

УДК 902/904 (902.2=902.3)

<https://doi.org/10.24852/2587-6112.2025.2.192.201>

ЕСТЕСТВЕННО-НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЖЕЛЕЗНЫХ КРИЦ С НИКОЛЬСКОГО СЕЛИЩА

© 2025 г. В.А. Винничек, К.М. Винничек, В.Н. Селиванов, Н.В. Волкова

В данной статье представлены естественно-научные исследования, направленные на изучение элементного состава кричного железа и привлечения внимания к проблеме локализации ремесленных центров их производства и сырьевых источников, в частности, результаты анализов трёх железных криц с территории верхнесурского Никольского селища методами атомно-эмиссионной спектрометрии, лазерного эмиссионного анализа, определения содержания фосфора фотометрическим методом. Обращает на себя внимание, что проанализированные крицы были найдены на площадке средневекового поселения, на которой ранее были обнаружены многочисленные свидетельства железоплавильного производства – скопления железных шлаков, обугленные фрагменты костей домашних животных, кусочки мела. Эта часть Никольского селища датируется материалами временем Золотой Орды. Необходимо отметить, что данная работа является продолжением подобных исследований по изучению химического состава болотной железной руды, а также шлаков и криц с поселений второй половины XIII – XIV в., расположенных в верховьях Суры. Естественно-научные исследования показали, что в составе криц кроме железа имеются такие элементы как молибден, никель и ванадий. Такие же примеси отмечены в ранее обнаруженной на территории Никольского селища крице и в новгородских железных изделиях XII – XV вв. В Верхнее Посурье железные крицы, по-видимому, поступали из ремесленных центров, где было развито их серийное производство и имела достаточно серьёзная сырьевая база. В настоящее время установить локализацию такого региона не представляется возможным из-за отсутствия данных о подобных исследованиях железных криц и изделий с других средневековых памятников.

Ключевые слова: Верхнее Посурье, Никольское селище, средневековье, Золотая Орда, археология, кричное железо, элементный состав.

NATURAL-SCIENTIFIC RESEARCH OF IRON BLOOMS FROM NIKOLSKOYE SETTLEMENT

V.A. Vinnichек, K.M. Vinnichек, V.N. Selivanov, N.V. Volkova

This work is a continuation of natural science research aimed at studying the elemental composition of iron blooms and drawing attention to the issue of locating craft centers of their production and sources of raw materials. The article presents the results of analyses of three iron blooms from the Nikolskoye settlement, where numerous pieces of evidence of iron smelting have previously been found—iron slag, charred fragments of domestic animal bones, and pieces of chalk. Natural-scientific studies have shown that, in addition to iron, the new finds contain elements such as molybdenum, nickel, and vanadium. The same impurities were noted in iron blooms previously discovered at the Nikolskoye settlement, as well as in Novgorod iron products of the XII to XV centuries. The iron blooms apparently reached the Upper Sura region from craft centers where mass production was developed and where there was a substantial raw material base. Currently, it is not possible to determine the exact location of such a region due to the lack of data from studies of iron products from the archaeological sites of Volga Bulgaria and the Golden Horde.

Keywords: Upper Sura region, Nikolskoye settlement, Middle Ages, Golden Horde, archaeology, iron bloom, elemental composition.

В 2024 году на распаханной площадке Никольского селища, расположенного к северо-западу от одноимённого села в Кузнецком районе Пензенской области (рис. 1), обнаружены три крицы, которые лежали друг от друга в непосредственной близости. Судя по материалам (медной монете, фрагменту

пластинчатого браслета и фрагментам чугунных котлов), эта часть селища была обжита в золотоордынское время (Винничек, Винничек, 2024, с. 60).

Следует отметить, что сырьевой базой для выплавки чёрного металла в XI–XIV вв. могла служить местная железная болотная руда, два

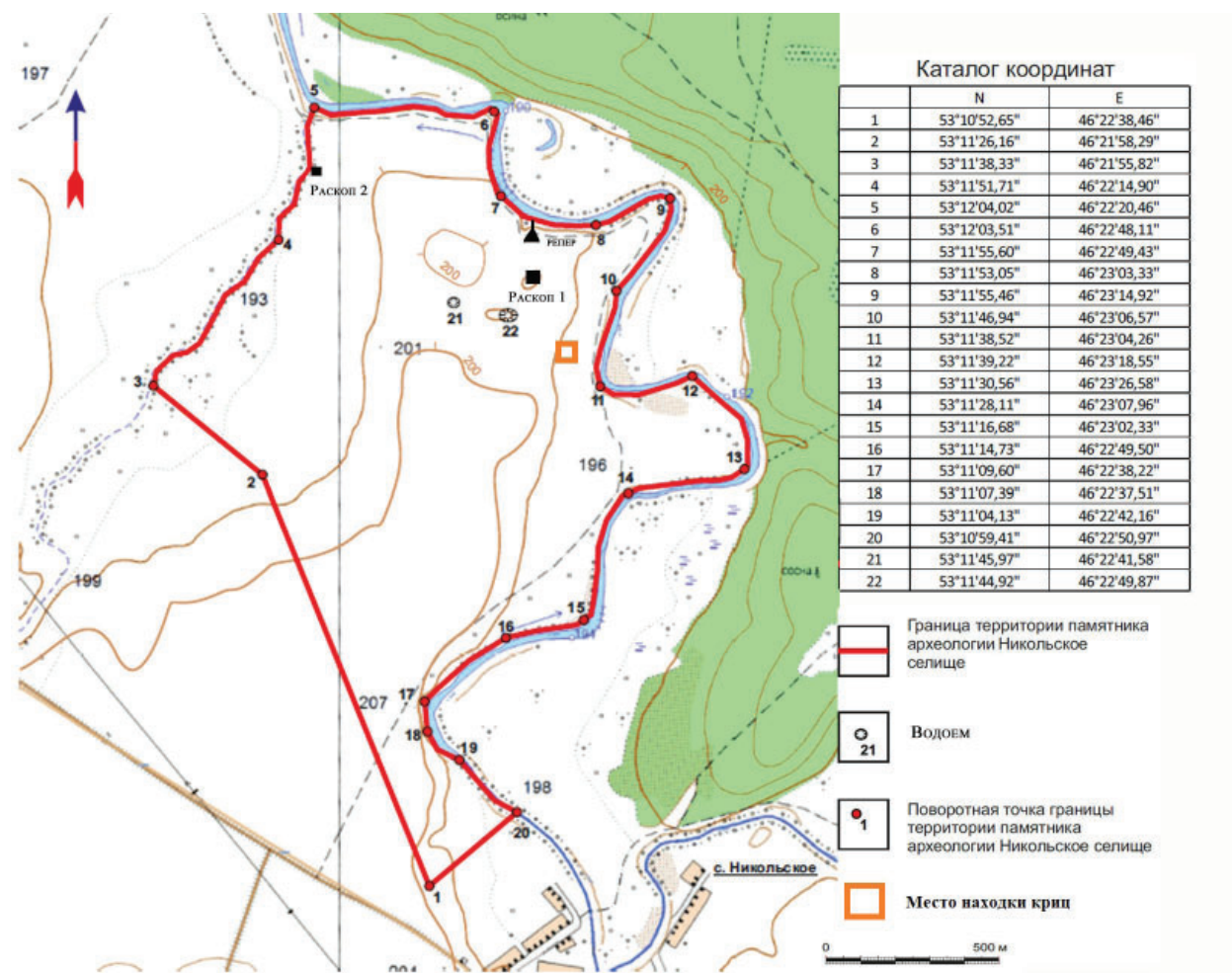


Рис. 1. Топоплан Никольского селища
Fig. 1. Topographic plan of the Nikolskoye settlement

источника которой были обнаружены к северо-западу от селища. Первый из них представляет из себя скопление конкреций бурого железняка (лимонита) на поверхности перепаханного поля, а второй в 200 м к западу от первого – россыпь такой же руды на склоне и дне небольшого оврага. Однако в результате проведённых на базе Пензенского государственного университета атомно-абсорбционного и спектрофотометрического анализов образцов руды (Волкова, Тюрин, Флягин, 2023, с. 114–120) удалось выяснить, что она содержит крайне малый процент железа (Винничек, Винничек, 2023, с. 13) (табл. 1), а для изготовления одной массивной крицы

необходима довольно высокая концентрация металла в сырье. Других месторождений болотной руды близ Никольского селища пока выявить не удалось.

На наш взгляд, в качестве сырья для производства железных изделий могли использоваться привозные крицы.

Ранее обнаруженные на площадке Никольского селища железные крицы имеют форму дисков диаметром 16–22 см при высоте 5–7 см, при этом из одной вырублен сегмент, а это свидетельствует о местной обработке железа. Интерес представляет то, что аналогичные крицы фиксируются уже в середине I тыс. н. э. Так, например, они отмечены в

Таблица 1
Table 1

Атомно-абсорбционный анализ	Химический анализ (спектрофотометрический с сульфосалициловой кислотой)
источник №1 – max = 16,13%	источник №1 – max = 22,9%
источник №2 – max = 6,26%	источник №2 – max = 10,7%



Рис. 2. Общий вид криц и линии их рассечения
Fig. 2. General view of the blooms and their cutting lines

погребении мастера-кузнеца № 1679 Тарасовского могильника в Удмуртии (II в. до н. э. – V в. н. э.) (Перевошиков, 2002, с. 35). Скопления железных криц диаметром 20–22 см и толщиной 5–6 см с IV Старокуйбышевского селища, которое датируется материалами в основном второй половиной домонгольского периода, рассматриваются Р.М. Валеевым как «предназначенные для вывоза и реализации на рынке» (Валеев, 2007, с. 109). Кричное железо являлось важной статьёй экспорта и золотоордынского Джукетау (Набиуллин, 2003, с. 196). В Болгаре в слое XIV в. были найдены крицы диаметром до 14 см и весом до 2,5 кг, а также скопление разрубленных железных криц (Кокорина, Мадуров, 2001, с. 66).

Для изучения элементного состава вновь найденных на Никольском селище криц они были пронумерованы, а потом от каждой из них были отрезаны небольшие сегменты, что позволило определить толщину поверхностного шлакового слоя, который составил от 1,0 до 1,5 мм (рис. 2). Кроме этого, каждый фрагмент дополнительно разрезан на три части для различных исследований.

По причине высокой точности, скорости проведения измерения, а также низких пределов обнаружения элементов (от 10^{-3} до $10^{-4}\%$) для определения химического состава образцов кричного железа был выбран метод атомно-эмиссионного спектрального анализа. Все измерения химического состава образцов проводились на атомно-эмиссионном спектрометре Foundry-Master (изготовитель: Was Worldwide Analytical Systems AG, Германия).

Краткая характеристика метода

Метод эмиссионного спектрального анализа основан на измерении интенсивности света, излучаемого атомами и ионами вещества в парообразном состоянии. Перевод вещества пробы из конденсированной фазы в парообразную достигается за счёт воздей-

ствия на неё источника возбуждения, который в данном случае представляет собой искру, полученную при помощи искрового генератора спектрометра. При этом электроны внешних оболочек атомов, находящихся в парообразной фазе в возбуждённом состоянии, переходят с высших энергетических уровней на низшие, в результате чего испускаются кванты электромагнитного излучения в видимой области спектра. Излучение пробы попадает на диспергирующий элемент (полихроматор спектрометра), в котором происходит разделение светового потока на отдельные спектральные линии элементов, последние попадают в приёмник излучения, где преобразуются в электрический сигнал, который затем передаётся в систему обработки спектрометра (программное обеспечение).

Пробоподготовка образцов для анализа

Перед выполнением измерений образцы кричного железа были очищены от поверхностных наносных загрязнений (частиц почвы, золы и растительных остатков) при помощи жесткой кисти. Для выполнения измерений путем визуального осмотра выбирался более-менее однородный участок образца, поверхность которого механически обрабатывалась при помощи ручного инструмента (напильник) для удаления слоя окалина. После этого исследуемый образец зажимался в специальных миниатюрных тисках и устанавливался на столик спектрометра.

На каждом образце выполнялось не менее трёх параллельных измерений в одной точке, результаты которых далее усреднялись. При этом результаты первого измерения принимались как нерелевантные и отбрасывались.

Исходя из известных предположений о составе образцов кричного железа, а также данных предыдущих исследований, при выполнении измерений образцов кричного железа на спектрометре Foundry-Master

использовалась калибровочная зависимость (аналитическая программа), предназначенная для определения химического состава углеродистых и низколегированных сталей.

При этом для контроля стабильности градуировочной характеристики и контроля достоверности полученных результатов применялись государственные стандартные образцы углеродистых и низколегированных сталей из комплекта РГ24а-РГ31а производства ЗАО «Институт стандартных образцов» (г. Екатеринбург), в частности ГСО РГ25а (образец стали углеродистой типа 18ЮА) и ГСО РГ28а (образец стали легированной типа 60С2). Результаты измерений элементного состава образцов кричного железа приведены в таблице 2.

В качестве альтернативного метода, для подтверждения полученных результатов и

выявления дополнительных элементов, образцы кричного железа были проанализированы методом лазерного эмиссионного анализа при помощи портативного лазерного спектрометра ЛИС-02 (изготовитель: Научно-производственное предприятие «Структурная Диагностика», г. Екатеринбург, Россия).

Краткая характеристика метода

Метод лазерно-искровой спектрометрии основан на испарении очень малого количества пробы при помощи маломощного импульсного лазера и получения таким образом плазмы. Часть излучения плазмы собирается и далее направляется в спектрограф (или в полихроматор), который разделяет спектр испускания плазмы на отдельные линии, характерные для индивидуальных элементов, входящих в состав анализируемой пробы. Далее детектор спектрометра регистрирует

Таблица 2. Результаты измерения элементного состава образцов кричного железа методом атомно-эмиссионного спектрального анализа

Table 2. Results of measuring the elemental composition of samples of pig iron by atomic emission spectral analysis

Химический элемент	Массовая доля, % (среднее значение из 3 параллельных измерений)		
	Образец № I	Образец № II	Образец № III
Железо, Fe	90,00	95,60	97,60
Углерод, C	0,162	0,272	0,150
Кремний, Si ***	> 2,680	0,456	0,241
Марганец, Mn	0,295	0,092	0,046
Фосфор, P	> 0,130	0,102	0,106
Сера, S	0,337	0,332	0,414
Хром, Cr	0,123	0,082	0,032
Никель, Ni	0,370	0,255	0,178
Молибден, Mo *	0,397	0,128	0,110
Кобальт, Co **	0,248	0,185	0,195
Вольфрам, W ****	> 1,50	1,17	1,28
Свинец, Pb	> 0,350	0,324	0,322
Алюминий, Al ***	0,686	0,428	0,110
Олово, Sn	0,084	0,028	0,036
Висмут, Bi	-	0,208	0,201
Мышьяк, As	-	0,048	0,054

* Молибден – химический элемент, занимающий значительное место в обеспечении жизнедеятельности растений.

** Содержание кобальта в растениях в среднем составляет 0,01-0,6 мг на 1 кг сухой массы тканей.

*** Алюминий и кремний, вероятно, привнесены в пробу в виде загрязнений осадочными материалами (глина, кремнезём). Поскольку полностью очистить образцы от наносных загрязнений не удалось, установленные массовые доли данных элементов в исследованных пробах варьируют в широком диапазоне.

**** Источником вольфрама в пробах скорее всего может быть вольфрам-карбидный универсальный диск для угловой шлифовальной машины, которым отрезался образец пробы. Поэтому, установленные массовые доли вольфрама можно рассматривать как случайный элемент.

эмиссионный сигнал, а программное обеспечение спектрометра оцифровывает и выводит результаты анализа. При этом анализируется очень небольшая область пробы – точка, размером не более 0,1 мм², и при прожиге лазерным импульсом испаряются микрограммы вещества.

Пробоподготовка образцов и проведение анализа

Измерения химического состава методом лазерной эмиссионной спектрометрии проводились на плоских поверхностях образцов, оставшихся после выполнения оптико-эмиссионного спектрального анализа. При этом для измерения выбиралась поверхность образца, не затронутая процессом обыскривания пробы в результате оптико-эмиссионного спектрального анализа, свободная от продуктов окисления, наносных загрязнений и дефектов поверхности в виде неоднородностей, трещин и раковин. Измерение проводилось методом серии из пяти последовательных прожигов на выбранной для анализа поверхности с последующим расчетом среднего значения элементов по массовой доле.

Контроль правильности полученных результатов осуществлялся при помощи государственного стандартного образца УГ356 (стандартный образец состава стали легированной типа 3Х2МНФ), входящего в комплект поставки спектрометра «ЛИС-02», а также государственного стандартного образца УГ63 (стандартный образец состава стали углеродистой типа 20кп).

Полученные результаты измерений элементного состава образцов кричного железа приведены в таблице 3.

Таким образом, исследование образцов кричного железа методом лазерного эмиссионного спектрального анализа позволило расширить диапазон элементов, входящих в его состав за счёт обнаруженных в них меди и ванадия.

Обращает на себя внимание присутствие в составе всех исследованных образцов незначительного содержания кобальта. Известно, что кобальт обнаруживается в составе железных метеоритов (около 0,6%) (Пятницкий, 1964). Содержание кобальта в почвах колеблется в зависимости от типа почвы, но в среднем не превышает 0,001%. Кобальт всегда содержится в органике, поскольку данный химический элемент играет важную биологическую роль в обмене веществ, и в том числе входит в состав витамина В₁₂. Содержание кобальта в биологических тканях варьирует от 10⁻⁵ до 10⁻³% (Пятницкий, 1964). Однако, по нашему мнению, при концентрировании в результате сжигания биологических материалов, таких как древесина, содержание кобальта, как и других неорганических элементов, может повышаться (например, в древесном угле). Таким образом, можно предположить, что присутствие в пробах примеси кобальта является следствием применения в средневековых металлургических процессах кричного (болотного) железа в качестве источника руды и древесного угля в качестве восстановителя. Как было определено ранее, на 1 кг произведённого железа в среднем требуется не более 10 кг древесного угля (Lee Horne, 1982).

Кроме того, представляет интерес присутствие молибдена, обнаруженного во всех пробах. Поскольку молибден может в неболь-

Таблица 3. Результаты измерения элементного состава образцов кричного железа методом лазерного эмиссионного спектрального анализа

Table 3. Results of measurement of the elemental composition of samples of pig iron by laser emission spectral analysis

Химический элемент	Массовая доля, % (среднее значение из 5 параллельных измерений) *		
	Образец № I	Образец № II	Образец № III
Железо, Fe	99,61	99,33	99,22
Углерод, C	< 0,01	0,32	0,24
Кремний, Si	0,17	0,02	0,12
Никель, Ni	0,02	0,02	0,03
Молибден, Mo	0,09	0,16	0,23
Ванадий, V	-	0,06	0,06
Медь, Cu	0,02	0,01	0,03
Алюминий, Al	0,09	0,08	0,08

ших количествах извлекаться из почвы растениями, присутствие его дополнительно свидетельствует о происхождении исследованных образцов из переработанной болотной железной руды.

Присутствие заметных примесей свинца и висмута в пробах кричного железа пока не может быть объяснено и требует перепроверки фотометрическим или атомно-абсорбционным методами химического анализа.

Наличие в исследуемых крицах таких элементов, как молибден, никель и ванадий, представляет несомненный интерес, поскольку именно они фиксируются в качестве примесей в новгородских железных изделиях XII–XV вв. Как отмечал Б.А. Колчин, «часть указанных металлов, находящихся в руде с железом, в металлургическом горне восстанавливается одновременно с железом, переходит в крицу и в дальнейшем остается в его составе. Таким образом, устанавливая в железе наличие примесей того или иного металла или группы металлов, мы можем классифицировать железо по ареалам распространения этих примесей...» (Колчин, 1959, с. 15–16).

Анализируя железные изделия волжских болгар, А.В. Королёв и Т.А. Хлебникова также обратили внимание на присутствие в них никеля. На основании этого авторы сделали вывод о том, что болгарские металлурги использовали для производства стали привозные никелевые руды с Южного Урала, которые использовались в качестве легирующих добавок (Королёв, Хлебникова, 1960, с. 160). Однако, по мнению Ю.А. Семькина, «поскольку средневековым металлургам Волжской Булгарии, как и других территорий Восточной Европы, сложно было осознать значение таких легирующих добавок, как никель, для получения особых сортов стали, то, скорее всего, присутствие никеля в кузнечной продукции волжских болгар свидетельствует об использовании либо привозного сырья для кузнечных поковок (товарных криц, полуфабрикатов, заготовок), либо сами эти изделия являлись импортной продукцией, изготовленной из металла, полученного из железных руд с включениями никеля. Но в том и в другом случаях химические анализы кузнечных изделий Волжской Булгарии свидетельствуют о торговых контактах населения Среднего Поволжья и Южного Урала уже в X–XI вв.» (Семькин, 2015, с. 7).

Таблица 4. Оптические плотности растворов образцов для спектрофотометрического определения фосфора

Table 4. Optical densities of sample solutions for the spectrophotometric determination of phosphorus

Образец №	Оптическая плотность					
	1	2	3	4	5	Среднее
I	0,028	0,029	0,026	0,028	0,026	0,027
II	0,021	0,018	0,021	0,022	0,024	0,021
III	0,015	0,013	0,011	0,012	0,011	0,012

Методика определения содержания фосфора фотометрическим методом с применением восстановителя – аскорбиновой кислоты

Методика количественного спектрофотометрического определения фосфора основана на образовании фосфорномолибденовой гетерополиокислоты и восстановлением её до комплексного соединения, окрашенного в синий цвет аскорбиновой кислотой в присутствии антимолибдартарата калия (Басова, Иванов, 2012, с. 165–180). Реактивы, необходимые для проведения анализа, готовили в соответствии с ГОСТ 2604.4–87 (ГОСТ 2604.4–87..., 1987).

Для проведения анализа навеску кричного железа массой 0,0500 г растворяли в 60 мл азотной кислоты (1:2), прибавляли к кипящему раствору перманганата калия до выпадения бурого осадка оксида марганца (IV), раствор кипятили 1–2 минуты, охлаждали, количественно переносили в мерную колбу на 100 мл и доводили до метки. Аликвоту раствора в 25 мл вносили в химический стакан, при кипячении добавляли раствор сульфата натрия до полного просветления и кипятили до удаления оксидов азота, переносили в колбу на 100 мл, доводили до метки и фильтровали, отбрасывая первые порции фильтра, предварительно ополоснув ими колбу. В мерную колбу на 100 мл отмеряли 10 мл анализируемого раствора, в каждую колбу добавляли 25 мл воды, 10 мл серномолибдатного реактива, 5 мл раствора аскорбиновой кислоты и 1 мл раствора антимолибдартарата калия. Контрольные растворы вместо серномолибдатного реактива содержали 10 мл раствора серной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 3 моль/дм³. Спустя 45 минут измеряли оптическую плотность растворов на спектрофотометре

ПЭ-5300В при длине волны 630 нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя 10 нм.

Эксперимент проводили пятикратно и находили среднее значение измеряемой длины волны.

Уравнение градуировочной зависимости концентрации фосфора от оптической плотности раствора получено экспериментально. Построение градуировочного графика описано и опубликовано ранее (Волкова, Белоусова, Тюрин, 2024, с. 107–113.)

Уравнение градуировочной зависимости имеет вид:

$$A = 0,426C - 0,0016$$

Концентрацию фосфора в исследуемых растворах можно определить по уравнению регрессии:

$$C = \frac{A + 0,0016}{0,426}$$

$$C = \frac{0,027 + 0,0016}{0,426} = 0,06714 \text{ мг/л}$$

Масса фосфора в 100 мл:

$$m(P) = 0,06714 \cdot 0,1 = 0,006714 \text{ мг}$$

$$m(P) = \frac{0,006714 \cdot 100}{10} = 0,06714 \text{ мг}$$

$$m(P) = \frac{0,06714 \cdot 100}{25} = 0,2686 \text{ мг}$$

Массовая доля фосфора в образце № 1, масса навески = 0,0501 г:

$$\omega = \frac{0,2686 \cdot 10^{-3}}{0,0501} \cdot 100\% = 0,54\%$$

$$C = \frac{0,021 + 0,0016}{0,426} = 0,05352 \text{ мг/л}$$

Масса фосфора в 100 мл:

$$m(P) = 0,05352 \cdot 0,1 = 0,005352 \text{ мг}$$

Отбирали аликвоты по 10 мл:

$$m(P) = \frac{0,005352 \cdot 100}{10} = 0,05352 \text{ мг}$$

$$m(P) = \frac{0,05352 \cdot 100}{25} = 0,2141 \text{ мг}$$

Массовая доля фосфора в образце № 2, масса навески = 0,0500 г:

$$\omega = \frac{0,2141 \cdot 10^{-3}}{0,0500} \cdot 100\% = 0,43\%$$

$$C = \frac{0,012 + 0,0016}{0,426} = 0,03192 \text{ мг/л}$$

Масса фосфора в 100 мл:

$$m(P) = 0,03192 \cdot 0,1 = 0,003192 \text{ мг}$$

$$m(P) = \frac{0,003192 \cdot 100}{10} = 0,03192 \text{ мг}$$

$$m(P) = \frac{0,03192 \cdot 100}{25} = 0,1277 \text{ мг}$$

Массовая доля фосфора в образце № 1, масса навески = 0,0502 г:

$$\omega = \frac{0,1277 \cdot 10^{-3}}{0,0502} \cdot 100\% = 0,25\%$$

Содержание фосфора, полученное спектрофотометрическим методом при исследовании образцов, не противоречит данным оптико-эмиссионной спектрометрии, по результатам которой максимальная массовая доля фосфора составила $> 0,13\%$ (таблица 2). Это означает, что фактическое измеренное значение интенсивности спектральных линий фосфора в пробе было выше последней точки градуировочной характеристики спектрометра. Поскольку программное обеспечение спектрометра не выполняет автоматическую экстраполяцию полученных значений, то за результат измерения было принято значение, превышающее массовую долю фосфора, которая соответствовала последней наивысшей точке градуировочной характеристики для данного элемента.

В случае спектрофотометрического метода таких ограничений нет, поскольку для вхождения в диапазон определяемых концентраций, в котором выполняются условия закона Бугера – Ламберта – Бера, анализируемая проба может подвергаться операциям концентрирования или разбавления (Золотов, 2002, с. 274.). На практике это означает, что спек-

трофотометрический метод является более адаптируемым к широкому диапазону определяемых концентраций элемента. В контексте химического анализа проб, характеризующихся неоднородностью матрицы материала, а также наличием природных загрязнений (частицы почвы и грунта, продукты жизнедеятельности микроорганизмов, фрагменты корневых систем растений и т. п.), вариативность спектрофотометрического метода является более гибкой.

Таким образом, химический анализ при помощи фотометрического метода с применением восстановителя – аскорбиновой кислоты показал, что содержание фосфора в исследуемых крицах составляет от 0,25% до 0,54%, а

это позволяет утверждать, что в качестве сырья для их изготовления была использована болотная железная руда, поскольку в горной каменной руде процент содержания фосфора значительно меньше и колеблется от 0,01 до 0,10%.

Хочется верить, что представленные в нашей статье лабораторные методы изучения железных криц помогут исследователям в проведении подобных работ с такими же археологическими артефактами. А дальнейшие естественно-научные исследования позволят создать статистическую базу данных не только по находкам из Верхнего Посурья, но и других регионов, что, в свою очередь, будет способствовать в конечном итоге определению.

ЛИТЕРАТУРА

Басова Е.М., Иванов В.М. Спектрофотометрическое определение ортофосфат-ионов в пластовых водах для проведения индикаторных исследований // Вестник Московского университета. Серия 2. Химия. 2012. № 3. С. 165–180.

Валеев Р.М. Торговля и торговые пути Среднего Поволжья и Приуралья в эпоху средневековья (IX – начало XV вв.). Казань: Изд-во Казанского ун-та, 2007. 392 с.

Винничек В.А., Винничек К.М. Средневековые древности Никольского селища. Пенза: Институт регионального развития Пензенской области, 2023. 87 с.

Винничек В.А., Винничек К.М. Исследования железной крицы с Никольского селища // Археология Евразийских степей. 2024. № 3. С. 60–65.

Волкова Н.В., Белоусова М.И., Тюрин С.Д. Подбор условий для спектрофотометрического определения фосфора в археологических предметах из железа // Актуальные проблемы химического образования: сборник научных статей по материалам XII Всероссийской научно-практической конференции учителей химии и преподавателей вузов (г. Пенза, 22 ноября 2023 г.) / Ред. Н. В. Волкова. Пенза: ПГУ, 2024. С. 107–113.

Волкова Н.В., Тюрин С.Д., Флягин А.А. Сравнительный анализ различных методов определения общего железа в болотной руде // Вестник Пензенского государственного университета. 2023. № 4. С. 114–120.

ГОСТ 2604.4–87 Чугун легированный. Методы определения фосфора. М., 1987. 5 с.

Золотов Ю.А. Основы аналитической химии Т. 2. М.: Высшая школа, 2002. 494 с.

Колчин Б.А. Железообрабатывающее ремесло Новгорода Великого (Продукция, технология) // Труды Новгородской археологической экспедиции. Т. II / МИА. № 65 / Ред. А.А. Арциховского. Б.А. Колчина. М.: АН СССР, 1959. С. 7–119.

Кокорина Н.А., Мадуров Д.Ф. Исследование торгово-ремесленного квартала Болгара в 2000 году // Археологические открытия в Татарстане: 2000 год / Отв. ред. Ф.Ш. Хузин. Казань: Мастер-Лайн, 2001. С. 64–67.

Королёв А.В., Хлебникова Т.А. К вопросу о чёрной металлургии у волжских болгар // Труды Куйбышевской археологической экспедиции. Т. 3 / МИА. № 80 / Отв. ред. А.П. Смирнов. М.: АН СССР, 1960. С. 159–168.

Набиуллин Н.Г. Новые материалы о хозяйственно-производственной деятельности, быте и культуре Джукетау // Из археологии Поволжья и Приуралья / Отв. ред. П.Н. Старостин. Казань: Школа, 2003. С. 189–196.

Перевоицков С.Е. Железообрабатывающее производство населения Камско-Вятского междуречья в эпоху средневековья (технологический аспект) / МИКВАЭ. Т. 2. Ижевск: УдГУ, 2002. 175 с.

Пятницкий И.В. Аналитическая химия кобальта / Аналитическая химия элементов. М.: Наука, 1964. 260 с.

Семыкин Ю.А. Черная металлургия и кузнечное производство Волжской Булгарии в VIII – начале XIII вв. / Археология евразийских степей. Вып. 21. Казань: Отечество, 2015. 168 с.

Lee Horne. Fuel for the Metal Worker // Expedition Magazine 25, № 1, October, 1982.

Информация об авторах:

Винничек Владимир Альбертович, кандидат исторических наук, директор Центра историко-культурного наследия ГАОУ ДПО Института регионального развития Пензенской области (г. Пенза, Россия); vinnichekvladimir@mail.ru

Винничек Карина Михайловна, кандидат исторических наук, заведующая отделом археологических исследований, ГБУК «Пензенский краеведческий музей» (г. Пенза, Россия); kire-karina@yandex.ru

Селиванов Владимир Николаевич, ведущий инженер-химик ЦЗЛ АО «ФНПЦ ПО „Старт“ им. М. В. Проценко»; svn20chemistry@yandex.ru

Волкова Наталия Валентиновна, кандидат биологических наук, доцент, заведующая кафедрой "Химия и методика обучения химии" ПГУ; balikovan@mail.ru

REFERENCES

Basova, E. M., Ivanov, V. M. 2012. In *Vestnik Moskovskogo universiteta. Seriya II. Khimiia (Vestnik Moskovskogo Universiteta. Seria II. Chemistry)* (3), 165–180 (in Russian).

Valeev, R. M. 2007. *Torgovlya i torgovye puti Srednego Povolzh'ya i Priural'ya v epokhu srednevekov'ya (IX – nachalo XV vv.) (Trade and Trade Routes of the Middle Volga and Cis-Urals in the Middle Ages (9th – Early 15th cc.))*. Kazan: Kazan State University Publ. (in Russian).

Vinnichek, V. A., Vinnichek, K. M. 2023. *Srednevekovye drevnosti Nikol'skogo selishcha (Medieval antiquities of the Nikolskoye settlement)*. Penza: Institut regional'nogo razvitiya Penzenskoj oblasti Publ. (in Russian).

Vinnichek, V. A., Vinnichek, K. M. 2024. In *Arkheologiya Evraziyskikh stepey (Archaeology of Eurasian Steppes)* 3, 60–65 (in Russian)

Volkova, N. V., Belousova, M. I., Tyurin, S. D. 2024. In Volkova, N. V. (ed.). *Aktual'nye problemy khimicheskogo obrazovaniya (Current issues of chemical education)*. Penza: Penza State University, 107–113 (in Russian).

Volkova, N. V., Tyurin, S. D., Flyagin, A. A. 2023. In *Vestnik Penzenskogo gosudarstvennogo universiteta (Bulletin of the Penza State University)* 4, 114–120 (in Russian).

1987. *GOST 2604.4–87 Chugun legirovanny. Metody opredeleniya fosfora (GOST 2604.4–87 Alloyed cast iron. Methods for determining phosphorus.)*. Moscow (in Russian).

Zolotov, Yu. A. 2002. *Osnovy analiticheskoy khimii (Fundamentals of analytical Chemistry)* 2. Moscow: “Vysshaya shkola” Publ. (in Russian).

Kolchin, B. A. 1959. In Artsikhovskii, A. V., Kolchin, B. A. (eds.). *Trudy Novgorodskoi arkheologicheskoi ekspeditsii (Proceedings of the Novgorod Archaeological Expedition)* 2. Series: Materialy i issledovaniia po arkheologii SSSR (Materials and Research in the USSR Archaeology) 65. Moscow: Academy of Sciences of the USSR Publ., 7–119 (in Russian).

Kokorina, N. A., Madurov, D. F. 2001. In Khuzin, F. Sh. (ed.). *Arkheologicheskie otkrytiia v Tatarstane: 2000 god (Archaeological Discoveries in Tatarstan: 2000)*. Kazan: “Master-Line” Publ., 64–67 (in Russian).

Korolev, A. V., Khlebnikova, T. A. 1960. In Smirnov, A. P. (ed.). *Trudy Kuybyshevskoi arkheologicheskoi ekspeditsii (Proceedings of the Kuybyshev Archaeological Expedition)* 3. Series: Materialy i issledovaniia po arkheologii SSSR (Materials and Studies in the Archaeology of the USSR) 80. Moscow: Academy of Sciences of the USSR, 159–168 (in Russian).

Nabiullin, N. G. 2003. In Starostin, P. N. (ed.). *Iz arkheologii Povolzh'ia i Priural'ia (From Archaeology of the Volga and Ural Region)*. Kazan: “RITs “Shkola” Publ., 189–196. (in Russian).

Perevoshchikov, S. E. 2002. *Zhelezoobratyvyayushchee proizvodstvo naseleniya Kamsko-Vyatskogo mezhdurech'ia v epokhu srednevekov'ia (tekhnologicheskij aspekt) (Iron-Working Practiced by the Population of the Kama-Vyatka Interfluve in the Middle Ages (Technological Aspect))*. Series: Materialy i issledovaniia Kamsko-Vyatskoi arkheologicheskoi ekspeditsii (Proceedings and Research of the Kama-Vyatka Archaeological Expedition) 2. Izhevsk: Udmurt State University (in Russian).

Pyatnitsky, I. V. 1964. *Analiticheskaya khimiya kopal'ta (Analytical chemistry of cobalt)*. Series: Analiticheskaya khimiya elementov (Analytical chemistry of the elements). Moscow: "Nauka" Publ. (in Russian).

Semykin, Yu. A. 2015. *Chernaya metallurgiya i kuznechnoe proizvodstvo Volzhskoy Bulgarii v VIII – nachale XIII vv. (Ferrous metallurgy and blacksmithing of Volga Bulgaria in the 8th – early 13th centuries)*. Series: Arkheologiya Evraziyskikh stepey (Archaeology of Eurasian Steppes) 21. Kazan: "Otechestvo" Publ. (in Russian).

Lee Horne. 1982. In. *Expedition Magazine* 25, № 1, October, (in English).

About the Authors:

Vinnichuk Vladimir A. Candidate of Historical Sciences. Director of the Center of Historical and Cultural Heritage of the State Educational Institution of the Penza Region Institute of Regional Development. Popov Str., 40, Penza, 440049, Russian Federation; vinnichukvladimir@mail.ru

Vinnichuk Karina M. Candidate of Historical Sciences. Head of the Department of Archaeological Researches of the Penza State Museum of Local Lore. Krasnaya Str., 73, Penza, 440026, Russian Federation; kire-karina@yandex.ru

Selivanov Vladimir N. Leading chemical engineer of CFL JSC "FNPC PO "Start" by M. V. Protsenko". Konstitucii Str., 25-26, Zarechny, Penza region, 442960; svn20chemistry@yandex.ru

Volkova Nataliya V. Candidate of Biological Sciences. Docent, Head of the Department "Chemistry and theories and methods of teaching chemistry" of Penza State University; Krasnaya Str., 40, Penza, 440026, Russian Federation; balikovan@mail.ru



Статья поступила в журнал 01.02.2025 г.
Статья принята к публикации 01.04.2025 г.
Авторы внесли равноценный вклад в работу