

СТРУКТУРА ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА КОНОДОНТОВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ — ДАННЫЕ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

А. В. Журавлев

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар
micropalaeontology@gmail.com

Изучение деминерализованных в 1N-соляной кислоте франских конодонтовых элементов хорошей сохранности (температура катагенеза менее 60 °С) с помощью атомно-силовой микроскопии показало присутствие структур предположительно из нефибриллярного коллагена. Сравнение с опубликованными данными по желатинам показывает низкую вероятность того, что эти структуры отражают результат денатурации фибриллярного коллагена. В сочетании с материалами предшествующих исследований полученные результаты дают возможность предположить формирование органической матрицы конодонтовых элементов из коллагена IV типа, а самих элементов — за счет минерализации не соединительной (как костные ткани и дентин зубов позвоночных), а эпителиальной ткани.

Ключевые слова: конодонты, органическое вещество, атомно-силовая микроскопия.

STRUCTURE OF THE ORGANIC MATTER OF CONODONT ELEMENTS: ATOMIC FORCE MICROSCOPY DATA

A. V. Zhuravlev

Institute of Geology Komi SC UrB RAS, Syktyvkar
micropalaeontology@gmail.com

The mineral composition of conodont elements is known in details; however their organic matter is studied in a less degree. The previous investigations had demonstrated that organic matter, consisting less than 4 % of a conodont element, was composed of collagen-like protein (Kemp, 1997, 2000, 2002; Rosseeva et al., 2011; Zhuravlev & Shevchuk, 2017). This work is aimed at characterizing of the structure of organic matter of the lamellar tissue of the Frasnian conodont element (CAI = 1, temperature of catagenesis <60 °С) was demineralized in 1N HCl, dried, and investigated with AFM (Ntegra Prima, NT-MDT, СКР «Geonauka», Syktyvkar). The organic matter of conodont element possesses globular, not fibrillary, nanostructured. The globules of 40—60 nm in size are ordered into linear (0.3—1.5 μm wide) and isometric (200—260 nm) structures. Absence of any residues of fibrillar nanostructures, characteristic for collagen I and II, suggests either denaturation of collagen, or presence of non-fibrillar collagen (e.g. IV type of collagen). The observed nanostructures differ significantly from those of gelatins, thus denaturation of collagen is of low probability. The supposition, that collagen of conodont elements is non-fibrillar, is more probable. The conodonts demonstrate extremely specific biomineralization based on non-fibrillar collagen probably of epithelial origin. Thus vertebrate affinities of conodonts are not proved by study of the organic component of conodont elements.

Keywords: conodonts, organic matter, atomic force microscopy.

Введение

Конодонты представляют собой полностью вымершую группу морских организмов, от которых в ископаемом состоянии, как правило, сохраняются только минерализованные части ротового аппарата (рис. 1). Последние состоят из твердых тканей, представляющих собой органоминеральные наноконпозиты, минеральная компонента которых представлена фторапатитом. Твердые ткани разных участков конодонтового элемента характеризуются различным соотношением минеральной и органической компонент, а также отличаются по структуре [1, 5, 9].

Фторгидроксилапатит конодонтовых элементов достаточно хорошо изучен [2, 5, 7, 10, 12, 19, 21, 22, 26, 30, 32] — уточнена его кристаллическая структура, выявлены особенности элементного состава. Кристаллиты фторгидроксилапатита характеризуются следующими параметрами кристаллической решетки: $a = 9.365\text{—}9.376$, $c = 6.880\text{—}6.892$ Å [3, 7, 10, 19]. Их размер в самой распространенной ламеллярной ткани составляет 0.2—0.6 мкм в поперечнике и 0.6—4.0 мкм в длину [30]. При этом ось с кристаллитов ориентирована преимущественно по удлинению зубов осевого гребня [30].

В качестве закономерно распределенных и, вероятно, прижизненных примесей во фторгидроксилапатите конодонтовых элементов установлен стронций [30], натрий и сера [13]. Незначительное содержание

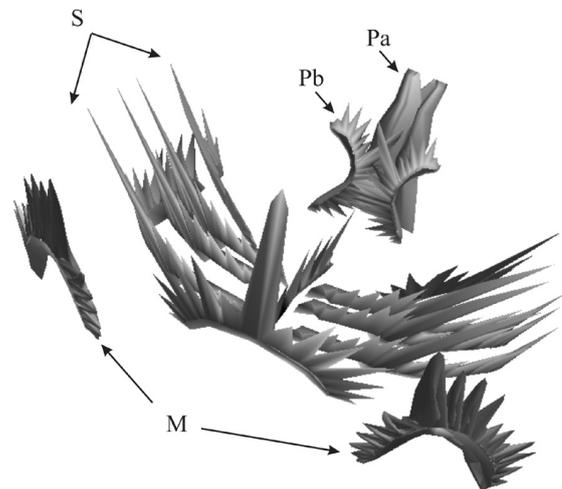


Рис. 1. Модель конодонтового аппарата франского рода *Youngquistognathus*. Буквами обозначены типы элементов

Fig. 1. Model of the apparatus of the Frasnian conodont genus *Youngquistognathus* with element notations

редких земель, а также Fe, Mn, Al, Zn, Pb, Th, Ba и U рассматриваются как следы вторичного изменения и посмертного загрязнения [26].

Гораздо меньше данных имеется об органической составляющей, содержание которой в минера-



лизированных тканях конодонтов не превышает 4 об. % [4, 30]. Небольшие размеры конодонтовых элементов (средний вес одного элемента около 10^{-5} г) в сочетании с низким содержанием органического вещества затрудняют получение достоверной информации о его составе и структуре. Тем не менее в ряде работ [2, 3, 14–16, 23] рассматривалась органическая составляющая конодонтовых элементов. Гистохимическими и биохимическими методами было установлено присутствие следов коллагена в ламеллярной и параламеллярной тканях [15, 16]. Рентгеноструктурными исследованиями деминерализованных конодонтовых элементов определено наличие глицина — наиболее распространенной аминокислоты, входящей в состав коллагена [3]. По данным электрофореза (SDS Page) органической составляющей конодонтовых элементов, основным, если не единственным, ее компонентом является коллагеноподобный белок [23]. Эта информация подтверждена для ламеллярной и альбидной тканей результатами трихромного окрашивания по Ван Гизону [2]. Таким образом, по имеющимся в настоящее время данным, все твердые ткани корональной части конодонтовых элементов содержат коллагеноподобный белок.

Задача данной работы состоит в характеристике надмолекулярной структуры органического вещества ламеллярной ткани конодонтов как основы для получения модели их образования.

Материал и методы

Для исследования была выбрана коллекция конодонтовых элементов позднего девона Восточно-Европейской платформы (средний фран Главного девонского поля). Выбор указанной коллекции для изучения органического вещества обусловлен хорошей сохранностью конодонтовых элементов, в частности низким индексом окраски (ИОК = 1), свидетельствующем об отсутствии значимых термальных преобразований (температура катагенеза менее $60\text{ }^{\circ}\text{C}$). Среднефранские конодонтовые элементы происходят из верхней части рдейской свиты (ильменские слои семилукского горизонта, конодонтовая зона *punctata*, местная зона *Polygnathus ilmenensis*) южного Приильмения (Новгородская область) [31]. Хорошая сохранность органических остатков обеспечена фациальной природой вмещающих отложений, которые представляют собой быстро литифицировавшиеся карбонатные темпеститовые прослои в глинистой толще [6, 30].

Конодонтовые элементы после извлечения из вмещающей породы по традиционной методике кислотной дезинтеграции в 10 % уксусной кислоте и очистки от органических загрязнений 95 % этанолом были исследованы методами оптической микроскопии в проходящем и отраженном свете. Изучение поверхности конодонтовых элементов подтвердило их хорошую сохранность, отсутствие загрязнений и следов перекристаллизации. Выбранные для изучения элементы были подвергнуты деминерализации в 1Н-растворе соляной кислоты в течение 10 мин с последующим удалением продуктов реакции, промывкой водой и высушиванием при комнатной температуре на стекле в течение 60 мин (рис. 2, А, В). Полученная таким способом орга-

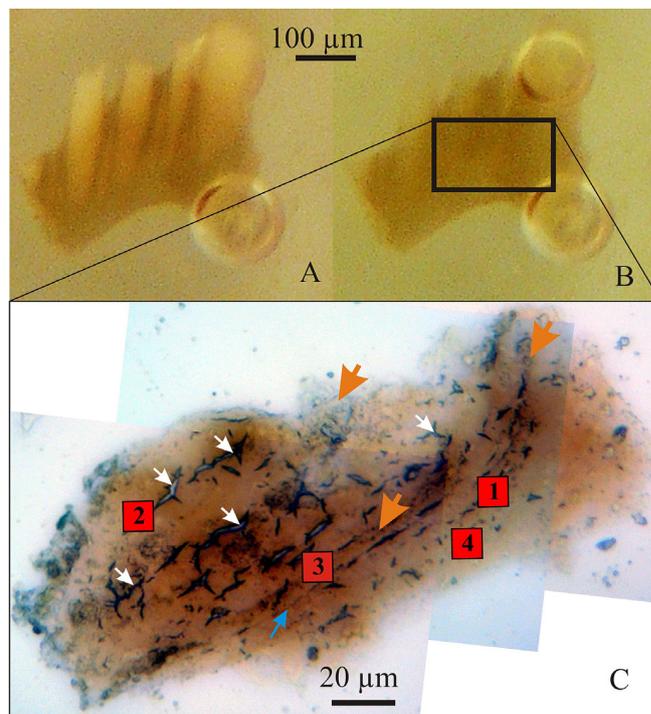


Рис. 2. Деминерализованный М-элемент *Youngquistognathus*. А, В — стадии деминерализации; С — деминерализованная органическая пленка. Белые стрелки отмечают трещины высыхания; голубая стрелка — складку, отвечающую границе ламелл; оранжевые стрелки — минеральные реликты альбидной ткани. Красными прямоугольниками отмечены участки, изученные атомно-силовой микроскопией

Fig. 2. Demineralized M-element of *Youngquistognathus*. А, В — stages of demineralization; С — demineralized organic film. White arrows mark the cracks; blue arrow — fold corresponding to the boundary of lamellae; orange arrows — mineralized relicts of the albid tissue. The red rectangles mark localities, which were studied by Atomic Force Microscopy

ническая пленка толщиной около 8 мкм представляет собой результат проекции на плоскость подложки (стекла) объемной структуры органической компоненты нанокompозита (рис. 2, С).

Продукты деминерализации были исследованы с помощью оптической (с пространственным разрешением 1 мкм) и атомно-силовой микроскопии (Ntegra Prima, NT-MDT, ЦКП «Геонаука», Сыктывкар; оператор В. А. Радаев). Компьютерная обработка атомно-силовых изображений и измерения проводились программой Gwyddion v. 2.48 (<http://gwyddion.net/>). Измерения осуществляли после выравнивания (приведение к горизонтали) рельефа по трем точкам и вычитания «фона», аппроксимированного полиномом второго порядка.

Результаты

Методы оптической микроскопии, использованные в данной работе, обладают пространственным разрешением до 0.44 мкм/пиксель, что дает возможность различать контрастные детали размером не менее 1 мкм. Такого разрешения недостаточно для того, чтобы наблюдать все особенности структуры органической пленки. В проходящем свете в деминерализо-

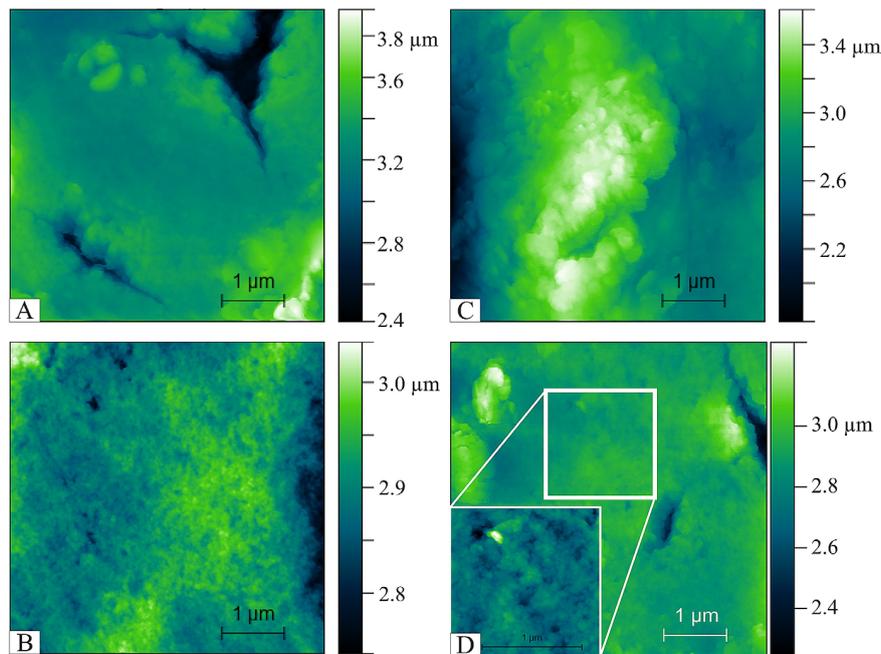


Рис. 3. Обзорные атомно-силовые изображения рельефа поверхности органической пленки: А — участок 1; В — участок 2; С — участок 3; D — участок 4

Fig. 3. General atomic force images of the relief of the organic film: A — locality 1; B — locality 2; C — locality 3; D — locality 4

ванном органическом веществе были отмечены реликты ламеллярной текстуры (соответствующие границам ламелл складки) и участки с неполной деминерализацией, отвечающие ядрам альбидной ткани (рис. 2, С). Альбидная ткань, характеризующаяся упорядоченной нанокомпозитной структурой, представляющей собой мезокристалл [5, 7], хуже подвергается деминерализации по сравнению с менее структурированной упорядоченными ламеллярной и параламеллярной тканями [2, 23]. На участках неполной деминерализации оптическими методами установлено наличие кристаллитов фосфата кальция. Кроме того, на органической пленке присутствуют артефакты высыхания в виде коротких, часто ветвящихся трещин (рис. 2, С). Участки для изучения с помощью атомно-силовой микроскопии выбирались в наименее нарушенных трещинами областях.

Изучение поверхности органических пленок, полученных при деминерализации конодонтовых элементов с помощью атомно-силовой микроскопии на четырех участках (рис. 2, С; 3) показало, что на трех участках (1, 2 и 4) поверхность имеет микроглобулярный рельеф (размер глобулей 40–60 нм, высота 20–30 нм) (рис. 3, 4). Глобули имеют правильную овальную форму. На двух участках (2 и 4) выявлена упорядоченность распределения глобулей, которые образуют линейные структуры («блоки») высотой 20–50 нм, расположенные с шагом 1.5–0.3 мкм (рис. 3, В, С). Близкие значения высоты глобулей делает «полосчатость» малоcontrastной. Вероятно, именно из-за низкой контрастности «блоки» практически не наблюдаются на участке 1 (рис. 3, А). Кроме протяженных «блоков», глобули также формируют неотчетливые короткие линейные и близкие к изометричным агрегаты. Линейные агрегаты состоят из 4–7 глобулей и имеют длину 130–350 нм (участки 1 и 2) (рис. 4, А, В). Изометричные агрегаты наблюдаются на участке 4 и

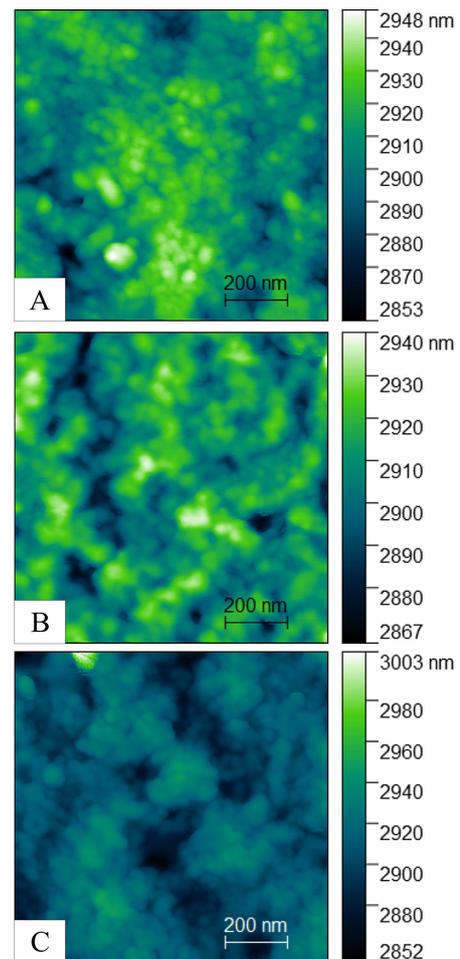


Рис. 4. Атомно-силовое изображение деталей рельефа поверхности органической пленки: А — участок 1; В — участок 2; С — участок 4

Fig. 4. Atomic force images of the details of relief of the organic film: A — locality 1; B — locality 2; C — locality 4



достигают в поперечнике 200—260 нм (рис. 4, С). При этом упорядоченность самих изометричных агрегатов приводит к образованию упомянутых ранее линейных структур («блоков»).

На участке 3 наблюдается частично деминерализованная альбидная ткань с кристаллитами апатита от 100 до 300 нм в поперечнике (рис. 5). На сохранившихся минерализованных участках видна плотная упаковка параллельно расположенных кристаллитов призматического габитуса (рис. 5).

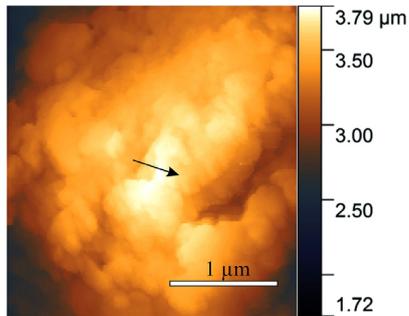


Рис. 5. Минерализованные реликты альбидной ткани (участок 3). Стрелкой отмечен сохранившийся блок кристаллитов
Fig. 5. Mineralized relicts of the albid tissue (locality 3). The arrow marks preserved set of crystallites

Обсуждение результатов

Выявленные с помощью атомно-силовой микроскопии в органическом веществе конодонтов линейные структуры («блоки»), распределенные с шагом 0.3—1.5 мкм, вероятнее всего, отвечают границам кристаллитов в ламеллярной и параламеллярной тканях. Шаг этих структур близок к диаметру кристаллитов (0.3—0.4 мкм), а их ориентировка отвечает преобладающей ориентировке кристаллитов. Вероятно, белковые пленки окружали кристаллиты, создавая органический каркас минерализованной ткани. Эти данные подтверждают разработанную ранее модель формирования твердых тканей конодонтов [2].

Следы фибриллярных структур в органических пленках из деминерализованных конодонтовых элементов, по данным атомно-силовой микроскопии, отсутствуют. Фибриллярная структура коллагена I и II типов с отчетливой поперечной исчерченностью (шаг 67 нм) хорошо диагностируется атомно-силовой микроскопией даже в существенно деформированных осаднении и высушиванием препаратах [8, 25]. Это позволяет предположить, что коллаген конодонтовых элементов не принадлежит к группе фибриллярных, т. е. к I, II, III, V, XI, XXIV и XXVII типам [11, 27]. Следует отметить, что именно фибриллярные коллагены I и II типов доминируют в минерализованных тканях позвоночных [11].

Наблюдаемая глобулярная структура коллагена конодонтовых элементов сходна со структурами, формируемыми нефибриллярными («сетчатыми») коллагенами при их осаднении на стеклянный гидрофильный субстрат [18, 20]. Из нефибриллярных коллагенов наиболее распространен коллаген IV типа [11], присутствие которого является синапоморфным признаком

многоклеточных [24]. Однако этот тип белка встречается у многоклеточных практически исключительно в базальных мембранах, а не в минерализованных тканях.

Таким образом, отсутствие следов фибриллярного и присутствие «сетчатого» коллагена в конодонтовых элементах дает возможность предположить их формирование за счет минерализации не соединительной (как костные ткани и дентин зубов позвоночных), а эпителиальной ткани. Не исключено, что специфика роста конодонтовых элементов [2] обусловила нехарактерное для многоклеточных формирование белковой основы для образования минерализованных тканей из нефибриллярного коллагена. Для вещества конодонтовых элементов предполагается внеклеточная секреция эпителиальной тканью [2]. Возможно, клеточные структуры эпителия формировали гомолог базальной мембраны на поверхности секреции, который впоследствии входил в состав минерализованных тканей.

Другой возможной интерпретацией полученных данных может быть существенное влияние вторичных процессов на наблюдаемую структуру органической матрицы. В этом случае глобулярное строение органической компоненты нанокompозита может быть объяснено денатурацией коллагена, поскольку для продукта денатурации, желатина, также характерно формирование глобулей. Однако глобули желатина формируются лишь при низких концентрациях, а также, как правило, имеют гораздо больший размер (около 200 нм) и неправильную форму [28, 29]. При высоких концентрациях желатин демонстрирует реликты фибриллярной структуры (толщина реликтов фибрилл 3—4 мкм) и не образует глобули [28]. Кроме того, желатин в отличие от органического вещества конодонтовых элементов не дает гистохимических реакций [2, 15] и не диагностируется в качестве коллагена электрофорезом [23]. Следовательно, маловероятно, что наблюдаемые структуры органического вещества конодонтовых элементов отражают результат денатурации фибриллярного коллагена, хотя этот вариант тоже нельзя полностью исключить из рассмотрения.

При интерпретации полученных результатов следует также учитывать, что при осаднении и высушивании объемная структура органической компоненты нанокompозита подвергалась деформациям, которые нарушили первичное пространственное расположение ее отдельных элементов, что обязательно должно было исказить структуру исследуемой органической пленки.

Заключение

По результатам проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

Органическая матрица ламеллярной ткани конодонтовых элементов представлена глобулярными белковыми агрегатами, сходными по структуре с нефибриллярным («сетчатым») коллагеном.

Наблюдаемые в органическом веществе конодонтов линейные структуры («блоки»), распределенные с шагом 0.3—1.5 мкм, вероятнее всего, соответствуют деформированному при деминерализации белковым пленкам, которые окружали кристаллиты фторапатита, создавая органический каркас минерализованной ткани.

Отсутствие следов фибриллярного коллагена в конодонтовых элементах дает возможность предположить их формирование за счет минерализации не соединительной (как в случае костных тканей и дентина зубов позвоночных), а эпителиальной ткани. В этом случае конодонтовые элементы не могут считаться гомологом минерализованных структур позвоночных, а некоторое гистологическое сходство конодонтовых элементов и зубов не является доказательством принадлежности конодонтов к позвоночным.

Автор выражает признательность В. А. Радаеву за помощь в проведении исследований на атомно-силовом микроскопе и анонимным рецензентам за конструктивные замечания. Работа выполнена при финансовой поддержке УрО РАН, проект № 15-18-5-37.

Литература

1. Журавлев А. В. Гистология и микроскульптура позднепалеозойских конодонтовых элементов. СПб: НПФ «Геосервис-Плюс». 2002. 94 с.
2. Журавлев А. В., Герасимова А. И. Альбидная ткань конодонтовых элементов: строение и модель формирования // Вестник Института геологии. 2015. № 10 (250). С. 21—27.
3. Журавлев А. В., Сапега В. Ф. Особенности состава твердых тканей у позднепалеозойских конодонтов по данным рентгеноструктурного анализа // Биокосные взаимодействия: жизнь и камень: Материалы III Международного симпозиума (Санкт-Петербург, 26—29 июня, 2007). СПб., 2007. С. 63—64.
4. Журавлев А. В., Штурм Е. В. Органическое вещество конодонтовых элементов // Материалы LXII сессии Палеонтологического общества. СПб., 2016. С. 61—62.
5. Россеева Е. В. Кристаллохимия и морфогенезис природных и биомиметических апатит_(CaF)-органических композитов: дис. канд. геол.-мин. наук. СПб.: СПбГУ, 2010, 209 с.
6. Тарасенко А. Б. Темпеститовые слои в ильменских глинах франского яруса Главного девонского поля (северо-запад Русской плиты) // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. Т. 153, кн. 4. 2011. С. 260—266.
7. Франк-Каменецкая О. В., Рождественская И. В., Россеева Е. В., Журавлев А. В. Уточнение атомной структуры апатита альбидной ткани позднедевонских конодонтов // Кристаллография. 2014. Том 59. № 1. С. 46—52.
8. Bozec L., van der Heijden G., and Horton M. Collagen Fibrils: Nanoscale Ropes // Biophysical Journal. 92, 2007. P. 70—75.
9. Donoghue P. C. J. Growth and patterning in the conodont skeleton // Phil. Trans. Royal Society London. B. 353. 1998. P. 633—666.
10. Frank-Kamenetskaya O. V., Rosseeva E. V., Zhuravlev A. V., Rozhdstvenskaya I. V., Banova I. I., Simon P., Buder J., Carrillo-Cabrera W., Kniep R. Hard tissues of S-elements of late Paleozoic conodont: microstructural and crystallographic aspects // Fedorov Session 2008. Abstracts. RMS DPI 2008-2-72-1. P. 229—231.
11. Fratzl P. (ed.) Collagen. Structure and Mechanics. Springer, 2008. 506 p.
12. Hass W. H., Lindberg M. L. Orientation of the crystal units in conodonts // Journal of Paleontology. 20, 1946. P. 501—504.
13. Katvala E. C., Henderson C. M. Chemical element distributions within conodont elements and their functional implications // Paleobiology. 38, 2012. P. 447—458. doi:10.1666/11038.1.
14. Kemp A. A refined method for the staining of organic remnants in conodont elements // Ichthyolith Issues 20, 2000. P. 44—45.
15. Kemp A. Amino acid residues in conodont elements // Journal of Paleontology. 76(3), 2002. P. 518—528.
16. Kemp A., Nicoll R. S. A histochemical analysis of biological residues in conodont elements // Modern Geology. 21(3), 1997. P. 197—213.
17. Lindström, M., Ziegler, W. Feinstrukturelle Untersuchungen an Conodonten. 1. Die Überfamilie Panderodontacea // Geologica et Palaeontologica. 5, 1971. S. 9—33.
18. Miranda Coelho N., González-García C., Planell J. A., Salmeryn-Sánchez M. and Altankov G. Different assembly of type IV collagen on hydrophilic and hydrophobic substrata alters endothelial cells interaction // European Cells and Materials. 19, 2010. P. 262—272.
19. Nemliher J., Kallaste T. Conodont bioapatite resembles vertebrate enamel by XRD properties // Estonian Journal of Earth Sciences. 61(3), 2012. P. 191—192.
20. Necedal I., Espinosa H., Fukui Y., Kim K.-H. Imaging of in Vitro Collagen Fibers by Atomic Force Microscopy// Nanoscale. 3(1), 2006. P. 65—75.
21. Pierce R. M., Langenheim R. L. Ultrastructure in *Palmatolepis* sp. and *Polygnathus* sp. // Geological Society of America, Bulletin. 80(7), 1969. P. 1397—1400.
22. Pucéat E., Reynard B., Lécuyer C. Can crystallinity be used to determine the degree of chemical alteration of biogenic apatites? // Chemical Geology, 205. 2004. P. 83—97
23. Rosseeva E., Borrmann H., Cardoso-Gil R., Carrillo-Cabrera W., Frank-Kamenetskaya O. V., Öztan Y., Prots Y., Schwarz U., Simon P., Zhuravlev A. V., and Kniep R. Evolution and Complexity of Dental (Apatite-Based) Biominerals: Mimicking the Very Beginning in the Laboratory // Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe, Scientific Report 2009—2010. 2011. P. 171—176.
24. Sperling E. A., Pisani D., Peterson K. J. Poriferan paraphyly and its implications for Precambrian palaeobiology. In: P. Viskers-Rich & P. Komarower (eds.) The rise and fall of the Ediacarian biota. Geological Society of London, Special Publication 286. 2007. P. 355—368.
25. Stylianou A., Yova D. Surface nanoscale imaging of collagen thin films by Atomic Force Microscopy // Materials Science and Engineering: C. 33(5), 2013. P. 2947—2957.
26. Trotter J. A., Eggins S. M. Chemical analysis of conodont apatite determined by laser ablation ICPMS // Chemical Geology. 233, 2006. P. 196—216. doi:10.1016/j.chemgeo.2006.03.004
27. Van Der Rest M., Garrone R. Collagen family of proteins // The FASEB Journal. 5, 1991. P. 2814—2823.
28. Wang Y., Yang H., Regenstein J. M. Characterization of Fish Gelatin at Nanoscale Using Atomic Force Microscopy// Food Biophysics. 3, 2008. P. 269—272.
29. Yang H., Wang Y., Regenstein J. M., Rouse D. B. Nanostructural Characterization of Catfish Skin Gelatin Using Atomic Force Microscopy // Journal of food science C: Food Chemistry and Toxicology. 72(8), 2007. P. 430—440.
30. Zhuravlev A. V., Shevchuk S. S. Strontium distribution in Upper Devonian conodont elements: a palaeobiological proxy // Riv. It. Paleontol. Strat. 123(2), 2017. P. 203—210.
31. Zhuravlev, A. V., Sokiran, E. V., Evdokimova, I. O., Dorofeeva, L. A., Rusetskaya, G. A., and Małkowski, K. Faunal and facies changes at the Early-Middle Frasnian boundary in the



north-western East European Platform // Acta Palaeontologica Polonica. 51 (4), 2006. P. 747–758.

32. Ziegler W., Lindström M. Fortschrittsbericht Conodonten // Paläontologische Zeitschrift. 49(4), 1975. S. 565–598.

References

- Zhuravlev A. V. *Gistologiya i mikroskulptura pozdnepaleozoiskih konodontovykh elementov* (Histology and microsculpture of Late Paleozoic conodont elements). St. Petersburg: Geoservis-Plyus. 2002, 94 pp.
- Zhuravlev A. V., Gerasimova A. I. *Albidnaya tkan konodontovykh elementov: stroenie i model formirovaniya* (Albide tissue of conodont elements: structure and model of formation). Vestnik of Institute of geology Komi SC UB RAS. 10 (250), 2015, pp. 21–27.
- Zhuravlev A. V., Sapaga V. F. *Osobennosti sostava tverdykh tkanei u pozdnepaleozoiskih konodontov po dannym rentgenostruktornogo analiza* (Features of composition of solid tissues for Late Paleozoic conodonts according to X-ray analysis). Proceedings, St. Peterburg, 2007, pp. 63–64.
- Zhuravlev A. V., Shturm E. V. *Organicheskoe veschestvo konodontovykh elementov* (Organic matter of conodont elements). Proceedings of conference of paleontological society. St. Petersburg, 2016, pp. 61–62.
- Rosseeva E. V. *Kristallohimiya i morfogenezis prirodnih i biomimeticheskikh apatit_(CaF)-organicheskikh kompozitov* (Crystal chemistry and morphogenesis of natural and biomimetic apatite-organic composites). Candidate thesis. St. Petersburg: SPbGU, 2010, 209 pp.
- Tarasenko A. B. *Tempestitovye sloi v il'menskih glinah franskogo yarusa Glavnogo devonskogo polya (severo-zapad Russkoi plity)* (Tempest layers in ilmen clays of Frasnian stage of Main Devonian field (north-west of Russian plate). Notes of Kazan University. V. 153, Book 4, 2011, pp. 260–266.
- Frank-Kamenetskaya O. V., Rozhdestvenskaya I. V., Rosseeva E. V., Zhuravlev A. V. *Utochnenie atomnoi struktury apatita al'bidnoi tkani pozdnedevonskikh konodontov* (Clarification of atomic structure of apatite of albide tissue of Late Devonian conodonts). Kristallografiya, V 59, № 1, 2014, pp. 46–52.
- Bozec L., van der Heijden G., and Horton M. Collagen Fibrils: Nanoscale Ropes. Biophysical Journal. 92, 2007. P. 70–75.
- Donoghue P. C. J. Growth and patterning in the conodont skeleton. Phil. Trans. Royal Society London. B. 353, 1998. P. 633–666.
- Frank-Kamenetskaya O. V., Rosseeva E. V., Zhuravlev A. V., Rozhdestvenskaya I. V., Banova I. I., Simon P., Buder J., Carrillo-Cabrera W., Kniep R. Hard tissues of S-elements of late Paleozoic conodont: microstructural and crystallographic aspects. Fedorov Session 2008. Abstracts. RMS DPI 2008-2-72-1. P. 229–231.
- Fratzl P. (ed.) Collagen. Structure and Mechanics. Springer, 2008. 506 p.
- Hass W.H., Lindberg M.L. Orientation of the crystal units in conodonts. Journal of Paleontology. 20, 1946. P. 501–504.
- Katvala E.C. & Henderson C.M. Chemical element distributions within conodont elements and their functional implications. Paleobiology. 38, 2012. P. 447–458. doi:10.1666/11038.1.
- Kemp A. A refined method for the staining of organic remnants in conodont elements. Ichthyolith Issues 20, 2000. P. 44–45.
- Kemp A. Amino acid residues in conodont elements. Journal of Paleontology. 76(3), 2002. P. 518–528.
- Kemp A. & Nicoll R. S. A histochemical analysis of biological residues in conodont elements. Modern Geology. 21(3), 1997. P. 197–213.
- Lindström, M. & Ziegler, W. Feinstrukturelle Untersuchungen an Conodonten. 1. Die Überfamilie Panderodontacea. Geologica et Palaeontologica. 5, 1971. S. 9–33.
- Miranda Coelho N., González-García C., Planell J. A., Salmeryn-Sánchez M. and Altankov G. Different assembly of type IV collagen on hydrophilic and hydrophobic substrata alters endothelial cells interaction. European Cells and Materials. 19, 2010. P. 262–272.
- Nemliher J. & Kallaste T. Conodont bioapatite resembles vertebrate enamel by XRD properties. Estonian Journal of Earth Sciences. 61(3), 2012. P. 191–192.
- Nocedal I., Espinosa H., Fukui Y., Kim K.-H. Imaging of in Vitro Collagen Fibers by Atomic Force Microscopy. Nanoscale. 3(1), 2006. P. 65–75.
- Pierce, R. M. & Langenheim, R. L. Ultrastructure in *Palmatolepis* sp. and *Polygnathus* sp. Geological Society of America, Bulletin. 80(7), 1969. P. 1397–1400.
- Pucéat, E., Reynard, B., Lécuyer, C. Can crystallinity be used to determine the degree of chemical alteration of biogenic apatites?. Chemical Geology, 205. 2004. P. 83–97.
- Rosseeva E., Borrmann H., Cardoso-Gil R., Carrillo-Cabrera W., Frank-Kamenetskaya O. V., Öztan Y., Prots Y., Schwarz U., Simon P., Zhuravlev A. V., and Kniep R. Evolution and Complexity of Dental (Apatite-Based) Biominerals: Mimicking the Very Beginning in the Laboratory. Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe, Scientific Report 2009–2010. 2011. P. 171–176.
- Sperling E.A., Pisani D., and Peterson K. J. Poriferan paraphyly and its implications for Precambrian palaeobiology. In: P. Viskers-Rich & P.Komarower (eds.) The rise and fall of the Ediacarian biota. Geological Society of London, Special Publication 286. 2007. P. 355–368.
- Stylianou A. & Yova D. Surface nanoscale imaging of collagen thin films by Atomic Force Microscopy. Materials Science and Engineering: C. 33(5), 2013. P. 2947–2957.
- Trotter J.A. & Eggins S.M. Chemical analysis of conodont apatite determined by laser ablation ICPMS. Chemical Geology. 233, 2006. P. 196–216. doi:10.1016/j.chemgeo.2006.03.004
- Van Der Rest M. & Garrone R. Collagen family of proteins. The FASEB Journal. 5, 1991. P. 2814–2823.
- Wang Y., Yang H., Regenstein J. M. Characterization of Fish Gelatin at Nanoscale Using Atomic Force Microscopy. Food Biophysics. 3, 2008. P. 269–272.
- Yang H., Wang Y., Regenstein J. M., and Rouse D. B. Nanostructural Characterization of Catfish Skin Gelatin Using Atomic Force Microscopy. Journal of food science C: Food Chemistry and Toxicology. 72(8), 2007. P. 430-440.
- Zhuravlev A. V. & Shevchuk S. S. Strontium distribution in Upper Devonian conodont elements: a palaeobiological proxy. Riv. It. Paleontol. Strat. 123(2), 2017. P. 203–210.
- Zhuravlev, A. V., Sokiran, E. V., Evdokimova, I. O., Dorofeeva, L. A., Rusetskaya, G. A., and Małkowski, K. Faunal and facies changes at the Early-Middle Frasnian boundary in the north-western East European Platform. Acta Palaeontologica Polonica. 51 (4), 2006. P. 747–758.
- Ziegler W. & Lindström M. Fortschrittsbericht Conodonten. Paläontologische Zeitschrift. 49(4), 1975. S. 565–598.