МИКРОТВЕРДОСТЬ МИНЕРАЛИЗОВАННЫХ ТКАНЕЙ КОНОДОНТОВ

А. В. Журавлев

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

В статье рассматриваются данные о микротвердости минерализованных тканей конодонтов, представленных органо-минеральными композитами на основе коллагена и фторгидроксиапатита. Информация о механических свойствах тканей важна для биомеханических интерпретаций, а также дает возможность оценить функциональное значение тканевой дифференциации конодонтовых элементов. Материалом для исследования послужили конодонтовые элементы хорошей сохранности из верхнего девона — карбона Восточно-Европейской платформы, востока Печорской плиты и Южного Притиманья. Изучены особенности состава и строения основных тканей и проведены измерения их микротвердости по Виккерсу. По результатам микрозондового анализа средний состав минеральной компоненты различных тканей отличается незначительно. При этом ткани сильно различаются по содержанию белковой компоненты и структурно-текстурным характеристикам. Измерения микротвердости показали различия между тканями и наличие существенных вариаций в пределах одного типа ткани. Наибольшей средней микротвердостью (3.1 ГПа) обладает параламеллярная ткань, несколько ниже эта величина у альбидной ткани (2.9 ГПа), еще ниже у ламеллярной и интерламеллярной тканей (2.6 ГПа и 2.1 ГПа соответственно). Микротвердость демонстрирует отсутствие значимой зависимости от вариаций химического состава минеральной компоненты, но при этом сильно зависит от содержания органического вещества и пористости.

Ключевые слова: конодонты, минерализованные ткани, микротвердость.

MICROHARDNESS OF THE CONODONT MINERALIZED TISSUES

A. V. Zhuravlev

Institute of Geology Komi SC UB RAS, Syktyvkar

The article considers the data on the microhardness of mineralized tissues of conodonts, represented by organo-mineral composites based on collagen and fluorohydroxyapatite. Information on the mechanical properties of tissues is important for biomechanical interpretations, and also provides an opportunity to evaluate the functional significance of tissue differentiation of conodont elements. The conodont elements of good preservation from the Upper Devonian — Carboniferous of the East European Platform, the east of the Pechora Plate, and the southern Cis-Timans were used for the study. The peculiarities of the composition and structure of the main tissues were studied and their Vickers' microhardness was measured. According to the results of microprobe analysis, the average composition of the mineral component of various tissues differs slightly. At the same time, the tissues vary significantly in the content of the protein component and the structural and textural characteristics. Microhardness measurements showed differences between tissues and the presence of variations within a single tissue type. Paralamellar tissue has the highest average microhardness (3.1 GPa), this value is somewhat lower in albid tissue (2.9 GPa), and even lower in lamellar and interlamellar tissues (2.6 GPa and 2.1 GPa, respectively). Microhardness demonstrates the absence of a significant dependence on variations in the chemical composition of the mineral component (content of F, Sr, and Na), but it strongly depends on the content of organic matter and tissue porosity. In general, the differentiation of tissues by microhardness is due to textural and structural differences and variations in the content of the organic component.

Keywords: conodonts, mineralized tissues, microhardness.

Введение

Конодонты представляют собой полностью вымершую группу палеозойско-раннемезозойских морских организмов неясного систематического положения. В ископаемом состоянии от них остаются минерализованные части ротового аппарата — конодонтовые элементы. Конодонтовые элементы являются органо-минеральными композитами на основе фторгидроксиапатита и коллагеноподобного белка [14, 16, 18]. Особенности строения и вариации в содержании органического вещества позволяют различить ряд минерализованных тканей. В корональной части выделяются ламеллярная, интерламеллярная, параламеллярная и альбидная ткани. Наиболее минерализованная ткань — альбидная, она содержит менее 1 % органической компоненты и представлена пористым мезокристаллом — упорядоченным апатит-(CaF)-белковым композитом [10]. Далее в порядке возрастания содержания органического вещества идут параламеллярная, ламеллярная и интерламеллярная ткани [3, 4].

Состав и структура минерализованных тканей конодонтов достаточно хорошо изучены (см. обзоры [1, 12]). Однако данные о механических свойствах этих

тканей практически отсутствуют. Такого рода информация может позволить более обоснованно проводить биомеханические и морфофункциональные интерпретации, а также даст возможность оценить функциональное значение тканевой дифференциации конодонтовых элементов [5].

Кроме того, относительная простота строения и состава тканей конодонтовых элементов по сравнению с минерализованными тканями позвоночных [13] позволяет использовать их как основу для разработки методов синтеза упорядоченных биомиметических апатит-белковых композитов [18].

Ряд исследователей указывали на влияние содержания фосфора, стронция и фтора в биоапатите минерализованных тканей позвоночных на их микротвердость [17, 18]. При этом существует и противоположная точка зрения, заключающаяся в том, что твердость тканей зависит исключительно от степени их минерализации [15].

Задача данной работы состоит в оценке влияния особенностей состава и строения минерализованных тканей конодонтов на их механические свойства (микротвердость).

Материал и методы

Материалом для исследований механических свойств твердых тканей послужили конодонтовые элементы хорошей сохранности (ИОК = 1, что отвечает температуре катагенеза менее 60 °С, и отсутствие следов перекристаллизации) из верхнего девона (франкий и фаменский ярусы) Восточно-Европейской платформы, верхнего девона — нижнего карбона (верхний фамен — турне) востока Печорской плиты, среднего карбона Южного Притиманья (московский ярус). Конодонты раннего и среднего франа (*Youngquistognathus praeangustidiscus* Zhuravlev, *Youngquistognathus* sp., *Polygnathus reimersi* Kuzmin, *P. pseudoxylus* Kononova, Alekseev, Barskov, Reimers, *Mehlinia gradata* Youngquist, *Ligonodina* sp.) происходят из разрезов Главного девонского поля (бассейны рр. Волхов и Сясь, а также южный берег оз. Ильмень), позднего франа — раннего фамена (*Mitrellataxis conoidalis* Dzik, *Polygnathus* sp.) — из разрезов Центрального девонского поля (карьеры Русский Брод и Каменка). Позднефаменско-турнейские конодонты (*Polygnathus parapetus* Druce, *Siphonodella bella* Kononova et Migdisova) собраны в разрезах в бассейне р. Кожвы (юг Печорской гряды). Среднекаменноугольные (московские) конодонты (*Declinognathodus* sp.) происходят из скважины «Аныбская-ЗР» (Юго-Западное Притиманье).

Конодонтовые элементы из указанных местонахождений фиксировались в эпоксидной смоле, шлифовались и полировались. Полированная поверхность изучалась оптическими и электронно-микроскопическими методами, а также использовалась для определения микротвердости (рис. 1).

Микротвердость была изучена в 22 конодонтовых элементах (180 измерений) по методу Виккерса с помощью микротвердомера ПМТ-3 [7]. Использовалась нагрузка 20 г при времени экспозиции 5 с, точность измерения отпечатка индентора составляла 0.15 мкм, а точность определения микротвердости — 0.1 ГПа. Результаты определения микротвердости приведены в приложении (DOI: 10.13140/RG.2.2.26852.01921).

Рис. 1. Пришлифовка S-элемента рода *Youngquistognathus*: А — оптическое изображение. Красные стрелки отмечают места определения микротвердости; В — электронно-микроскопическое изображение в режиме BSE. Условные обозначения: *al* — альбидная ткань; *lm* — ламеллярная ткань; *plm* — параламеллярная ткань.

Fig. 1. Polished section of S-element of *Youngquistognathus*: А — optic image. Red arrows mark points of microhardness measurements; В — SEM image (BSE). Legend: *al* — albid tissue; *lm* — lamellar tissue; *plm* — paralamellar tissue

Состав твердых тканей определялся на электронном микроскопе VEGA TESCANA с рентгеновским энергодисперсионным спектрометром VEGA 3LMN, INCAENERGY 450 (Tescan, Чехия) при ускоряющем напряжении 20 КВ. Содержания элементов (Ca, Na, Sr, P, F, O) пересчитывали в атомные проценты. В качестве стандартов использовали: волластонит для кальция, GaP для фосфора, флюорит для фтора, SrF₂ для стронция, альбит для натрия и SiO₂ для кислорода. Состав был определен для альбидной (18 измерений), ламеллярной (16 измерений) и параламеллярной (7 измерений) тканей. По аналогии с минерализованными тканями позвоночных предполагается, что органическая и неорганическая компоненты конодонтовых элементов находятся в химическом взаимодействии [19]. По этой причине расчеты формул минеральной компоненты (апатита) по данным элементного состава не проводили.

Оценку содержания органического вещества в тканях по причине крайне малых размеров и веса конодонтовых элементов (вес одного элемента составляет около 10⁻⁵ г) проводили по соотношению объема конодонтового элемента и объема органического вещества после деминерализации. Измерения проводили с помощью оптического микроскопа и корректировали по данным рентгеновской микротомографии. При этом предполагалась плотность минеральной составляющей 2.8 г/см³, а плотность органической составляющей 1.3 г/см³. Точность такого метода крайне низкая, поэтому результаты рассматриваются как оценочные и пригодны лишь для качественного, а не количественного сравнения [3, 4].

Краткая характеристика основных тканей конодонтовых элементов

По результатам проведенных нами ранее исследований [3, 4, 6] и литературным данным [10, 14, 16, 18] все твердые ткани корональной части конодонтовых элементов представлены композитами на основе фторгидроксиапатита и коллагеноподобного белка. Данные трихромного окрашивания по Ван Гизону и результаты атомно-силовой микроскопии показывают, что органическое вещество всех тканей корональной части конодонтовых элементов имеет одинаковый состав и представлено коллагеноподобным белком, вероятно нефибриллярного типа [3, 4, 6, 16]. Ткани сильно различаются по содержанию белковой компоненты: в ламеллярной ткани она составляет примерно 3–4 %, а в альбидной — менее 1 %. Параламеллярная ткань, скорее всего, содержит промежуточное количество органического вещества.

Кроме содержания органической компоненты, ткани корональной части отличаются структурно-текстурными особенностями. Альбидная ткань образована высокоупорядоченными нанокристаллитами апатита-(CaF), которые формируют пористый «мезокристалл» [10]. Поры в альбидной ткани обладают различной морфологией и часто распределены упорядоченно [2] (рис. 2). Общая пористость альбидной ткани, оцененная по электронно-микроскопическим изображениям сечений и по рентгеновским микротомограммам, варьирует в широких пределах (3–30 %) и локально может достигать 30 %. Средний размер пор составляет около 1 мкм при диапазоне вариаций от 0.3 мкм до

Рис. 2. Поры в альбидной и параламеллярной тканях. Поперечное сечение Ра-элемента *Youngquistognathus praeangustidiscus* Zhuravlev (р. Сясь, нижний фран). Электронно-микроскопическое изображение в режиме BSE. Условные обозначения тканей см. на рис. 1

Fig. 2. Pores in the albid and paralamellar tissues. Transverse section of Pa element of *Youngquistognathus praeangustidiscus* Zhuravlev (Syas River, lower Frasnian). SEM image (BSE). See fig. 1 for legend

13 мкм. Параламеллярная ткань сформирована крупными кристаллитами, относительно плотно упакованными по призматическим граням [11]. Кристаллиты слагают слоистую (ламеллярную) текстуру с толщиной ламелл от 0.4 мкм до первых микрон. В параламеллярной ткани отмечаются тонкие поры (0.3–0.8 мкм), приуроченные преимущественно к границам ламелл (рис. 2). Общая пористость этой ткани не превышает 1.5 %.

Ламеллярная ткань состоит из кристаллитов апатита-(CaF), окруженных органическим веществом. Размер и морфология кристаллитов варьирует в широких пределах, их длина может быть от десятых долей микрона до 6 мкм, а диаметр — от 0.2 до 0.9 мкм. Кристаллиты слагают отчетливо слоистую (ламеллярную) текстуру, границы между ламеллами обогащены

органическим веществом и стронцием (до 0.65 %) [20].

Интерламеллярная ткань сходна по строению с ламеллярной, но отличается более высоким содержанием органического вещества [1].

По степени упорядоченности кристаллитов и однородности ткани образуют ряд от слабоупорядоченных и неоднородных (со слоистой, ламеллярной текстурой) интерламеллярной и ламеллярной тканей до высокоупорядоченной и однородной (массивной) альбидной ткани.

Результаты

По результатам микронзондового анализа средний состав минеральной компоненты различных тканей практически не отличается и соответствует апатиту, состав которого близок к стехиометрическому (средняя величина соотношений Ca/P и (Ca+Na+Sr)/P близки к стехиометрическому значению 1.67) (табл. 1). При этом локальные вариации состава довольно значительны (табл. 2). Отмечены вариации в содержании натрия, стронция и фтора, а также отклонения соотношения (Ca+Na+Sr)/P от стехиометрического (вариации от 1.62 до 1.77).

Измерения микротвердости показали некоторые различия между разными тканями и наличие существенных вариаций в пределах одного типа ткани (рис. 3, таблица 2). Средние значения микротвердости приведены в таблице 3.

Наибольшей средней микротвердостью (3.1 ГПа) обладает параламеллярная ткань, но при этом она характеризуется и наибольшим разбросом значений микротвердости — от 1.6 до 5.7 ГПа (стандартное отклонение 1.0). Несколько ниже и менее изменчива (от 1.9 до 4.8 ГПа) микротвердость альбидной ткани (среднее значение 2.9 ГПа при стандартном отклонении 0.7). Ламеллярная ткань демонстрирует более низкую и слабее варьирующую микротвердость (в среднем 2.6 ГПа, стандартное отклонение 0.5, диапазон вариаций от 1.8 до 4.0 ГПа). Для этой ткани установлена слабопроявленная анизотропия микротвердости: поперек ламеллы она несколько выше (в среднем 2.7 ГПа), чем вдоль ламеллы (2.5 ГПа). Однако эти различия средних величин статистически не значимы. Минимальной микротвердостью обладает интерламеллярная ткань (от 2.0 до 2.2 ГПа, в среднем 2.1 ГПа).

Следует отметить, что измеряемая величина микротвердости является интегральной характеристикой, поскольку размеры индентора значительно превышают размер отдельных кристаллитов во всех типах тканей. По этой причине на значение микротвердости оказы-

Таблица 1. Средний состав минеральной компоненты тканей корональной части конодонтовых элементов (вес. %)

Table 1. Mean composition of the mineral component of the tissues of conodont element crown (wt. %)

Ткань Tissue	Содержания (вес. %) Content (wt. %)						(Ca+Na+Sr)/P (at.%)	Ca/P (at.%)	Количество измерений Number of measurements
	O	P	Ca	F	Na	Sr			
Ламеллярная Lamellar	37.3	17.7	37.7	4.2	0.3	0.4	1.71	1.65	26
Параламеллярная Paralamellar	36.6	17.1	36	4.6	0.4	0.4	1.70	1.63	7
Альбидная Albid	36.5	17.3	36.8	3.7	0.5	0.4	1.67	1.64	16

Рис. 3. Распределение значений микротвердости в тканях корональной части конодонтовых элементов: А — альбидная; В — параламеллярная; С — ламеллярная

Fig. 3. Distribution of the microhardness values in the tissues of conodont element crown: А — albid; В — paralamellar; С — lamellar

вают влияние не только механические свойства минеральной компоненты, но и текстурно-структурные характеристики ткани и содержание органического вещества.

Обсуждение результатов

Для тканей девяти конодонтовых элементов, по которым получены данные о составе биоапатита и значения микротвердости, установлено отсутствия значимых корреляций микротвердости и содержания Са, Na, Sr и Р. Соотношение $(Ca+Sr+Na)/P$, характеризующее относительную долю вакансий в позиции кальция в биоапатите, также демонстрирует отсутствие статистически значимого влияния на микротвердость при общем тренде снижения микротвердости с увеличением значения $(Ca+Sr+Na)/P$ (рис. 4). Для альбидной ткани этот тренд проявлен только в интервале значений $(Ca+Sr+Na)/P$ менее 1.66, а для ламеллярной ткани практически отсутствует.

Таким образом, микротвердость демонстрирует отсутствие устойчивой зависимости от вариаций химического состава как в пределах одной ткани, так и для различных типов тканей на уровне отдельных конодонтовых элементов.

В альбидной ткани вариации микротвердости показывают зависимость от пористости. На девяти конодонтовых элементах (16 замеров) установлена обратная корреляция микротвердости этой ткани и общей пористости, оцененной по электронно-микроскопическим изображениям (рис. 5). Такая корреляция, скорее всего, обусловлена тем, что размер пор в альбидной ткани (обычно менее 1 мкм по [2]) значительно меньше отпечатка индентора (около 10–15 мкм), поэтому на глубину отпечатка, по которой оценивается микротвердость, влияет не столько размер и морфология отдельных пор, сколько общая пористость. Можно предположить, что именно значительная пористость альбидной

Таблица 2. Локальные определения состава и микротвердости (HV) тканей конодонтовых элементов

Table 2. Local measurements of composition and microhardness (HV) of conodont element tissues

Ткань Tissue	Содержания в вес. % Content in wt. %						Ca+Na+Sr/P (at. %)	HV (GPa)
	O	F	Na	P	Ca	Sr		
Альбидная Albid	38.86	4.72	0.16	18.06	38.3	0.4	1.66	2.3
	39.41	5.88	0.11	18.24	38.86	0.62	1.67	2.3
	33.64	4.51	0.23	17.51	37.75	0.43	1.69	3.5
	33.99	4.26	0.66	17.01	36.36	0.27	1.71	3.5
	38.15	5.16	0	15.73	32.67	0.38	1.64	3.36
	36.28	4.3	0	17.19	36.32	0.05	1.65	2.5
	36.98	4.99	0	16.87	35.14	0.1	1.62	3.66
	38.48	4.25	0	16.14	33.82	0.24	1.65	2.86
	39.95	4.17	0.23	18.49	39.36	0.54	1.67	2.83
Ламеллярная Lamellar	34.02	3.44	0.79	17.59	36.96	0.21	1.69	2.47
	33.78	4.03	0.64	17.54	37.33	0.25	1.70	2.46
	33.47	5.65	0.45	16.62	36.71	0.95	1.77	2.22
	33.99	3.75	0.61	16.91	36.17	0.26	1.71	2.46
	36.4	4.72	0	16.44	35.17	0.26	1.72	1.77
	36.83	4.66	0	16.65	35.17	0.42	1.69	1.77
	37.21	3.98	0	16.6	34.85	0.11	1.67	2.59
Параламеллярная Paralamellar	33.91	3.4	0.87	17.41	36.83	0.26	1.71	2.56
	36.33	4.98	0	16.62	35.26	0.65	1.70	3.66

Таблица 3. Средние значения микротвердости по Виккерсу тканей корональной части конодонтовых элементов
Table 3. Mean values of Vickers' microhardness of the tissues of conodont element crown

Ткань Tissue	Микротвердость (ГПа) Microhardness (GPa)	Стандартное отклонение Standard deviation	Количество измерений Number of measurements
Ламеллярная Lamellar	2.55	0.5	65
Параламеллярная Paralamellar	3.10	1.0	45
Альбидная Albid	2.94	0.7	60
Интерламеллярная Interlamellar	2.14	0.1	5

Рис. 4. Зависимость микротвердости (HV) тканей конодонтовых элементов от величины соотношения $(Ca+Na+Sr)/P$. Условные обозначения: 1 — альбидная ткань; 2 — параламеллярная ткань; 3 — ламеллярная ткань

Fig. 4. Microhardness (HV) and $(Ca+Na+Sr)/P$ of the tissues of conodont elements. Legend: 1 — albid tissue; 2 — paralamellar tissue; 3 — lamellar tissue

ткани (в среднем около 16 % для изученных конодонтовых элементов) определяет ее существенно более низкую микротвердость по сравнению с кристаллическим фторгидроксиапатитом, несмотря на высокую упорядоченность кристаллитов и низкое содержание органического вещества. Из графика на рис. 5 следует, что микротвердость альбидной ткани при нулевой пористости будет близка к 5.3 ГПа, то есть к средней микротвердости кристаллического апатита (5.33 ГПа) [7]. В других

типах тканей пористость не превышает 1.5 %, поэтому ее влияние на микротвердость не оценивалось.

Если рассматривать непористые разновидности тканей, то максимальной микротвердостью (около 5 ГПа) будет обладать наиболее однородная альбидная ткань с высокоупорядоченными кристаллитами. Несколько меньшая микротвердость (в среднем 3.1 ГПа) характерна для параламеллярной ткани с плотной упаковкой кристаллитов и слабопроявленной слоистой текстурой. Еще меньшей микротвердостью обладают ламеллярная (в среднем 2.6 ГПа) и интерламеллярная (в среднем 2.1 ГПа) ткани с относительно слабоупорядоченными кристаллитами и отчетливой слоистой (ламеллярной) текстурой, намеченной неоднородным распределением органического вещества и стронция. Влияние на микротвердость неоднородности ткани на границах ламелл косвенно подтверждается различиями значений микротвердости, измеренных вдоль и поперек ламелл. Рассмотренный выше ряд тканей со снижением микротвердости также характеризуется последовательным повышением содержания органического вещества.

Исходя из имеющихся данных, можно предположить, что основным определяющим фактором вариаций микротвердости являются структурно-текстурные особенности тканей (включая пористость) и по-

Рис. 5. Соотношение общей пористости и микротвердости (HV) альбидной ткани

Fig. 5. Total porosity vs microhardness (HV) of the albid tissue

рядок содержания в них органического вещества, а не особенности химического состава апатита. Этот вывод согласуется с результатами Gutiérrez-Salazara и Reyes-Gasga [15] по эмали и дентину зубов. Данные исследователи не нашли статистически значимых зависимостей микротвердости этих тканей от содержания примесей в апатите. Согласно их исследованиям, микротвердость тканей зубов зависит от степени минерализации, а также демонстрирует несколько большие значения в поперечном сечении зуба по сравнению с продольным [15].

Следует отметить, что микротвердость тканей корональной части конодонтовых элементов близка к таковой эмали зубов человека (3.0–4.25 ГПа) и значительно превышает микротвердость дентина (0.6–0.8 ГПа) и цемента зубов (0.45–0.55 ГПа) [8, 9].

Заключение

Микротвердость минерализованных тканей конодонтовых элементов изменяется в диапазоне от 1.5 до 5.7 ГПа, в среднем составляя 2.8 ГПа. Предполагается, что дифференциация тканей по микротвердости обусловлена текстурно-структурными различиями и вариациями в содержании органической компоненты. Изменения микротвердости в рамках одной ткани, вероятно, определяются особенностями распределения органического вещества, упорядоченностью кристаллитов, а также локальной пористостью. Содержание F, Na и Sr в апатите и соотношение Ca/P не оказывают существенного влияния на микротвердость тканей. Полученные данные позволяют проводить обоснованные биомеханические реконструкции конодонтовых элементов и аппаратов, а также оценить функциональное значение гистологических преобразований в филоморфогенезах конодонтов.

Автор выражает благодарность А. С. Шуйскому за помощь в электронно-микроскопических исследованиях в ЦКП «Геонаука», а также рецензентам за конструктивные замечания, способствовавшие улучшению работы.

Литература

1. Журавлев А. В. Гистология и микроскульптура позднепалеозойских конодонтовых элементов. СПб.: Геосервис-Плюс, 2002. 94 с.
2. Журавлев А. В. Морфология порово-канальной системы в альбидной ткани некоторых позднедевонских конодонтовых элементов // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. 2018. № 1. С. 19–24. DOI: 10.19110/2221-1381-2018-1-19-24.
3. Журавлев А. В. Структура органического вещества конодонтовых элементов: данные атомно-силовой микроскопии // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. 2017. № 10. С. 20–25.
4. Журавлев А. В. Состав органического вещества конодонтовых элементов // Современная микропалеонтология — проблемы и перспективы: Труды XVII Всероссийского микропалеонтологического совещания (Казань, 24–29 сентября 2018 г.) / Отв. ред. М. С. Афанасьева и А. С. Алексеев. М.: ПИН РАН, 2018. С. 300–303.
5. Журавлев А. В. Функциональное значение тканевой дифференциации конодонтовых элементов на примере *Jablonnodus* и *Mitrellataxis* (поздний девон) // Материалы LXV сессии Палеонтологического общества при РАН. СПб.: ВСЕГЕИ, 2019. С. 55–57.
6. Журавлев А. В., Герасимова А. И. Альбидная ткань конодонтовых элементов: строение и модель формирования //

Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. 2015. № 10. С. 21–27. DOI: 10.19110/2221-1381-2015-10-21-2.

7. Лебедева С. И. Микротвердость минералов. М.: Недра, 1977. 118 с.

8. Лебедево И. Ю., Арутюнов С. Д., Муслов С. А. Нанотвердость и модуль Юнга зубной эмали // Вестник РУДН. Сер. Медицина. 2009. № 4. С. 637–638.

9. Новак Н. В., Байтис Н. А. Анализ физико-механических характеристик твердых тканей зуба и пломбировочных материалов // Вестник ВГМУ. 2016. Том 15. № 1. С. 19–26.

10. Франк-Каменицкая О. В., Рождественская И. В., Росеева Е. В., Журавлев А. В. Уточнение атомной структуры апатита альбидной ткани позднедевонских конодонтов // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 1. С. 46–52.

11. Burnett R. D., Hall J. C. Significance of ultrastructural features in etched conodonts // Journal of Paleontology. 1992. V. 66. №. 2. P. 266–276.

12. Donoghue P. C. J. Growth and patterning in the conodont skeleton // Phil. Trans. Royal Society London. B, 353. 1998. P. 633–666.

13. Elliot J. C. Calcium Phosphate Biominerals // Reviews in Mineralogy and Geochemistry. 2002. 48(1). P. 427–453. DOI: 10.2138/rmg.2002.48.11

14. 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.

15. Gutiérrez-Salazara M. P., Reyes-Gasga J. Microhardness and Chemical Composition of Human Tooth // Material Research. 2003. Vol. 6. No. 3. P. 367–373.

16. Kemp A. Amino acid residues in conodont elements // Journal of Paleontology. 2002. 76(3). P. 518–528.

17. Kodaka T., Debari K., Yamada M., Kuroiwa M. Correlation between microhardness and mineral content in sound human enamel // Caries Res. 1992. 26. P. 139–141.

18. 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.

19. Simon P., Grüner D., Worch H., Pompe W., Lichte H., El Khassawna T., Heiss C., Wenisch S. & Kniep R. First evidence of octacalcium phosphate/osteocalcin nanocomplex as skeletal bone component directing collagen triple-helix nanofibril mineralization // Scientific Reports. 2018. 8:13696 DOI:10.1038/s41598-018-31983-5

20. Zhuravlev A. V., Shevchuk S. S. Strontium distribution in Upper Devonian conodont elements: a palaeobiological proxy // Riv. It. Paleontol. Strat. 2017. 123(2). P. 203–210.

References

1. Zhuravlev A. V. *Gistologiya i mikroskulptura pozdne-paleozoiskikh konodontovykh elementov* (Late Palaeozoic conodont element histology and micro-ornamentation). St. Petersburg: Geoservis-Plus, 2002, 94 pp.
2. Zhuravlev A. V. *Morfologiya porovo-kanalnoy sistemy v albidnoy tkani nekotorykh pozdne-devonskikh konodontovykh elementov* (Morphology of pore-and-canal system in the albid tissue of some Late Devonian conodont elements). Vestnik IG Komi SC UB RAS, 2018, No.1, pp. 19–24. DOI: 10.19110/2221-1381-2018-1-19-24

3. Zhuravlev A. V. *Struktura organicheskogo veshchestva konodontovykh elementov — dannye atomno-silovoy mikroskopii* (Structure of the organic matter of conodont elements: Atomic Force Microscopy data). Vestnik IG Komi SC UB RAS, 2017, 10, pp. 20–25.
4. Zhuravlev A. V. *Sostav organicheskogo veshchestva konodontovykh elementov* (Composition of organic matter of conodont elements). Proceedings of conference (Kazan, 24–29 September 2018). Eds: M.S. Afanaseva, A.S. Alekseev. Moscow: PIN RAS, 2018, pp. 300–303.
5. Zhuravlev A. V. *Funktsionalnoe znachenie tkanevoy differentsyatsii konodontovykh elementov na primere Jablonnodus i Mitrellataxis (pozdniy devon)* (Functional significance of the tissue differentiation of conodont elements — *Jablonnodus* and *Mitrellataxis* (Late Devonian) as examples). Proceedings of paleontological conference. St. Petersburg: VSEGEI, 2019, pp. 55–57.
6. Zhuravlev A. V., Gerasimova A. I. *Albidnaya tkan' konodontovykh elementov: stroenie i model' formirovaniya* (Albid tissue of the conodont elements: composition and forming model). Vestnik IG Komi SC UB RAS, 2015, No. 10, pp. 21–27. DOI: 10.19110/2221-381-2015-10-21-2.
7. Lebedeva S. I. *Mikrotverdst' mineralov* (Microhardness of minerals). Moscow: «Nedra», 1977, 118 pp.
8. Lebedenko I. Yu., Arutyunov S. D., Muslov S. A. *Nanotverdst' i modul' Yunga zubnoy emali* (Nanohardness and Young's modulus of the teeth enamel). Vestnik RUDN, seriya Meditsyna, 2009, No. 4, pp. 637–638.
9. Novak N. V., Baitus N. A. *Analiz fiziko-mekhanicheskikh kharakteristik tverdykh tkaney zuba i plombirovochnykh materialov* (analysis of physical and mechanical characteristics of solid tissues of tooth and plumbing materials). Vestnik VGMU, 2016, V. 15, No.1, pp. 19–26.
10. Frank-Kamenetskaya O. V., Rozhdestvenskaya I. V., Rosseeva E. V., Zhuravlev A. V. Refinement of Apatite Atomic Structure of Albid Tissue of Late Devon Conodont. Crystallography Reports, 2014, 59(1), pp. 41–47. DOI: 10.1134/S1063774514010039.
11. Burnett R. D., Hall J. C. Significance of ultrastructural features in etched conodonts. Journal of Paleontology, 1992, V. 66, No. 2, pp. 266–276.
12. Donoghue P. C. J. Growth and patterning in the conodont skeleton. Phil. Trans. Royal Society London. B, 353, 1998, pp. 633–666.
13. Elliot J. C. Calcium Phosphate Biominerals. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 2002, 48(1), pp. 427–453. DOI: 10.2138/rmg.2002.48.11
14. 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.
15. Gutiérrez-Salazara M. P., Reyes-Gasga J. Microhardness and Chemical Composition of Human Tooth. Material Research, 2003, V. 6, No. 3, pp. 367–373.
16. Kemp A. Amino acid residues in conodont elements. Journal of Paleontology. 2002, 76(3), pp. 518–528.
17. Kodaka T, Debari K, Yamada M, Kuroiwa M. Correlation between microhardness and mineral content in sound human enamel. Caries Res, 1992, 26, pp. 139–141.
18. Rosseeva E., Borrmann H., Cardoso-Gil R., Carrillo-Cabrera W., Frank-Kamenetskaya O. V., Ilztan 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, pp. 171–176.
19. Simon P., Grüner D., Worch H., Pompe W., Lichte H., El Khassawna T., Heiss C., Wenisch S. & Kniep R. First evidence of octacalcium phosphate@osteocalcin nanocomplex as skeletal bone component directing collagen triple-helix nanofibril mineralization. Scientific Reports, 2018. 8:13696 DOI:10.1038/s41598-018-31983-5
20. Zhuravlev A. V., Shevchuk S. S. Strontium distribution in Upper Devonian conodont elements: a palaeobiological proxy. Riv. It. Paleontol. Strat. 2017, 123(2), pp. 203–210.