. Bocharov – Candidate of Historical Sciences (Institute of Archaeology named after A. Kh. Khalikov, Kazan, Russian Federation)
P. Georgiev – Doctor of Historical Sciences (National Archeological Institute with Museum, Bulgarian Academy of Sciences, Shumen Branch, Shumen, Bulgaria)
E. P. Kazakov – Doctor of Historical Sciences (Institute of Archaeology named after A. Kh. Khalikov, Kazan, Russian Federation)
N. N. Kradin – Doctor of Historical Sciences, Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences (Institute of History, Archaeology and Ethnology, Far East Branch of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russian Federation)
A. Türk – PhD (Institute of History, Research Centre for the Humanities, Hungarian Academy of Sciences, Budapest, Hungary)
I. Fodor – Doctor of Historical Sciences, Professor (Hungarian National Museum, Budapest, Hungary)
V. L. Yanin – Doctor of Historical Sciences, Professor (Academician of the Russian Academy of Sciences (Moscow, Russian Federation)

Editorial Board:

A. A. Vybornov – Doctor of Historical Sciences, Professor (Samara State Academy of Social Sciences and Humanities, Samara, Russian Federation)
M. Sh. Galimova – Candidate of Historical Sciences (Institute of Archaeology named after A. Kh. Khalikov, Kazan, Russian Federation)
R. D. Goldina – Doctor of Historical Sciences, Professor (Udmurt State University, Izhevsk, Russian Federation)
I. L. Izmaylov – Doctor of Historical Sciences (Institute of Archaeology named after A. Kh. Khalikov, Kazan, Russian Federation)
S. V. Kuzminykh – Candidate of Historical Sciences (Institute of Archaeology of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation)
A. E. Leont'ev – Doctor of Historical Sciences (Institute of Archaeology of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation)
T. B. Nikitina – Doctor of Historical Sciences (Mari Research Institute of Language, Literature and History named after V. M. Vasilyev, Yoshkar-Ola, Russian Federation)

Responsible for Issue – Candidate of Historical Sciences **B. L. Khamidullin**

Editorial Office Address:

Butlerov St., 30, Kazan, 420012, Republic of Tatarstan, Russian Federation

Telephone: (843) 236-55-42

E-mail: arch.pov@mail.ru

<http://archaeologie.pro>

© Tatarstan Academy of Sciences (TAS), 2017

© Mari State University, 2017

© “Povolzhskaya Arkheologiya” Journal, 2017

СОДЕРЖАНИЕ

Историческая география и топография памятников археологии

Иванов В.А. (Уфа, Россия).

Южное Предуралье в эпоху великого переселения народов – археолого-географический контекст.8

Бадеев Д.Ю. (Москва, Россия).

Улицы средневекового Болгара.....24

Насыртдинов Б.М., Хасанов Д.И., Георгиев В.В. (Казань, Россия).

Результаты детальных магниторазведочных исследований на территории Болгарского городища в 2012–2015 гг.36

Зиливинская Э.Д. (Москва, Россия).

Торговые постройки в городах востока и Золотой Орды.46

Макарова Е.М., Газимзянов И.Р. (Казань, Россия).

Палеодемография Болгарского городища.....67

Бочаров С.Г. (Казань, Россия).

Средневековое селение Кавалари на Керченском полуострове.81

Ермаков В.В. (Н. Челны, Россия), *Набиуллин Н.Г. (Казань, Россия), Газизов Д.Г. (Нижнекамск, Россия), Салахатдинова Г.Т. (Н. Челны, Россия).*

К вопросу о локализации исторически известных объектов нового времени (на примере «Чалнинского Городка»).99

Абдуллин Х.М. (Казань, Россия).

Болгарский селитренный завод по историческим, архивным и картографическим материалам.112

Материальная культура средневековых памятников Восточной Европы: современные исследования

Бахматова В.Н., Храмченкова Р.Х., Ситдинов А.Г. (Казань, Россия).

Исследования керамики и источников глинистого сырья в керамическом производстве Среднего Поволжья XIII–XIV вв.126

Шапошник В.Г., Зайончковский Ю.В. (Харьков, Украина).

К истории Харьковского Поудья в золотоордынское время.147

Бугарчëв А.И. (Казань, Россия).

О первых болгарских серебряных динарах XIII в.165

Маслюженко Д.Н. (Курган, Россия),

Чореф М.М. (Нижневартовск, Россия).

Новые находки серебряных монет золотоордынского времени на территории Курганской области.175

Рябцева С.С., Дергачева Л.В. (Кишинев, Республика Молдова).

К вопросу об этнокультурной принадлежности и датировке группы одежных застежек с территории Пруто-Днестровского междуречья.190

Елкина И.И. (Москва, Россия).

Археологические текстильные находки XVII–XVIII вв. из слободы
Новодевичьего монастыря в Москве. Атрибуция, реконструкция.....208

Донина Л.Н., Суслова С.В. (Казань, Россия).

Технико-технологические особенности казанско-татарской филигрانی:
ретроспективный этно-археологический анализ.222

Средневековые погребальные комплексы Северной Евразии

Доброва О.П. (Москва, Россия).

Бусы из погребений по обряду ингумации Гнёздовского могильника.236

Руденко К.А. (Казань, Россия), Елкина И.И. (Москва, Россия).

Ювелирные украшения из захоронений в южной части Болгарского
городища (раскопы CLXXIV и CCXIV. Раскопки 2012 и 2015 гг.).258

Чхаидзе В.Н. (Москва, Россия).

Серебряная посуда из погребений кочевников
Восточно-Европейской равнины XIII–XIV вв.275

Хасенова Б.М. (Алматы, Казахстан), Хабдулина М.К. (Астана, Казахстан).

Зеркала в погребальной обрядности
населения Сарыарки в эпоху Золотой Орды.297

Критика и библиография

Жабрева А.Э. (Санкт-Петербург, Россия).

Особенности и перспективы библиографического учета
публикаций по археологическому костюму и текстилю.310

Файзуллина Г.Ш. (Есик, Алматы, Казахстан).

Рецензия на книгу: Г.С. Жумабекова, Г.А. Базарбаева, А. Онгар
«Есік. Иссык. Esik». Алматы, 2011. 200 с.).326

Хроника

Айтуганова Н.Л., Валеев Р.М., Ситдииков А.Г.,

Хайрутдинов Р.Р. (Казань, Россия).

О работе международного семинара «Мониторинг объектов всемирного
наследия ЮНЕСКО: опыт Российской Федерации и стран СНГ».331

Герасимова М.М. (Москва, Россия),

Пежемский Д.В. (Москва, Казань, Россия).

К юбилею Светланы Григорьевны Ефимовой.337

Список сокращений346

Авторский указатель349

Правила для авторов363

CONTENS

Historical geography and topography of archaeological monuments

<i>Ivanov V.A. (Ufa, Russian Federation).</i> Southern Cis-Urals in the Great Migration Period – Archaeological and Geographical Context.	8
<i>Badeev D.Yu. (Moscow, Russian Federation).</i> Streets of Medieval Bolgar.....	24
<i>Nasyrtidinov B.M., Khasanov D.I., Georgiev V.V. (Kazan, Russian Federation).</i> Results of Detailed Magnetic Surveying in the Territory of Bolgar Fortified Settlement in 2012–2015.	36
<i>Zilivinskaya E.D. (Moscow, Russian Federation).</i> Trade Constructions in Oriental and Golgen Horde Towns.....	46
<i>Makarova E.M., Gazimzyanov I.R. (Kazan, Russian Federation).</i> Palaeodemography of Bolgar Fortified Settlement.	67
<i>Bocharov S.G. (Kazan, Russian Federation).</i> Medieval Kavalari Village on the Kerch Peninsula.	81
Ermakov V.V. (<i>N. Chelny, Russian Federation</i>), <i>Nabiullin N.G. (Kazan, Russian Federation), Gazizov J.G. (Nizhnekamsk, Russian Federation), Salakhutdinova G.T. (N. Chelny, Russian Federation).</i> Question on Localization of Historically Known Sites of the Modern Period (from the Example of ‘Chalninsky Gorodok’).	99
<i>Abdullin Khalim M. (Kazan, Russian Federation).</i> Bolgar Saltpeter Plant in Historical, Archival and Cartographic Materials.....	112

Material culture monuments of Eastern Europe: Contemporary investigations

<i>Bakhmatova V.N., Khamchenkova R.Kh., Sitdikov A.G. (Kazan, Russian Federation).</i> Research in Ceramics and Sources of Raw Clay Material Used in Ceramic Production in the Middle Volga Region 13 th – 14 th cc.....	126
<i>Shaposhnik V.G., Zayonchkovskiy Y.V. (Kharkiv, Ukraine).</i> History of The Kharkov Udy Region in the Golden Horde Period.	147
<i>Bugarchev A.I. (Kazan, Russian Federation).</i> First Bolgar Silver Dinars of 13 th Century.	165
<i>Maslyuzhenko D.N. (Kurgan, Russian Federation), Choref M.M. (Nizhnevartovsk, Russian Federation).</i> New Silver Plated Coins of the Golden Horde Period Discovered in the Kurgan Region.	175
<i>Riabtseva S.S., Dergacheva L.V. (Chisinau, Republic of Moldova).</i> Ethnic-Cultural Identity and Dating of the Clothing Clasp Group from the Territory of Prut-Dniester Interfluve.	190

<i>Elkina I.I. (Moscow, Russian Federation).</i> Archaeological Textile Findings of 17 th – 18 th Centuries from the Quarter of the Novodevichy Convent in Moscow. Attribution and Reconstruction.	208
<i>Donina L.N., Suslova S.V. (Kazan, Russian Federation).</i> Technical and Technological Features of Kazan-Tatar Filigree: Retrospective Ethnic-Archeological Analysis.	222

Medieval burial complexes of Northern Eurasia

<i>Dobrova O.P. (Moscow, Russian Federation).</i> Beads from Inhumation Rite Burials of Gnezdovo Burial Mound.	236
<i>Rudenko K.A. (Kazan, Russian Federation), Elkina I.I. (Moscow, Russian Federation).</i> Jewellery from Burials Located in the Southern Part of Bolgar Fortified Settlement (Excavations CLXXIV and CCXIV of 2012 and 2015).	258
<i>Chkhaidze V.N. (Moscow, Russian Federation).</i> Silver Tableware from the Nomad Burials of 130 th – 14 th Centuries on the East European Plain.	275
<i>Khasenova B.M. (Almaty, Kazakhstan), Khabdulia M.K. (Astana, Kazakhstan).</i> Mirrors in the Burial Rites of Saryarka Population in the Golden Horde Period.	297

Critics and Bibliography

<i>Zhabreva A.E. (Saint Petersburg, Russian Federation).</i> Features and Prospects of Bibliographic Control of Publications on Archaeological Costume and Textile.	310
<i>Faizullina G.Sh. (Esik, Almaty, Kazakhstan).</i> Book Review: G.S. Jumabekova, G.A. Bazarbayeva, A. Ongar. Ecik. Yesyk. Esik. Almaty, 2011. 200 P.	326

Chronicle

<i>Aituganova N.L., Valeev R.M., Sitdikov A.G., Khayrutdinov R.R. (Kazan, Russian Federation).</i> Activity of the International Workshop on UNESCO World Heritage Monitoring in the Russian Federation and CIS Countries.	331
<i>Gerasimova M.M. (Moscow, Russian Federation), Pezhemsky D.V. (Moscow, Kazan, Russian Federation).</i> To Anniversary of Svetlana G. Efimova.	337
List of Abbreviations.	346
Index of the Authors.	349
Submissions.	363

Материальная культура средневековых памятников Восточной Европы: современные исследования

УДК 902:748

<https://doi.org/10.24852/pa2017.4.22.126.146>

ИССЛЕДОВАНИЯ КЕРАМИКИ И ИСТОЧНИКОВ ГЛИНИСТОГО СЫРЬЯ В КЕРАМИЧЕСКОМ ПРОИЗВОДСТВЕ СРЕДНЕГО ПОВОЛЖЬЯ XIII–XIV ВВ.¹

© 2017 г. В.Н. Бахматова, Р.Х. Храмченкова, А.Г. Ситдилов

В данной работе представлены результаты междисциплинарного исследования как фрагментов керамической посуды, так и образцов предполагаемого глинистого сырья. Объектом аналитического исследования являлись более ста фрагментов глиняной посуды, относящихся к разным группам керамики, обнаруженным в раскопах на территории Болгара – столичного города Волжской Болгарии XIII–XIV вв. Исследования осуществлялись несколькими методами: оптическая микроскопия и петрография (ОМР), дифференциальный термоманитный анализ (DTMA), рентгенографический анализ (XRD), спектральный эмиссионный анализ (ESA), интегрированный дифференциальный термический анализ (IDTA). Кроме того, девять образцов керамического импорта были подвергнуты хроматографическому анализу (СГ). В округе городских поселений Волжской Болгарии были отобраны для идентификации источников керамического сырья 92 образца глины, которые были исследованы всеми указанными методами, за исключением IDTA и хроматографии. Авторы пришли к выводам, что методы ОМР, ESA и IDTA продемонстрировали идентичное распределение керамики по группам, но два первых были признаны самыми информативными и эффективными. В целом для определения происхождения глинистого сырья наиболее информативен ESA.

Ключевые слова: археология, физико-химическая аналитика средневековья, Волжская Болгария, Улус Джучи, керамика, сырьевые источники.

Введение. В XIII–XIV вв. после монгольского вторжения Болгар стал центром болгарской части Золотой Орды, являясь крупным административным, политическим, торговым и ремесленным центром в Восточной Европе. Археологические раскопки свидетельствуют о высоком уровне производства керамических изделий на территории данного государствен-

ного образования. Изготовление керамических изделий в городских центрах Волжской Болгарии было одним из наиболее развитых ремесленных производств. У керамики каждого центра были отличительные особенности. Хлебникова Т.А. выделила характерные группы керамики (Хлебникова, 1984). Наряду с высоким технологическим уровнем специали-

¹ Исследование выполнено в рамках гранта Президента РФ по государственной поддержке ведущих научных школ РФ № НШ-7170.2016.6. «Процессы урбанизации и градостроительства в Поволжье (X–XVI вв.)».

зированных мастерских для производства глиняной посуды существовало мелкое домашнее производства на заказ и для собственного употребления. Все это дало начало огромному разнообразию форм и типов посуды, которые отличались между собой по истокам, технологии, материалам. Разнообразие глиняной посуды было вызвано не только этническими и культурными традициями, но и разными источниками сырья для керамического производства (Васильева, 1988).

Крупномасштабные археологические исследования на территории древнего Болгара в 2010–2014 гг. возобновили интерес современных аналитических методов к археологической керамике как источнику информации. В археологических исследованиях неполивной керамики многие авторы скептически относятся к применению аналитических методов. Керамика составляет большинство в объеме археологических находок, поэтому необходимы методы, которые могут быть применены к анализу больших объемов экспонатов. В этом случае определение оптимального набора аналитических исследований, позволяющих получить максимальную информацию с минимумом финансовых расходов, является очень актуальной проблемой.

Невозможно определить сырьевой источник при визуальном осмотре. Некоторые исследователи решили эту проблему путем применения одного типа анализа – рентгеноспектрального – например методом энергетической дисперсии (Hall, Minaev, 2002; Fernandez-Ruiz, Garcia-Heras, 2007), XRD (Costa и др., 2004). Но междисциплинарный подход является самым

результативным. Рассматривая этот вопрос, Д. Гриффит (Griffiths, 1999) написал о важности изучения археологической керамики различными аналитическими методами, подчеркнув, что «при исследовании происхождения результат, может быть достигнут усилиями междисциплинарного подхода» (перевод цитаты авторов). Определение источников глинистого сырья – коллективная научная работа (Ammerman и др., 2008; Gliozzo и др., 2004; Kreiter и др., 2007; Scarlappelli и др. 2010; Franchesco, 2011; Weaver и др., 2012). Основные методы большей части исследований этой проблемы в археологии – XRD, XRF и оптический микроскопический анализ ОМР. Существуют исследования по соотношению керамики и глинистого сырья с использованием катодной люминесценции CL (Kreiter et al., 2007), метода ICP (Hoeck и др., 2009), электронного анализа ЕМА (Ionescu и др., 2011), сканирующей электронной микроскопии SEM (Scarlappelli и др., 2010).

Данное исследование касается средневековой керамики одного из крупных государственных образований Восточной Европы. Образцы керамики и сырой глины были изучены различными аналитическими методами, чтобы охарактеризовать их состав. Сравнение аналитических данных позволило определить возможности каждого анализа в изучении сырьевого источника для изготовления керамики.

Материалы. Для аналитических исследований были отобраны керамические образцы из раскопов на территории древнего Болгара. Большую часть образцов можно отнести ко времени Золотой Орды – второй полови-

не XIII–XIV в. Выборка характеризует широкий диапазон болгарской керамики. Основу выборки составила общеповолжская керамика, являющаяся определенным маркером материальной культуры Волжской Болгарии. Согласно общепринятой классификации Т.А. Хлебниковой остальные образцы можно отнести к следующим группам: VII и XVIII – группы керамики прикамских истоков, XIII – группа керамики «джукетау», XIV – группа керамики «древнерусская», XVI – группа керамики «славяноидная», XVII – группа керамики «суварская», XIX – группа керамики степного происхождения «кыпчакская» (Хлебникова, 1984). Изученная группа включала также некоторые фрагменты сфероколических сосудов и дымогарных труб. Несколько образцов – фрагменты керамического импорта. Для сравнения была использована русская керамика XVIII–XIX вв.

Очевидно, гончары использовали сырье, которое было в непосредственной близости и подходило для производства керамики. Согласно этнографическим исследованиям Д. Арнольда (Арнольд, 1985) гончар использует в качестве сырья глину, которая располагается в радиусе от 1 до 7 км от его мастерской.

Для изучения сырьевых источников была собрана информация о центрах керамического производства в Волжской Болгарии и месторождениях глин в Среднем Поволжье. Отбор образцов глин был сделан вблизи археологических объектов и непосредственно на месторождениях глин. Было отобрано по 3–5 образцов сырья на каждом объекте, забор осуществлялся на уровне 60–120 см от дневной поверхности. Место отбора

каждой пробы было сфотографировано, зафиксировано с помощью навигационных приборов. На рисунке 1 представлена карта с пунктами отбора проб глинистого сырья на месторождениях (синим цветом) и местами отбора вблизи болгарских поселений (красным цветом).

Первоначально были произведены визуальный осмотр и описание образцов сырья и керамики.

Аналитические методы. Керамические образцы были проанализированы при помощи оптической микроскопии и петрографии (ОМР)², дифференциального термоманитного анализа (DTMA)³, рентгенографического анализа (XRD)⁴, эмиссионного спектрального анализа (ЕКА)⁵, интегрированного дифференциального термического анализа (IDTA)⁶, хроматографии⁷. Исследования были выполнены в Центральном Научно-исследовательском институте Геологии нерудных полезных ископаемых (XRD, DTMA, IDTA), на кафедре Минералогии и литологии и в лабораториях Геохимии горючих полезных ископаемых Казанского (Поволжского) федерального университета (ОМР, XRD, DTMA, хроматография), в реставрационно-аналитическом отделе Института Археологии АН РТ (ЕКА)

² Анализ проведен к.г.-м.н. А.Н. Кольчугиным.

³ Анализ проведен к.г.-м.н. Л.В. Халлеп.

⁴ Анализ проведен Н.Н. Наумкиной, Г.М. Ескиной под руководством В.П. Морозова.

⁵ Анализ проведен руководителем реставрационно-аналитического отдела ИА им. А.Х. Халикова АН РТ, к.ф.-м.н. Р.Х. Храмченковой.

⁶ Анализ проведен А. Губайдуллиной.

⁷ Анализ проведен Ф. Носовой.

Рис. 1. Карта с пунктами отбора сырья на месторождениях (обозначены синими точками) и в округе памятников Волжской Болгарии (обозначены красными точками).

Fig. 1. The map with points of raw sampling places (blue) and of settlements of Volga Bulgaria (red).

Микроструктура, цементная основа и включения были определены в образцах анализом ОМР. Петрографическое наблюдение тонкого среза было сделано при помощи поляризационного микроскопа «OLIMPUS BX53P».

Для выполнения других видов анализов все образцы были размолоты в порошок (размер 0,06 мм).

Дифференциальный термомангнитный анализ (DTMA) по индуцированной намагниченности выполнялся на авторегистрирующих крутильных магнитных весах, основанных на методе Фарадея. Традиционные методы

изучения минералов в применении к ферримангнетикам в маложелезистых объектах являются малоинформативными. Оптическими методами практически диагностируется только магнетит, поскольку большая часть железосодержащих минералов находится в тонкодисперсном состоянии. Сущность метода DTMA заключается в изучении зависимости магнитных характеристик (в нашем случае – индуктивной намагниченности) от температуры. Эти особенности зависят от железосодержащих компонентов, которые фиксируются в глине и керамике. Физической основой метода

DTMA является наличие у ферри-магнитных минералов таких первичных характеристик, как точка Кюри и удельная намагниченность, однозначно и функционально связанных с составом и кристаллической структурой минералов и практически независимых от других факторов.

Рентгенографический анализ (XRD) был выполнен при помощи дифрактометра D8 ADVANCE (фирма Bruker Axs, Германия) с использованием монохроматизированного CuKa-излучения к минералогической характеристике и керамики и глины. Во время съемки препарат вращался в собственной плоскости со скоростью 60 об/мин. Первоначально снимались обзорные дифрактограммы с шагом сканирования 0.05° , экспозицией в точке – 0,5 сек, интервал съемки $3\text{--}70^\circ\text{q}$. После выбора информативной угловой области $3\text{--}40^\circ\text{q}$ условия регистрации спектра были изменены, а съемка повторена с шагом сканирования 0.02° и экспозицией в точке – 3 сек.

Для идентификации слоистых глинистых минералов готовится ориентированный препарат, представляющий собой пленку глинистых частиц, преимущественно ориентированных параллельно плоскости подложки базальными сетками. Дополнительно этот препарат насыщался полярными органическими жидкостями с диагностической целью, а регистрация и обработка дифракционного спектра повторялись. Присутствие карбонатов в пробах отрицательно сказывается на возможности выделения качественного препарата глинистой фракции, что потребовало провести процедуру кислотной обработки исходного материала пробы.

Эмиссионный спектральный анализ (ESA) – один из самых старых из аналитических методов для определения химического состава. Основные макро и микроэлементы определены методом ESA. Сущность методики заключается в следующем. Навеска образца в 25 мг сжигается из кратера угольного электрода в дуге переменного тока до полного испарения. Время экспозиции для легколетучих элементов – 30 сек при силе тока 8А; после этого часть диафрагмы перекрывается и образец дожигается при силе тока 18А. Спектр, получаемый на дифракционном спектрографе ДФС-458, регистрируется на фотопластинки ПФС-03. Рабочая решетка спектрографа № 3 с 1800 шт/мм с разрешением 0,6 нм. Полученные спектрограммы фотометрировались на спектрофотометре МФ-2. Исследованные выборки были проанализированы классическим методом калибровки по Государственному стандарту глин и необработанных полезных ископаемых.

Комплексный дифференциальный термический анализ (IDTA) был проведен с помощью синхронного термоанализатора STA 409 PC Luxx и включал три типа термоанализа – термогравиметрическая аналитика (TGA), дифференциальная сканирующая калориметрия (DSC) и дифференциальный термический анализ (DTA). IDTA – метод теплового анализа, в котором изменения в физических и химических свойствах материалов измерены как функция увеличения температуры с постоянным обогревающим уровнем. Данные этого исследования могут свидетельствовать о таких физических параметрах, как микропористость, внутренняя влажность, процентное соотношение меж-

Рис. 2. Примеры микрофотографий шлифов пяти основных типов: А - керамика: 1 – керамика с естественной примесью мелкого песка и полевых шпатов; 2 – керамика с искусственной примесью крупного песка; 3 – керамика с грубой примесью кварцевых зёрен и естественной примесью гематита; 4 – керамика с добавкой из кварцевых агрегатов, 5 – керамика с примесью карбоната (дроблёные раковины улитки). В – образцы глинистого сырья.

Fig. 2. The examples of microphotographs of thin section of five basic types: А – of Volga Bulgarian ceramic: 1 – ceramic with original impurity of fine sand and of semi-grinding grain feldspars; 2 – ceramic with artificial of coarse sand; 3 – ceramic with coarse quartz grains and native hematite; 4 – ceramic with crush material and large quartz grains, 5 – ceramic with carbonate impurity of snail shell. В – of raw clays.

ду естественным углеродным компонентом и привнесенной органической добавкой. Режим съемки: нагрев в интервале 30–1000°C; скорость нагрева – 10 К/мин, тигли платиновые с крышками, среда – воздух.

Для определения органических микровключений фрагменты керамического импорта были изучены хроматографией на приборе «KRISTALL 2000M». Режим программирования температуры от 100° до 300°C. Пробоподготовка включала экстракцию хлороформом органических объектов из образцов в аппарате «Soksleta» и определение группового состава битумоидов методом жидкостно-адсорбционной хроматографии (выделение масел, смол и асфальтенов).

Результаты. Керамика. В результате проведенных исследований был получен обширный научный материал. По причине большого объема аналитических данных (более 200 страниц) в предложенной статье отражена только часть полученных результатов.

Согласно исследованиям петрографии (ОМР) керамика разделилась на пять основных групп (рис. 2: а). Первая группа – керамика с естественной примесью мелкого песка и зернами полевых шпатов. Большинство образцов керамики I общеболгарской группы и образцов керамики XIX группы имеют такие характеристики. Вторую группу составляет керамика с искусственной примесью крупного песка. Данные характеристики объединяют часть керамики I общеболгарской группы, керамику «джукетау» и «древнерусскую» керамику. Третью группу составляет только керамика «джукетау», керамика с крупными кварцевыми зернами и естественной примесью гематита.

Следующая группа представлена керамикой с добавкой кварцевых агрегатов и крупных зерен кварца – это «древнерусская» керамика и керамика «суварской» группы. Пятая группа керамики характеризуется небольшим количеством примеси карбоната (дробленая раковина речных моллюсков) – керамика прикамских истоков (VII и XVIII группы), «славяноидная» керамика.

Рентгенографический анализ (XRD) показал, что все образцы довольно однородны по минералогической структуре. Такая однородность обусловлена единством территории и однородной геологической историей. Основу всех образцов составляют кварц, полевые шпаты с рентгено-аморфной фазой. Глиняная фракция характеризуется наличием белой слюды, остатками гидрослюд и измененного смектита. Часто отмечается присутствие гематита, потому что все образцы были сделаны из ожелезненного глинистого сырья. Есть минеральные вещества, которые образовались в результате влияния высокой температуры: кристобаллит, магниевый алюмосиликат, сильно кристаллизованная слюда. Также присутствуют минералы, которые стабильны к высокой температуре: диопсид, шпинель. В небольшой части керамических образцов присутствуют минеральные вещества, нестабильные к высоким температурам, такие как хлорит, кальцит, амфибол, гидроксиллопатит. Присутствие измененного смектита позволяет говорить о низкой температуре обжига или ее отсутствии. С другой стороны, возникновение кристобаллита свидетельствует о высокотемпературном обжиге.

Рис. 3. Примеры кривых по результатам дифференциального термического анализа.

Fig. 3. The examples of curves of IDTA.

По результатам рентгенографического исследования (XRD) керамику разделили на две многочисленные группы по характеристикам сырья. Первая группа характеризуется кварц-полевошпатным сырьем и/или высокотемпературным обжигом – высокое содержание агрегатов и зерен кварца в образце. Эти характеристики присущи керамике I общеболгарской группы, керамике XIX группы и всем сфероконусам. Можно выделить две подгруппы. В состав первой подгруппы входит кристобаллит, в состав второй подгруппы – гематит и сильно кристаллизованная слюда. Вторая группа характеризуется низкой температурой обжига и сложена из различных минеральных веществ: амфибол, гидроксиллопатит, кальцит – группы

керамики с примесью толченой раковины или без видимой примеси.

Большинство проанализированных проб глинистого сырья и соответственно керамика имеют высокое содержание железистых минеральных веществ. Традиционные методы изучения минералов в применении к ферромагнетикам в низкоферрисодержащих породах мало информативны. Оптические методы практически диагностируют только магнетит как преобладающий среди железистых минералов, поэтому было принято решение использовать метод DTMA. По результатам исследования DTMA керамические фрагменты разделились на шесть основных групп: группа 1 – глина, содержащая магнетит: а – керамика с повторным нагреванием,

Рис. 4. Кривые исследования керамических групп дифференциальным термомангнитным анализом.

Fig. 4. The DTMA curves of ceramic groups.

Рис. 5. Хроматограммы фрагментов импортной керамики.

Fig. 5. Chromatograms of fragments of import ceramics.

b – керамика без повторного нагревания; группа 2 – глина, содержащая гетит-маггемит, керамика с повторным нагреванием; группа 3 – керамика с высокой температурой обжига; группа 4 – глина, содержащая сидерит, лепидокрокит, керамика с низкой температурой обжига; группа 5 – глина, содержащая маггемит, лепидокрокит, низкая температура обжига керамики $< 400^{\circ}\text{C}$; группа 6 – глина, содержащая анкерит, температура нагревания $\leq 760^{\circ}\text{C}$. Примеры кривых измерений керамических групп по результатам DTMA приведены на рисунке 4.

Исследование при помощи эмиссионного спектрального анализа (ESA) позволило определить большие различия между керамическими образцами. В результате определения химического состава методом (ESA) керамические фрагменты поделены на девять групп.

Группа 1 – низкая концентрация Ti, Al, Fe, Cr, V. Высокая концентрация Ca.

Группа 2 – высокая концентрация Ca и низкая концентрация Nb.

Группа 3 – низкая концентрация Ca и Sr.

Большая амплитуда распределения микроэлементов в этих трех группах свидетельствует о разных источниках глинистого сырья.

Группа 4 – приблизительно $\sim 3\%$, низкая концентрация Nb и средняя концентрация V.

Группа 5 – содержание Ca приблизительно 2% , низкая концентрация Mn, Fe, V и средняя концентрация Sr. Почти все образцы из этой группы относятся к I общеболгарской группе.

Группа 6 – состав, как в группе 5, но $V \sim 0.016\text{--}0.021\%$.

Группа 7 – состав, как в группе 6. Различие – в низкой концентрации As

Таблица 1

Химический состав: А – химический состав керамических образцов (главные, незначительные элементы), % (микроэлементы), ppm; В – химический состав образцов глинистого сырья (главные, незначительные элементы), % (микроэлементы), ppm; С – химический состав образцов керамики (главные, незначительные элементы).

	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	Ag	As	B	Ba	Be	Bi	Co	Cr	Cu	Ga	Li	Nb	Ni	Pb	Sb	Se	Sr	Y	Yb	Zn	Zr			
c-1	Khorezm	46.2	15.9	4.65	7.4	1.3	1.58	2.2	0.9	0.73	0.02	0.045	0.09	57	530	1.7	0.9	140	74	9	33	2	33	10	7	10	3	49	50	8	1.2	90	110	
c-2	Kypchakly XIX	62.04	11	4.29	2.14	1.02	1.38	2.18	1.15	0.74	57.8	0.13	38	99	520	2.6	0.9	12	10	65	12	63	13	48	27	8	14	3.6	280	150	24	3	64	100
c-3	Suvay XVII	55.16	18.7	4.51	2.18	1.92	1.89	2.39	1.08	2.56	0.03	0.035	29	232	540	2.1	4.1	16	100	42	15	11	59	19	12	11	3	200	130	25	67	130		
c-4	Old Russian XIV	52.61	17.3	5.11	8.34	2.68	0.58	1.44	1.02	0.76	0.22	0.025	56	34	530	2	1	17	130	45	12	33	7	55	15	11	11	34	350	120	23	3	63	20
c-5	Kama region VII	57.74	15.3	6.15	1.2	3.66	0.46	0.79	1.19	1.92	0.11	0.06	32	39	1200	2.1	1	12	130	76	12	36	8	44	11	10	20	2.5	410	160	28	3.5	86	170
c-6	Kama region VII	55.64	16.5	5.33	2.69	1.45	1.31	1.33	1.19	1.76	0.03	0.04	75	72	480	2.3	0.9	17	130	52	18	42	9	38	19	14	16	3.7	280	170	27	3.2	110	190
c-7	Suvay XVII	57.64	23.6	5.43	2.65	2.55	1.04	3.21	1.11	0.63	0.14	0.16	42	15	370	2.1	0.9	17	140	55	26	19	41	26	11	14	4	190	130	20	2.7	56	200	
c-8	Bulgarian ceramics I	49.97	30.2	5.94	1.36	3.06	1.18	2.25	1.26	0.37	0.09	0.03	14	44	420	1.9	1	22	200	57	22	37	13	65	25	8	15	3.1	250	150	19	3	42	210
c-9	Bulgarian ceramics I	55.49	15.7	6.58	1.96	2.55	2.02	2.18	1.49	0.66	0.09	0.095	28	67	390	1.9	0.7	21	240	55	17	41	13	60	34	7	15	3.3	200	150	25	2.9	38	200
c-10	Sphere-cones	62.18	12.1	5.43	1.29	2.41	0.48	0.82	1.35	0.82	0.04	0.075	77	60	300	1.9	0.8	26	270	115	18	35	14	150	16	15	15	2.5	100	130	20	2.2	96	140
c-11	Old Russian XIV	64.28	16	5.68	3.1	2.31	1.45	2.18	1.24	2.45	0.05	0.055	43	49	510	1.8	0.9	20	250	45	12	34	11	54	18	15	13	4.2	240	190	26	2.6	96	250
c-12	Old Russian XIV	62.6	15.7	8.29	1.53	3.37	1.58	2.18	1.35	0.66	0.11	0.035	53	81	520	1.7	0.9	20	400	66	25	43	16	94	16	8	18	2.5	330	220	26	3	72	100
c-13	Kypchakly XIX	59.92	14.4	8.72	2.61	2.64	0.71	1.21	1.64	2.19	0.05	0.03	51	68	430	1.8	0.8	15	440	59	15	45	13	56	13	9	16	2.7	320	250	19	2.3	73	200
c-14	Dzhuketay XIII	75.19	13.44	1.37	4.27	1.59	1.23	1.75	0.78	0.18	0.053	0.03	57	24	235	1.7	0.9	13	96	50	12	39	9	54	17	25	7	2.7	295	101	15	3.7	45	135
B/n	Raw sampling places	56.19	20.69	2.42	14.2	3.23	1.19	1.02	0.65	0.12	0.054	0.02	50	31	445	1.6	0.9	12	101	21	9	35	8	27	14	18	9	2.9	150	140	22	3.8	34	270
s-1	Bazar Matuk	71.37	19.43	2.75	1.15	1.78	1.12	1.49	0.65	0.11	0.051	0.03	82	29	315	1.8	0.8	14	110	34	11	37	8	36	10	16	10	3.6	91	98	27	3.2	52	200
s-2	Big Tarhan	81.49	9.26	2.15	1.74	1.17	1.18	2.12	0.5	0.23	0.04	0.03	63	22	135	1.6	0.9	18	160	47	12	37	10	69	14	24	10	2.2	170	113	32	3	25	160
s-3	Kurkachi	66.19	22.71	3.17	1.19	2.98	1.37	1.06	0.87	0.11	0.045	0.03	22	37	395	1.7	0.9	15	160	37	14	36	12	36	13	9	15	2.5	117	200	27	3.9	27	375
s-4	Old Maina	74.75	15.03	2.22	2.97	1.44	0.93	1.69	0.86	0.15	0.043	0.04	34	79	210	1.8	1	16	205	63	16	45	14	70	19	27	10	2.5	225	120	32	4.1	49	195
s-5	Old Nohant	75.97	15.04	3.29	1.11	0.89	0.78	1.76	0.63	0.16	0.054	0.07	32	22	216	1.5	1.1	20	210	70	15	57	18	82	18	22	13	2.7	205	135	40	3.6	44	255
s-6	Biljar	70.71	15.79	4.07	2.83	2.08	0.91	1.85	0.92	0.14	0.063	0.04	65	24	245	1.9	0.9	23	225	69	18	62	14	88	15	25	20	3	200	200	45	4	58	175
s-7	Kojaveka right coast	62.36	23.63	4.83	1.62	3.95	0.88	1.09	0.89	0.099	0.057	0.08	41	22	275	2	0.9	17	240	43	14	32	9	131	13	17	2.6	99	195	24	3.6	47	150	
s-8	Chistopol	78.11	13.15	3.58	0.74	0.85	0.83	1.04	0.76	0.15	0.083	0.06	62	26	120	1.6	1	20	285	64	16	55	15	85	18	30	11	2.9	195	141	34	3.2	48	205
s-9	Tenushy	71.16	15.69	5.91	1.08	1.22	1.18	2.06	0.89	0.14	0.076	0.02	40	20	280	1.7	0.9	23	330	54	21	39	15	120	17	18	2.3	210	215	42	4	52	320	
s-10	Kojaveka right coast	71.16	15.69	5.91	1.08	1.22	1.18	2.06	0.89	0.14	0.076	0.02	40	20	280	1.7	0.9	23	330	54	21	39	15	120	17	18	2.3	210	215	42	4	52	320	
s-11	Voklin	62.36	23.63	4.83	1.62	3.95	0.88	1.09	0.89	0.099	0.057	0.08	41	22	275	2	0.9	17	240	43	14	32	9	131	13	17	2.6	99	195	24	3.6	47	150	
s-12	Kojaveka right coast	78.11	13.15	3.58	0.74	0.85	0.83	1.04	0.76	0.15	0.083	0.06	62	26	120	1.6	1	20	285	64	16	55	15	85	18	30	11	2.9	195	141	34	3.2	48	205
s-13	Chistopol	71.16	15.69	5.91	1.08	1.22	1.18	2.06	0.89	0.14	0.076	0.02	40	20	280	1.7	0.9	23	330	54	21	39	15	120	17	18	2.3	210	215	42	4	52	320	
s-14	Tenushy	62.36	23.63	4.83	1.62	3.95	0.88	1.09	0.89	0.099	0.057	0.08	41	22	275	2	0.9	17	240	43	14	32	9	131	13	17	2.6	99	195	24	3.6	47	150	
s-15	Kojaveka right coast	78.11	13.15	3.58	0.74	0.85	0.83	1.04	0.76	0.15	0.083	0.06	62	26	120	1.6	1	20	285	64	16	55	15	85	18	30	11	2.9	195	141	34	3.2	48	205
s-16	Chistopol	71.16	15.69	5.91	1.08	1.22	1.18	2.06	0.89	0.14	0.076	0.02	40	20	280	1.7	0.9	23	330	54	21	39	15	120	17	18	2.3	210	215	42	4	52	320	
s-17	Tenushy	62.36	23.63	4.83	1.62	3.95	0.88	1.09	0.89	0.099	0.057	0.08	41	22	275	2	0.9	17	240	43	14	32	9	131	13	17	2.6	99	195	24	3.6	47	150	
s-18	Kojaveka right coast	78.11	13.15	3.58	0.74	0.85	0.83	1.04	0.76	0.15	0.083	0.06	62	26	120	1.6	1	20	285	64	16	55	15	85	18	30	11	2.9	195	141	34	3.2	48	205
s-19	Chistopol	71.16	15.69	5.91	1.08	1.22	1.18	2.06	0.89	0.14	0.076	0.02	40	20	280	1.7	0.9	23	330	54	21	39	15	120	17	18	2.3	210	215	42	4	52	320	
s-20	Tenushy	62.36	23.63	4.83	1.62	3.95	0.88	1.09	0.89	0.099	0.057	0.08	41	22	275	2	0.9	17	240	43	14	32	9	131	13	17	2.6	99	195	24	3.6	47	150	
s-21	Kojaveka right coast	78.11	13.15	3.58	0.74	0.85	0.83	1.04	0.76	0.15	0.083	0.06	62	26	120	1.6	1	20	285	64	16	55	15	85	18	30	11	2.9	195	141	34	3.2	48	205
s-22	Chistopol	71.16	15.69	5.91	1.08	1.22	1.18	2.06	0.89	0.14	0.076	0.02	40	20	280	1.7	0.9	23	330	54	21	39	15	120	17	18	2.3	210	215	42	4	52	320	
s-23	Tenushy	62.36	23.63	4.83	1.62	3.95	0.88	1.09	0.89	0.099	0.057	0.08	41	22	275	2	0.9	17	240	43	14	32	9	131	13	17	2.6	99	195	24	3.6	47	150	
s-24	Kojaveka right coast	78.11	13.15	3.58	0.74	0.85	0.83	1.04	0.76	0.15	0.083	0.06	62	26	120	1.6	1	20	285	64	16	55	15	85	18	30	11	2.9	195	141	34	3.2	48	205
s-25	Chistopol	71.16	15.69	5.91	1.08	1.22	1.18	2.06	0.89	0.14	0.076	0.02	40	20	280	1.7	0.9	23	330	54	21	39	15	120	17	18	2.3	210	215	42	4	52	320	
s-26	Tenushy	62.36	23.63	4.83	1.62	3.95	0.88	1.09	0.89	0.099	0.057	0.08	41	22	275	2	0.9	17	240	43	14	32	9	131	13	17	2.6	99	195	24	3.6	47	150	
s-27	Kojaveka right coast	78.11	13.15	3.58	0.74	0.85	0.83	1.04	0.76	0.15	0.083	0.06	62	26	120	1.6	1	20	285	64	16	55	15	85	18	30	11	2.9	195	141	34	3.2	48	205
s-28	Chistopol	71.16	15.6

Рис. 6. Сравнение диаграмм: $c(n)$ – керамические образцы, $r(n)$ – образцы глинистого сырья; n – номер в таблице 1 а и б.

Fig. 6. Comparing diagrams:

$c(n)$ – ceramic samples, $r(n)$ – raw clay; n – number in table 1 a and b.

и большой концентрации Cr и V . Все сфероконысы находятся в этой группе.

Группа 8 – отличается высокой концентрацией Cr .

Группа 9 – отличается высокой концентрацией Cr и V .

По аналитическим данным невозможно назвать первые две группы однородными по распределению некоторых элементов – наблюдается слишком большое расхождение макро- и микроэлементного составов. Вероятно, это – импортная керамика. В группах 3–9 наблюдаются некоторые особенности химического состава, но структура керамики в каждой из этих групп отличается однородностью.

Методом IDTA были изучены 30 образцов болгарской керамики. Результаты IDTA показывают широкий диапазон аналитических данных, явно отразившийся в разности поведения кривой IDTA для различных керамических образцов. Полученные результаты анализа демонстрируют трудности восприятия и осмысления всей информации в целом. Примеры кривых разных фрагментов керамики представлены на рисунке 3. В обсуждении представлены результаты сравнения IDTA и ESA.

Только 9 фрагментов керамического импорта были проанализированы хроматографией (рис. 5). Это фрагменты амфор и других тарных

Таблица 2

Данные геохимии районов Республики Татарстан

region	Cu	Zn	Ni	Cr	V
Agruz	29	63	57	98	84
Aznakaevo	46	70	95	132	105
Aksubaev	28	69	52	88	86
Aktanush	39	68	75	115	92
Alekseevo	27	58	46	81	77
Alkeev	18	49	33	66	62
Almetjevsk	44	73	75	115	102
Apastovo	26	69	47	84	86
Arsk	22	60	46	95	87
Atnja	18	54	40	82	76
Bavlu	34	58	67	108	92
Baltasy	31	60	58	97	96
Bugulma	34	62	76	124	96
Buinsk	25	64	42	79	85
Verchny Uslon	35	61	58	94	80
Big Mauntain	14	45	31	64	60
Droijanoje	23	71	40	82	91
Elabuga	27	61	54	123	85
Zainsk	36	65	70	116	102
Zelenodolsk	16	46	32	65	63
Kaibicu	25	59	46	89	89
Kama Mouth	29	55	52	92	87
Kukmor	34	63	65	106	102
Laishevo	14	39	27	60	54
Leninjorsk	43	70	80	119	107
Mamadush	38	70	73	116	103
Mendeleevsk	29	59	59	134	87
Menzelinsk	40	60	65	112	94
Muslumovo	36	53	71	117	95
Nignekamsk	32	53	54	106	85
Novosheshminsk	36	61	59	112	98
Oktiabrsk	26	59	51	99	88
Pestrectu	25	61	46	85	79
Rub.Sloboda	27	59	55	96	89
Sabu	33	56	54	105	96
Sarmanovo	39	65	88	117	112
Spassk	18	44	36	75	68
Tetiushu	28	56	87	141	96
Tukaev	38	53	77	134	105
Tuliachy	22	50	48	91	89
Cheremshan	38	62	67	110	105
Chistopol	32	55	58	105	99
Iutasinsc	46	61	93	136	108

сосудов. Все вычисленные хроматографическим образом индикаторы говорят о том, что органическое вещество (OS) изученных образцов имеет морское происхождение. Все изученные образцы содержат singenetic OS, то есть органическую составляющую глины, из которой сделан сосуд. В то же время в одном фрагменте две примеси OS наблюдаются вместе с органической составляющей глины. Вероятно, глина, из которой сделан сосуд, закрыла органические материалы от продуктов, транспортируемых в нем. В результатах анализа одного фрагмента амфоры наблюдаются дополнительные пики S30 в области алканов, которые могут однозначно говорить о присутствии инородного органического вещества класса OS. Возможно, в этом сосуде перевозилось оливковое масло, так как С30-олеанан является реликтовым углеводородом для оливкового масла.

Глинистое сырье. По результатам исследования ОМР все пробы глин разделились на пять групп. В сырье первой группы содержится большое количество обломочного материала – 30%, который состоит из алевритовой и песчаной фракций. По минеральному составу обломочный материал представлен на 65% кварцем, на 20% фрагментами горных пород, на 10% зернами полевых шпатов, на 5% фрагментами глиняных комковатых агрегатов. Глинистая основа составлена каолинитом, смектитом, хлоритом и гидрослюдами. Образцы второй группы содержат 90% глинистой основы и 10% зерен кварца и полевых шпатов. Сырье третьей группы содержит 65–80% глинистой составляющей (каолинит, смектит, хлорит и гидрослюда) и 20–35% обломочной компоненты,

сложенной алевритовой и песчаной фракциями. По минеральному составу обломочный материал на 80% представлен кварцем, на 10% обломками кремнистых пород, на 5% полевыми шпатами, на 5% глинистыми комковатыми агрегатами. Для следующей группы характерно 60–75% глинистых минералов и 25–40% обломочного материала: 85% кварц, 5% мусковит, 5% микроклин и плагиоклаз, 5% глинистые комковатые агрегаты. В пятую группу вошли образцы, содержащие 80% глинистых минералов и 20% обломочного материала: 80% кварц, 10% микроклин и плагиоклаз, 5% мусковит, 5% глинистые комковатые агрегаты (рис. 2: b).

Метод XRD показал достаточно однородный фазовый состав образцов. Согласно данным XRD их можно разделить на четыре группы. Фазовый состав групп образцов представляет собой следующие наборы минералов. Группа 1 – глинистые минералы, кварц, полевые шпаты. В следующих группах было выделено по 2–3 подгруппы. Группа 2: 1 – глинистые минералы, кварц, полевые шпаты, кальцит; 2 – глинистые минералы, кварц, полевые шпаты, кальцит, доломит. Группа 3: 1 – глинистые минералы, кварц, полевые шпаты, кальцит, доломит, цеолит; 2 – глинистые минералы, кварц, полевые шпаты, кальцит, цеолит. Группа 4: 1 – глинистые минералы, кварц, полевые шпаты, минералы группы амфибола; 2 – глинистые минералы, кварц, полевые шпаты, кальцит, доломит, минералы группы амфибола; 3 – глинистые минералы, кварц, полевые шпаты, кальцит, минералы группы амфибола. Состав глинистых минералов в выделенных группах следующий: группа 1: 1 – каолинит,

сметтит, гидрослюда, 2 – каолинит, смектит, хлорит, гидрослюда; группа 2 – каолинит, смектит, хлорит, гидрослюда; группа 3 – каолинит, смектит, хлорит, гидрослюда; группа 4 – каолинит, смектит, хлорит, гидрослюда.

Для образцов всех групп, кроме первой, характерен такой состав глинистых минералов: каолинит, смектит, хлорит, гидрослюда. Сырье первой группы имеет отличный состав: кварц, полевые шпаты и глинистые минералы, представленные каолинитом, смектитом, гидрослюдой иногда хлоритом. Во второй группе отмечены образцы с кальцитом и доломитом в составе фазы. Третья группа отличается присутствием в минеральном составе цеолита, последняя – присутствием минералов группы амфибола.

Метод ESA продемонстрировал изменения химического состава по макро- и микроэлементам. Результаты распределения состава некоторых керамических и сырьевых образцов даны в таблице 1: а, б. В некоторых образцах есть высокие и низкие концентрации CaO , Al_2O_3 , подобные керамическим образцам. Образцы с концентрацией Cr , Ni , V , отличающейся в несколько раз, являются самыми интересными.

Измерения DTMA не привели к видимым результатам, потому что магнитный уровень керамических образцов больше, чем магнитные особенности образцов сырья. По этой причине невозможны компетентные интерпретации и идентификации.

Обсуждение. Для решения проблемы исследования был проведен сопоставительный анализ, в результате которого были сравнены аналитические результаты изучения образцов сырья и керамики. Для всех числовых

данных была выполнена стандартная статистическая обработка, применяемая для обработки больших объемов аналитических данных. С этой целью все данные XRD и OMP были переведены в числовые эквиваленты. К сожалению, эта процедура не показала хороших результатов. Суммарно было получено слишком большое количество групп. Кроме того, данные DTMA и IDTA не могут быть подвергнуты статистической обработке. Результаты этих исследований полностью или частично графические. В результате соотношение данных по керамике и по глине оказалось невозможным. В итоге была выполнена корреляция данных «ручным» методом, которая позволила сделать интересные интерпретации и заключения.

Результатом исследований керамического материала было разделение его на группы по набору характеристик. Сравнение распределения керамики и глиняных образцов на группы показало, что данное распределение имеет большое количество совпадений по результатам ESA и OMP. И эти группы хорошо коррелируют с классификацией по морфологическим характеристикам. Преимущество ESA – более подробное подразделение. Визуальное изучение кривых IDTA отдельных групп показало идентичное распределение. У образцов с одинаковым распределением в группы присутствуют сходные изменения кривой объема выделения паров углекислого газа и воды.

Несмотря на то что распределение на группы согласно DTMA не совпадает ни с одной группировкой, некоторые интересные наблюдения были получены. Интерпретация термоманитных исследований данных кера-

мических фрагментов из раскопок древнего Болгара позволяет выделить, по крайней мере, три источника сырья для керамического производства. Кроме того, эти исследования позволили говорить о некоторых условиях утилизации керамических предметов. Группа керамики «джукетау» имела особую технологию производства. Образцы керамики этой группы имеют в своей структуре зерна хорошо кристаллизованного железа как естественную примесь. Этот метод дает также определенную информацию о температуре обжига и повторного нагревания. Согласно данным DTMA есть керамические черепки с низкой температурой обжига – меньше, чем 400°C.

Данные XRD хорошо скоординированы с другими аналитическими результатами. Наличие силикатов в составе керамики свидетельствует об определенной температуре обжига – не больше, чем 850°C. Таким же принципом обусловлено наличие карбонатов. Для керамики групп VII, XVI и XVIII присутствие кальцита характерно. В некоторых случаях для производства керамических сосудов в глиняную массу добавлялись дробленая раковина речных моллюсков. Только в одном образце группы «джукетау» также присутствует кальцит.

После того как интерпретация аналитических данных была выполнена, рассматривались особенности изученного материала и возможности методов, которые использовались в исследовании. Применение для анализа керамики метода XRD ограничено, потому что часть фаз минеральных веществ превращается во время нагревания в аморфную фазу. К сожалению, эта фаза не дает рентгеногра-

фической информации. О сложности исследований фазового состава глины уже было сказано выше. Другой проблемой изучения болгарской керамики и глин является очень однородная минеральная структура. Данная территория имеет единые геологические процессы формирования осадочных глинистых отложений; отложения сформированы в результате различных русловых процессов р.Волги и ее притоков. Результаты OMP и XRD полностью отражают это.

В этом отношении результаты спектрального анализа выглядят наиболее интересными. С помощью данных ESA представляется возможным выявить различный химический состав образцов глин, сопоставимый с составом керамики. Самые большие отклонения наблюдаются относительно содержания кальция – от 0,83 до 17,85% и алюминия – от 9,26 до 30,85%. Максимальное возможное содержание полевых шпатов ($K(На) 2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$) в изученных глинах 30%, которое является индикатором для хорошего керамического сырья. Все полученные результаты коррелируют с фазовым составом сырья.

При исследовании химического состава необходимо учитывать тот факт, что керамическое тесто может состоять не только из природной глины, но и включать различные искусственно введенные добавки. Эти примеси могут быть как минеральными, так и органическими. Все это усложняет задачу исследователей (Ноевск, 2009). «Разбавление» глинистого сырья компонентами кальция значительно изменяет распределение основных элементов и также может изменить картину химической микроструктуры. Примером могут служить

фрагменты керамических сосудов, сделанные с добавлением дробленой раковины речных моллюсков (номера А/п с-5 и А/п с-6 в таблице 1). Несмотря на то что оба продукта принадлежат к одной группе керамики прикамских истоков, один из них произведен в той местности, где в составе воды фиксируется высокое содержание стронция и бария. Известно, что в Татарстане есть водоносные слои, которые характеризуются повышенным содержанием этих двух элементов (Гидрогеология СССР, 1970).

Но проводимые исследования показали, что есть соответствие между элементным составом керамики и глинистым сырьем. Сопоставление данных таблицы 1 и диаграмм на рисунке 6 показывают, что совпадение составов наблюдается для всех химических элементов. Концентрации элементов на диаграммах даны в относительных единицах. Для сравнения размеров отклонений представлена диаграмма составов образцов керамики различных групп (рис. 6: g). Это свидетельствует о том, что локализация, согласно аналитическим данным большей части керамики, соответствует культурно-археологическим характеристикам образцов. Геохимические данные микроэлементного состава в районах Республики Татарстан представлены в таблице 2. Эти значения координируются с результатами данной работы.

Выводы. Проведенные междисциплинарные исследования дали много аналитической информации о неполивной керамике Волжской Болгарии. Интерпретации аналитических данных по изучению керамики и глиняного сырья позволили получить много интересных наблюдений. Химический состав фрагментов ке-

рамики и образцов глины имеет существенные различия. Глиняная посуда болгар отличается и по технике изготовления, и по исходному сырью. Обозначены некоторые группы, имеющие характерный химический элемент и фазовый состав. Результаты изучения керамики и глинистого сырья методами IDTA, OMP, ESA позволили сделать групповой анализ, но данные ESA оказались более информативными.

Сводные данные оптической микроскопии и петрографии (OMP), рентгенофазового анализа и дифференциального термического анализа (DTA) позволяют получить информацию о технологии изготовления керамических сосудов. Интерпретация данных DTMA дает дополнительную информацию об условиях утилизации глиняной посуды (повторенное нагревание).

Эмиссионный спектральный анализ (ЕКА) может быть использован для определения источников и материалов для производства керамики. Сравнение химического состава керамических фрагментов и глин позволило выявить некоторые источники глинистого сырья. Важную роль в изучении источника играет элементный состав, который соответствует локальной геохимической картине района. Это особенно важно в условиях проведения исследований на территории Среднего Поволжья, имеющего схожий состав глинистых отложений. Однако в интерпретации химических данных результаты исследований петрографии должны приниматься во внимание для получения информации о примесях, добавляемых в керамическое тесто. При сопоставлении химического состава керамических образ-

цов необходимо учитывать еще один фактор – экологический. Химический состав основных пород мог измениться в результате деятельности человека.

Вполне возможно использовать хроматографические исследования для определения микровключений органических материалов, сохранившихся в стенках глиняной посуды. Анализ СГ дорогостоящий, но в то же время этот метод позволяет получить очень интересную информацию.

К сожалению, пока нет достаточного количества данных об органической химии, полученной при исследовании археологических предметов. Авторы надеются, что со временем в области археологических исследований сформируется база данных по органическим включениям в керамических артефактах. В результате станет возможным определить место производства оливкового масла или вина, которые поступали в Среднее Поволжье.

Авторы выражают благодарность всем исполнителям анализов, а также исследователям Болгарского городища в 2011 и 2012 гг., предоставивших свои материалы для проведения исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Васильева И.Н. Гончарство Волжской Болгарии в X–XIV вв. Екатеринбург: Наука, 1993. 195 с.
2. Васильева И.Н. О технологии производства неполивной керамики Болгарского городища // Город Болгар: Очерки ремесленной деятельности / Отв. ред. Г.А. Федоров-Давыдов. М.: Наука, 1988. С. 103–148.
3. Гидрогеология СССР. Поволжье и Прикамье. Т. XIII. М.: Недра, 1970. 800 с.
4. Хлебникова Т.А. Керамика памятников Волжской Болгарии. К вопросу об этнокультурном составе населения. М.: Наука, 1984. 241 с.
5. Хлебникова Т.А. Неполивная керамика // Великий Болгар / Отв. ред. В.С. Баранов, Р.М. Валеев, Р.Р. Салихов, М.Д. Полубояринова, Р.Ф. Шарифуллин. М., Казань: Феория, 2013. С. 142–159.
6. Хлебникова Т.А. Неполивная керамика Болгара // Город Болгар: Очерки ремесленной деятельности / Отв. ред. Г.А. Федоров-Давыдов. М.: Наука, 1988. С. 8–102.
7. Ammerman A.J., Liopolus I., Bondioni F., Filippi D., Hilditch J., Manfredini A., Pennisi L., Winter N.A. (2008). The clay beads in the Velabrum and the earliest tiels in Rome. *Journal of Roman Archaeology*, 21, 7–30.
8. Arnold D. *Ceramic Theory and Cultural Process*. Cambridge University Press Cambridge. 1985.
9. Costa M.L., Kern D.C., Pinto A.H.E., Souza J.R. (2004). The ceramic artifacts in archaeological black earth (terra preta). from Amazon region, Brazil: *Mineralogy. Acta Amazonica*, 34(2), 165–178. scielo.br/pdf/aa/v34n2/v34n2a03.pdf
10. De Francesco A.M., Graciano T., Andaloro E., La Marca A., Colelli C., Crisci G. M., Barrese E., Bocci M. (2011). Archaeometric characterization of ampharae and bracks of Imperial Age found in a roman villa near the Luzzi town (Cosenza, Calabria, Italy). *Periodico di Mineralogia*, 80, n. 2, pp. 217–230.
11. Fernandez-Ruiz R., Garcia-Heras M. (2007). Study of archaeological ceramics by total-reflection X-ray fluorescence spectrometry: Semi-quantitative approach. *Spectrochimica Acta Part B*, 62, 1123–1129.
12. Gliozzo E., Memmi Turbanti I (2004). Black gloss pottery: production sites and technology in nothern Etruria, part I: provenance studies. *Archaeometry*, 46, 201–225.
13. Griffiths D. (1999). The role of interdisciplinary science in the study of ancient pottery. *Interdisciplinary science reviews*, 24, 4, 289–300.

14. Hall M., Minaev S. (2002). Cyemical Analyses of Xiong-nu Pottery: A Preliminary Study of Exchange and Trade on the Inner Asian Stepps. *Journal of Archaeological Science*, 29, 135–144.
15. Hoeck V., Ionescu C., Ghergari L., Precup C. (2009). Towards mineralogical and geochemical reference group for some Bronze Age ceramics from Transylvania (Romania). *Studia UBB, Geologia*, 54 (2), 41–51.
16. Ionescu C., Hoeck V., Ghergari L. (2011). Electron microprobe analysis of ancient ceramics: A case study from Romania. *Applied clay science*, 53, 466–475.
17. Kreiter A., Bajnoczi B., Sipos P., Szacmany G., Toth M. (2007). Archaeometric Examination of Early and Middle Bronze Ceramics from Szazhalombatta-Foldvar, Hungary. *Archaeometria Muhly*, 2, 33–48. ace.hu/am/2007_2/AM-2007-02-KA.pdf
18. Scarpelli R., De Francesco A.M., Perri F., Osanns M., Colangelo L., Miriello D., La Russa M.F., Barca D., Crisci M. (2010). Archaeometric study of sub-geometric pottery found in Potenza. *Period.Mineral, Special Issue*, 81–94. sgi2012.unical.it/data/docs/ts_pdf/21_TS3.3.pdf
19. Wever I., Meyers G.E., Mertzman S.A., Sternberg R., Didaleusky, J. (2012). Geochemical evidence for integrated ceramic and roof tile industries at the Etruscan site of Poggio Colla, Italy. *Mediterranean Archaeology and Archaeometry*, 13, 1, 31–43..

Информация об авторах:

Бахматова Вера Николаевна, научный сотрудник, Институт археологии им. А.Х. Халикова АН РТ (г. Казань, Россия); lyna-87@yandex.ru

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

Ситдилов Айрат Габитович, чл.-корр АН РТ, доктор исторических наук, директор, Институт археологии им. А.Х. Халикова АН РТ, зав. кафедрой, Казанский (Приволжский) федеральный университет (г. Казань, Россия); sitdikov_a@mail.ru

RESEARCH IN CERAMICS AND SOURCES OF RAW CLAY MATERIAL USED IN CERAMIC PRODUCTION IN THE MIDDLE VOLGA REGION 13TH – 14TH CC.

V.N. Bakhmatova, R.Kh. Khramchenkova, A.G. Sitdikov

The article presents the results of an interdisciplinary study of fragments of ceramic dish-ware, as well as the samples of contemplated raw material. The analytical study covered over a hundred fragments of pottery corresponding to different groups of ceramics discovered at excavations in the territory of Bolgar, the capital of Volga Bulgaria in 13th – 14th centuries. The studies were conducted with the use of the following methods: optical microscopy and petrography (OMP), differential thermomagnetic analysis (DTMA), X-ray diffraction analysis (XRD), spectral emission analysis (ESA) and integrated differential thermal analysis (IDTA). In addition, nine samples of ceramic imports were subjected to chromatographic analysis (CG). A total of 92 samples of clay were collected in the area of urban settlements of Volga Bulgaria in order to identify the sources of raw ceramic materials, which were investigated using all the aforesaid methods with the exception of IDTA and chromatography. The authors conclude that the OMP, ESA and IDTA methods demonstrated an identical distribution of ceramics within the groups, but the first two were recognized as the most informative

The study was fulfilled within the framework of a grant by President of the Russian Federation for governmental support of leading Russian scientific institutions No. NSh-7170.2106.6. “Urbanization and Urban Development Processes in the Volga Region (10th – 16th centuries)”.

and efficient methods. In general, the most informative method in terms of the determination of the origin of raw clay materials is ESA.

Keywords: archaeology, physicochemical analysis, Middle Ages, Volga Bulgaria, Ulus of Jochi, ceramics, raw material sources.

REFERENCES

1. Vasil'eva, I. N. 1993. *Goncharstvo Volzhskoi Bolgarii v X–XIV vv. (Pottery of Volga Bulgaria in 10th–14th Centuries)*. Yekaterinburg: "Nauka" Publ. (in Russian).
2. Vasil'eva, I. N. 1988. In Fyodorov-Davydov, G. A. (ed.). *Gorod Bolgar. Ocherki remeslennoi deiatel'nosti (Town of Bolgar. Essays on Handicrafts)*. Moscow: "Nauka" Publ., 103–148 (in Russian).
3. 1970. *Gidrogeologiya SSSR. Povolzh'e i Prikam'e (Hydrogeology of the USSR. The Volga and Kama Regions)* 13. Moscow: "Nedra" Publ. (in Russian).
4. Khlebnikova, T. A. 1984. *Keramika pamiatnikov Volzhskoi Bolgarii: (K voprosu ob etnokul'turnom sostave naseleniia) (Ceramic Ware of the Volga Bulgaria Sites. On the Issue of Ethnic and Cultural Composition of the Population)*. Moscow: "Nauka" Publ. (in Russian).
5. Khlebnikova, T. A. 2013. In Baranov, V. S., Valeev R. M., Salikhov R. R., Poluboiarinova M. D., Sharifullin R. F. (eds.). *Velikii Bolgar (Great Bolgar)*. Moscow; Kazan: "Feoriia" Publ., 142–159 (in Russian).
6. Khlebnikova, T. A. 1988. In Fyodorov-Davydov, G. A. (ed.). *Gorod Bolgar. Ocherki remeslennoi deiatel'nosti (Town of Bolgar. Essays on Handicrafts)*. Moscow: "Nauka" Publ., 8–102 (in Russian).
7. Ammerman, A. J., Liopolus, I., Bondioni, F., Filippi, D., Hilditch, J., Manfredini, A., Pennisi, L., Winter, N. A. 2008. *Journal of Roman Archaeology*, 21, 7–30.
8. Arnold, D. 1985. *Ceramic Theory and Cultural Process*. Cambridge University Press Cambridge.
9. Costa, M. L., Kern, D. C., Pinto, A. H. E., Souza, J. R. 2004. *Acta Amazonica*, 34(2), 165–178. scielo.br/pdf/aa/v34n2/v34n2a03.pdf
10. De Francesco, A. M., Graciano, T., Andaloro, E., La Marca, A., Colelli, C., Crisci, G. M., Barrese, E., Bocci, M. 2011. *Archaeometric characterization of ampharae and bracks of Imperial Age found in a roman villa near the Luzzi town (Cosenza, Calabria, Italy)*. *Periodico di Mineralogia*, 80, no. 2, 217–230.
11. Fernandez-Ruiz, R., Garcia-Heras, M. 2007. *Study of archaeological ceramics by total-reflection X-ray fluorescence spectrometry: Semi-quantitative approach*. *Spectrochimica Acta Part B*, 62, 1123–1129.
12. Gliozzo, E., Memmi Turbanti, I. 2004. *Black gloss pottery: production sites and thechnology in nothern Etrutia, part I: provenance studies*. *Archaeometry*, 46, 201–225.
13. Griffiths, D. 1999. *The role of interdisciplinary science in the study of ancient pottery*. *Interdisciplinary science reviews*, 24, 4, 289–300.
14. Hall, M., Minaev, S. 2002. *Journal of Archaeological Science*, 29, 135–144.
15. Hoeck, V., Ionescu, C., Ghergari, L., Precup, C. 2009. *Towards mineralogical and geochemical reference group for some Bronze Age ceramics from Transylvania (Romania)*. *Studia UBB, Geologia*, 54 (2), 41–51.
16. Ionescu, C., Hoeck, V., Ghergari, L. 2011. *Electron microprobe analysis of ancient ceramics: A case study from Romania*. *Applied clay science*, 53, 466–475.
17. Kreiter, A., Bajnoczi, B., Sipos, P., Szacmany, G., Toth, M. 2007. *Archaeometric Examination of Early and Middle Bronze Ceramics from Szazhalombatta-Foldvar, Hungary*. *Archaeometria Muhly*, 2, 33–48. ace.hu/am/2007_2/AM-2007-02-KA.pdf
18. Scarpelli, R., De Francesco, A.M., Perri, F., Osanns, M., Colangelo, L., Miriello, D., La Russa, M.F., Barca, D., Crisci, M. 2010. In *Archaeometric study of sub-geometric pottery found in Potenza*. *Period. Mineral, Special Issue*, 81–94. sgi2012.unical.it/data/docs/ts_pdf/21_TS3.3.pdf

19. Wever, I., Meyers, G. E., Mertzman, S. A., Sternberg, R., Didaleusky, J. 2012. In *Mediterranean Archaeology and Archaeometry*, 13(1), 31–43.

About the Authors:

Bakhmatova Vera N. Institute of Archaeology named after A. Kh. Khalikov, Tatarstan Academy of Sciences. Butlerov Str., 30, Kazan, 420012, the Republic of Tatarstan, Russian Federation; lyna-87@yandex.ru

Khramchenkova 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

Sitdikov Airat G. TAS Corresponding Member. Doctor of Historical Sciences. Institute of Archaeology named after A. Kh. Khalikov, Tatarstan Academy of Sciences. Butlerov Str., 30, Kazan, 420012, the Republic of Tatarstan, Russian Federation; Head of department, Kazan (Volga Region) Federal University. Kremlyovskaya St., 18, Kazan, 420000, the Republic of Tatarstan, Russian Federation; sitdikov_a@mail.ru

Статья поступила в номер 26.07.2017 г.