

## **MINERALOGICAL INVESTIGATION OF ELECTRODES OF HEART STYMULATOR**

### **Badania mineralogiczne elektrod z rozruszników serca**

Krzysztof Barański\*, Maciej Pawlikowski\*\*

\*/ Absolwent Katedry Mineralogii, Petrografii i Geochemii, Akademia Górniczo-Hutnicza, 30-059 Kraków, al. Mickiewicza 30

\*\*/ Katedra Mineralogii, Petrografii i Geochemii, Akademia Górniczo-Hutnicza, 30-059 Kraków, al. Mickiewicza 30, e-mail: mpawlik@agh.edu.pl

### **Streszczenie**

Celem niniejszej pracy była analiza wyników badań mineralogicznych przeprowadzonych na elektrodach rozruszników serca wyjętych operacyjnie przez prof. Romana Pfitznera podczas ich wymiany. Zabiegi wykonano w Krakowskim Szpitalu Specjalistycznym im. Jana Pawła II.

Badania koncentrowały się na poszukiwaniu w obrębie elektrod miejsc, w których koncentruje się mineralizacja lub występują podwyższone zawartości biopierwiastków. Badaniami objęto także mikro fragmenty tkanek znajdujących się na wyjętych elektrodach. Podrzednym celem pracy było poznanie budowy elektrod w celu określenia podobieństw i prawidłowości w ich budowie, a także poznania składu chemicznego podłoża mineralizacji.

W procesie badawczym wykorzystano głównie skaningową mikroskopię elektronową. Jako metody wspomagające zastosowano badania makroskopowe z użyciem mikroskopu binokularnego oraz i mikroskopu skaningowego. Miały one za zadanie wstępne wskazanie miejsc perspektywicznych występowania mineralizacji. Na podstawie wyników badań wyjaśniono przyczyny powstawania biomineralizacji, przedstawiono interakcję pomiędzy zamkniętym układem serce – elektroda, a także scharakteryzowano tworzącą się mineralizację. Podjęto także próby skorelowania występowania rzadkich pierwiastków wykrytych w materiale badawczym z mineralizacją poszczególnych elementów serca, z którymi elektroda mogła mieć kontakt.

**Badania częściowo finansowane z badań statutowych AGH nr 11.11.140.319.**

**Słowa kluczowe:** rozrusznik serca, biomineralogia, mineralizacja elektrod

## **Abstract**

**Key words:** heart stimulator, biomineralogy, mineralization of electrodes

*Autorzy serdecznie dziękują prof. dr n. med. Romanowi Pfitznerowi ze szpitala J.P.II w Krakowie za dostarczenie elektrod do badań oraz dyskusje naukową w trakcie prowadzenia prac.*

**Badania zrealizowani z częściowym wykorzystaniem finansów z badań statutowych  
AGH nr 11.11.140 319**

## **Wstęp**

Serce jest centralnym narządem układu krążenia. Jest ono położone w jamie klatki piersiowej - śródpiersiu i umieszczone wewnątrz worka osierdziowego. Podstawowym zadaniem serca jest pompowanie krwi. Masa serca człowieka wynosi około 300 gramów. Ludzkie serce ma budowę czterojamową. Składa się z dwóch cienkościennych przedsionków i dwóch grubościennych komór oddzielonych od siebie przegrodą międzykomorową.

Do zadań prawego przedsionka serca należy zbieranie krwi z całego organizmu za wyjątkiem płuc. Uchodzą do niego: żyła główna górna, żyła główna dolna oraz zatoka wieńcowa. Prawy przedsionek za pośrednictwem zastawki trójdzielnej łączy się z prawą komorą serca. Zastawka ta zwana inaczej przedsionkowo-komorową powoduje jednokierunkowy przepływ krwi, zapobiegając jej cofaniu z komory do przedsionka. Z prawej komory krew transportowana jest do płuc przez pień płucny, który dzieli się początkowo na tętnice: płucną prawą i płucną lewą. Te z kolei rozgałęziają się na mniejsze tętnice zaopatrujące pęcherzyki płucne prawego i lewego płuca. Jest to początek tzw. małego krążenia krwi. Krew natleniona w płucach wpływa do lewego przedsionka czterema żyłami płucnymi. Lewa komora serca oddzielona jest od lewego przedsionka za pomocą zastawki dwudzielnej (mitralnej), która ma za zadanie, podobnie jak zastawka trójdzielna, uniemożliwić wsteczny ruch krwi. Z lewej komory serca krew tętnicą główną tzw. aortą transportowana jest do wszystkich organów (za wyjątkiem płuc). Jest to początek dużego obiegu krwi (systemowego). Schemat budowy ludzkiego serca przedstawia fig. 1.

Ściana serca zbudowana jest z trzech warstw: zewnętrznej – nasierdzia, środkowej – śródsierdzia i wewnętrznej – wsierdzia. Nasierdzie składa się głównie z tkanki łącznej, spełniającej funkcję warstwy ochronnej. W skład śródsierdzia wchodzi trzy składniki: mięsień sercowy (śródsierdzie właściwe), szkielet serca i układ bodźcotwórczo-przewodzący serca. Wsierdzie pokrywa wewnętrzne powierzchnie wszystkich jam serca.

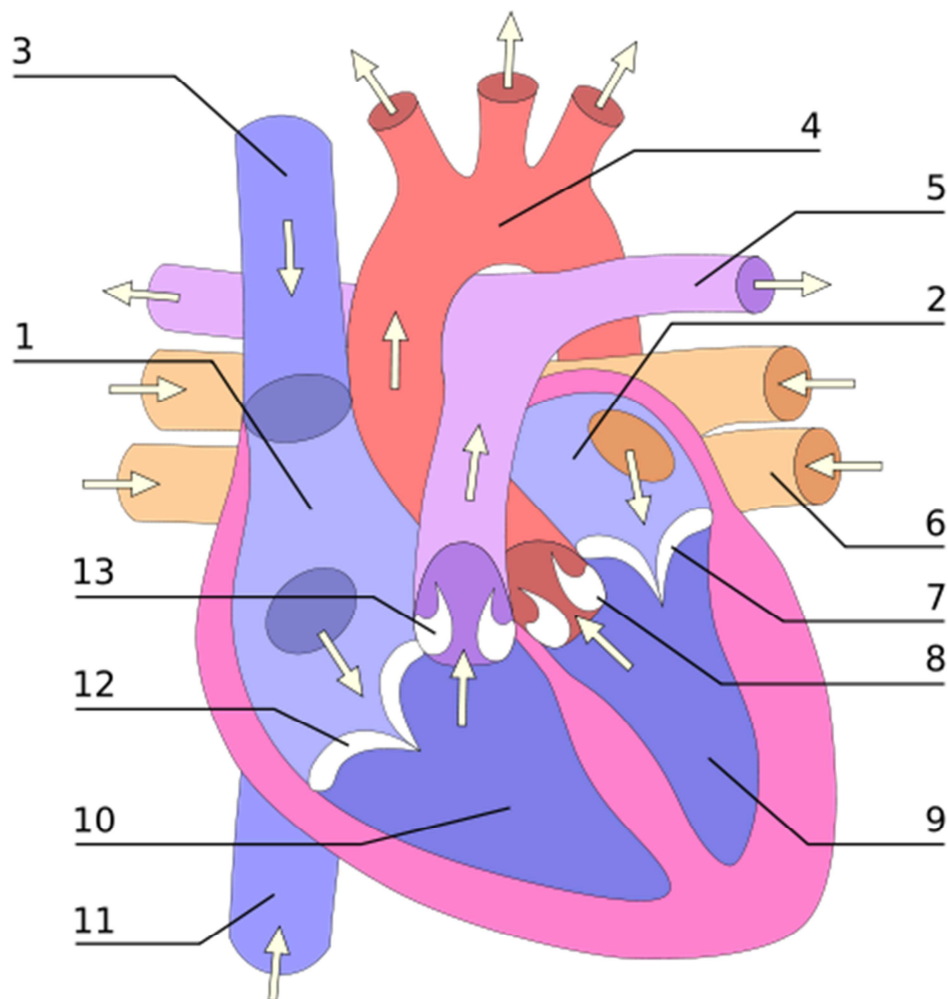


Fig. 1 Schemat budowy serca ( <http://www.niepełnosprawni.pl> )

Objaśnienia:

1. Prawy przedsionek 2. Lewy przedsionek 3. Żyła główna górna 4. Łuk aorty 5. Lewa tętnica płucna 6. Żyła płucna dolna 7. Zastawka mitralna 8. Zastawka aortalna 9. Komora lewa 10. Komora prawa 11. Żyła główna dolna 12. Zastawka trójdzielna 13. Zastawka pnia płucnego

Czynność elektryczna serca - układ bodźcotwórczo-przewodzący

Skurcze serca niezbędne do jego prawidłowej pracy są wymuszane poprzez impulsy elektryczne, generowane przez układ bodźcotwórczo - przewodzący. Układ ten składa się z wyspecjalizowanych komórek mających zdolność do wytwarzania impulsów elektrycznych i cechuje się automatyzmem – nie wymaga pobudzenia z zewnątrz. Jest to więc naturalny rozrusznik ludzkiego serca.

Układ bodźcotwórczo- przewodzący składa się z następujących elementów:

- węzeł zatokowo-przedsionkowy

- szlaki międzywęzłowe: przedni, środkowy i tylny
- węzeł przedsionkowo-komorowy
- pęczek przedsionkowo-komorowy (pęczek Hisa) i jego odgałęzienia

Schemat układu przewodzącego serca prezentuje figura 2.

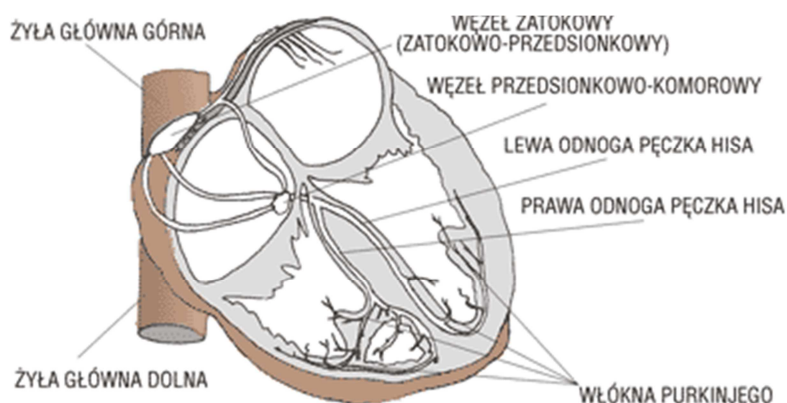


Fig. 2 Schemat układu przewodzącego serca ( <http://www.zdrowie.med.pl> )

Węzeł zatokowo - przedsionkowy zlokalizowany jest w ścianie prawego przedsionka, pod nasierdziem. W węźle zatokowo - przedsionkowym znajdują się komórki, które wytwarzają impulsy elektryczne, jest to pierwszorzędowy ośrodek pobudzenia. Rolę drugorzędnego ośrodka pobudzania pełni pęczek przedsionkowo – komorowy zwany pęczkiem Hisa. Odgrywa on głównie funkcję zabezpieczającą układ elektryczny serca, gdyż w przypadku dysfunkcji komórek wytwarzających impulsy w węźle zatokowo-predsionkowym, przejmuje pierwszorzędne funkcje pobudzania, dzięki czemu w opisanym przypadku nie dochodzi do zatrzymania pracy serca, a jedynie do spowolnienia jego akcji. W przypadku sprawnie działającego układu bodźcotwórczo- przewodzącego pęczek Hisa ma zadanie przewodzić impuls z węzła przedsionkowo-komorowego do przegrody międzykomorowej, a następnie poprzez swoje odnogi oraz ich rozgałęzienia zwane włóknami Purkiniego do mięśnia prawej i lewej komory. Funkcja węzła przedsionkowo-komorowego sprowadza się do opóźniania impulsu tak, żeby skurcz przedsionka został zakończony przed skurczem komory. Przekrój serca ze szczególnym uwzględnieniem lokalizacji głównych elementów układu bodźcotwórczo - przewodzącego obrazuje fig. 3

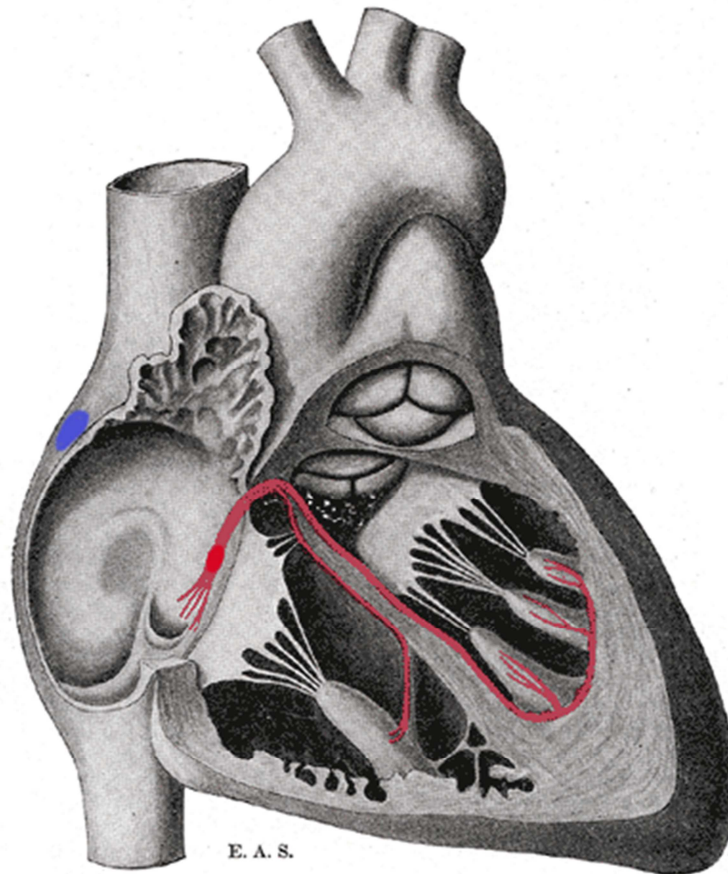


Fig. 3 Schematyczny przekrój serca z uwidocznieniem elementów układu bodźcotwórczo-przewodzącego ( <http://www.naukowy.pl/> )

Objaśnienia:

**kolor czerwony** - pęczek Hisa i jego rozgałęzienia

**kolor niebieski** - węzeł zatokowo-przedsionkowy

Prawidłowe funkcjonowanie układu bodźcotwórczo - przewodzącego warunkuje prawidłowy cykl pracy serca. Cykl ten składa się z następujących etapów:

- **pauza** – faza rozkurczu serca, krew pod wpływem gradientu ciśnień przelewa się swobodnie z żył głównych i płucnych do przedsionków, a następnie do komór
- **skurcz przedsionków**, który powoduje wtłoczenie resztki krwi z przedsionków do komór serca i wzrost ciśnienia w komorach. Na tym etapie następuje zamknięcie zastawek: trójdzielnej i dwudzielnej, co uniemożliwia powrót krwi do przedsionków
- **skurcz komór** tzw. **skurcz izowolumetryczny** w wyniku którego wzrasta ciśnienie w komorach
- **faza wyrzutu** następuje, gdy wartość ciśnienia przekroczy wartości ciśnienia w pniu płucnym i aorty, w wyniku czego pewna objętość krwi zostaje wypchnięta do pnia płucnego i aorty. Wyrzutowi towarzyszy obniżenie ciśnienia w komorach, później następuje zamknięcie zastawek pnia płucnego i aortalnej.
- **rozkurcz komór**

Czynność serca w spoczynku u osoby zdrowej wynosi około 72 skurczów / min. W ciągu jednej minuty serce jest w stanie przepompować 4-5 litry krwi (pojemność minutowa). Objętość wyrzutową definiuje się jako objętość krwi wytloczonej przez jedną

z komór serca podczas jej skurczu. U dorosłego mężczyzny objętość krwi wytłoczonej przez komorę podczas skurczu wynosi około 70-75 ml.

## 2. Podstawowe informacje dotyczące kardiostymulatorów i sposobów stymulacji

### Zarys historii stymulacji serca

Stymulator serca to urządzenie wysyłające impulsy elektryczne docierające za pomocą elektrod do serca (Barold, S. Serge. i inni 2006). Stymulatory serca często nazywa się sztucznymi rozrusznikami serca, gdyż są stosowane w sytuacjach, w których występują zaburzenia w przewodnictwie impulsów elektrycznych w sercu.

Pierwsza konstrukcja urządzenia zewnętrznego powstała w 1930 r.. Została opatentowana przez Hymana jako „sztuczny stymulator serca” (Fig. 5) (Krawczyk, Pławiak-Mowna 2008).

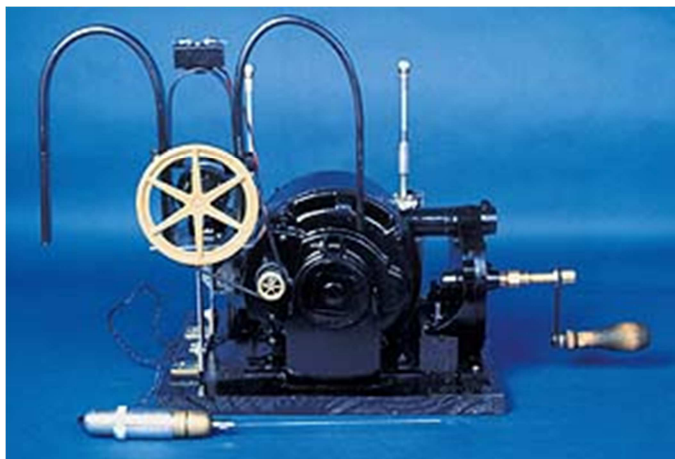


Fig. 5 Sztuczny stymulator serca Hymana ( [www.ibhre.org](http://www.ibhre.org) )

Z początku rozruszniki serca były urządzeniami zewnętrznymi zbudowanymi z lamp elektronowych. Zewnętrzny stymulator był bardzo nieporęczny i uniemożliwiał choremu ruch. Ze względu na ropienie miejsca, w którym elektroda przebijała tkanki, czas stosowania urządzenia był ograniczony. Ponadto przerwy w dostawach prądu z sieci elektrycznej były śmiertelne dla poważnie chorych pacjentów. Powstanie i rozwój tranzystora umożliwiło stworzenie stymulatora wewnętrznego.

Prototyp tranzystorowego rozrusznika serca został skonstruowany przez inżyniera Earla Bakkena w 1957 r. Natomiast pierwszy stymulator powstał przy współpracy Ake Senninga i Rune Elmgvista w 1958 r. Wszczepiony został pacjentowi Arniemu Larssenowi w Karolinska University Hospital 8 października 1958 r. Aparat miał wymiary 55 mm wysokości i 16 mm grubości składał się z dwóch akumulatorów nikielowo-kadmowych ładowanych drogą radiową (fig. 6).



Fig. 6 Pierwszy wszczepialny stymulator ( <http://www.siemens.com> )

Z powodu powikłań pierwszy wszczepiony rozrusznik serca trzeba było usunąć, dlatego nie była to w pełni udana transplantacja rozrusznika serca. Sam pacjent według różnych źródeł do końca życia przeszedł od 22 – 26 operacji, zmarł w wieku 86 lat w 2001 r.. Przyjmuje się, że pierwsza udana operacja wszczepienia stymulatora miała miejsce w 1960 r. w Buffalo w Stanach Zjednoczonych (Lelakowski i inni 2005).

Nowinka techniczna w krótkim czasie dotarła także do Polski. W 1963 prof. Zdzisław Kieturakis wraz z kardiologiem Wojciechem Kozłowskim przeprowadzili w Gdańsku pierwszą w kraju implantację stymulatora serca.

Dalszym etapem rozwoju kardiostymulatorów było stworzenie samowystarczalnych urządzeń z ogniwami nie wymagającymi ładowania, a także rozruszników „on demand” generujących impuls elektryczny tylko w przypadku braku naturalnego przewodnictwa w sercu. Zastosowanie baterii litowo-jonowych wydłużyło czas pracy implantów do 10 lat (Krawczyk, Pławiak-Mowna 2008).

Wraz z rozwojem techniki i elektroniki następowała miniaturyzacja urządzeń i ich cyfryzacja. W latach 90-tych XX wieku opracowano technologię stymulatorów dwujamowych z jedną elektrodą oraz kardioimplantów trójjamowych. Dzięki rozwojowi komputeryzacji stymulator serca można już programować bezprzewodowo za pomocą komputera. Upowszechnieniu urządzenia i zwiększeniu produkcji towarzyszy także spadek ceny. Obecnie koszt rozrusznika serca w zależności od modelu i producenta waha się w granicach od około kilku do kilkunastu tysięcy złotych.

## **Budowa, działanie i podział kardiostymulatorów**

### Budowa kardiostymulatora

Współczesne rozruszniki serca swoim wyglądem przypominają małe komputery i są w pełni elektronicznymi urządzeniami. Główny element rozrusznika to szczelnie zamknięta tytanowa puszką o masie kilkudziesięciu gramów. Obudowa rozrusznika jest elementem wszczepialnym, dlatego dąży się do minimalizacji jej rozmiarów, a także stosuje się materiały hipoalergiczne takie jak tytan. Przeciętna wielkość obudowy to kilka cm szerokości i długości oraz około 6 mm grubości. Przykładowy rozrusznik serca przedstawia fig. 7. Stymulator serca zbudowany jest z (Krawczyk, Pławiak - Mowna 2008):

- generatora impulsów – wytwarzającego impulsy elektryczne
- obwodów elektronicznych składających się z mikroprocesora, odpowiedzialnych za cyfrowe przetwarzanie sygnałów

- źródła zasilania – najczęściej stosuje się ogniwa litowo- kadmowe lub litowo-jodowe
- elektrody

Schemat z zaznaczonymi elementami kardiostymulatora przedstawia figura 8.



Fig. 7 Przykładowy rozrusznik serca ( <http://www.medtronic.com> )

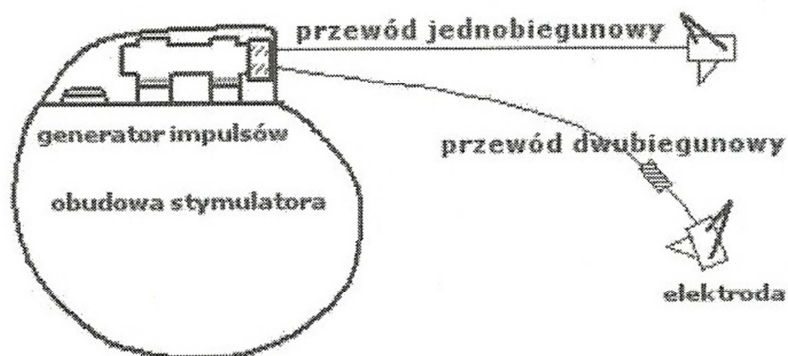


Fig. 8 Schemat budowy stymulatora serca (Krawczyk A., Pławiak - Mowna A. 2008)

Ważnym elementem budowy urządzenia jest źródło zasilania. Obecnie stosowane baterie, dzięki dużej pojemności około 0,8 – 2,5 amperogodzin, są w stanie zapewnić, w zależności od typu rozrusznika i sposobu stymulacji, od 6 -12 lat ciągłej pracy. Bateria zapewnia odpowiednie napięcie około 2,8 V przez okres 90% swojej żywotności, po tym czasie obserwowane są spadki napięcia do wartości 2,2 – 2,4 V (Barold, S. Serge. i inni 2006). Po wyładowaniu akumulatora, rozrusznik należy wymienić w całości.

Z wodoszczelnego gniazda rozrusznika w stronę serca prowadzi elektroda. Jest to drucziana linka o długości około 60 cm wykonana z metalu, najczęściej złożonego stopu, którego osnowę stanowi iryd. Metal pokryty jest osłonką wykonaną z gumy silikonowej lub poliuretanu. Jeden koniec elektrody podłączony jest do elektronicznych układów rozrusznika, natomiast drugi zakończony jest haczykiem (ang. tip). Haczyk umieszcza się, w zależności od sposobu stymulacji, w przedsionku lub komorze serca. Jako, że jest to element przewodzący prąd, musi być wykonany z materiałów przewodzących spełniających kryteria biokompatybilności takich jak: tytan, platyna, iryd lub węgiel. Konstrukcja elektrody

musi być odporna na zginanie, a także wykazywać elastyczność. Natomiast sam materiał stymulatora i jego osłona muszą być odporne na działanie agresywnego środowiska organizmu ludzkiego. Można wyróżnić dwa typy elektrod: dwubiegunowe – dwa bieguny znajdują się wewnątrz serca a prąd płynie w obwodzie otwartym, oraz jednobiegunowe – jeden biegun znajduje się w sercu a drugi to obudowa rozrusznika. Oznacza to, że w drugim układzie prąd płynie od miejsca pobudzenia do serca, gdzie następuje zamknięcie obwodu (fig. 9).

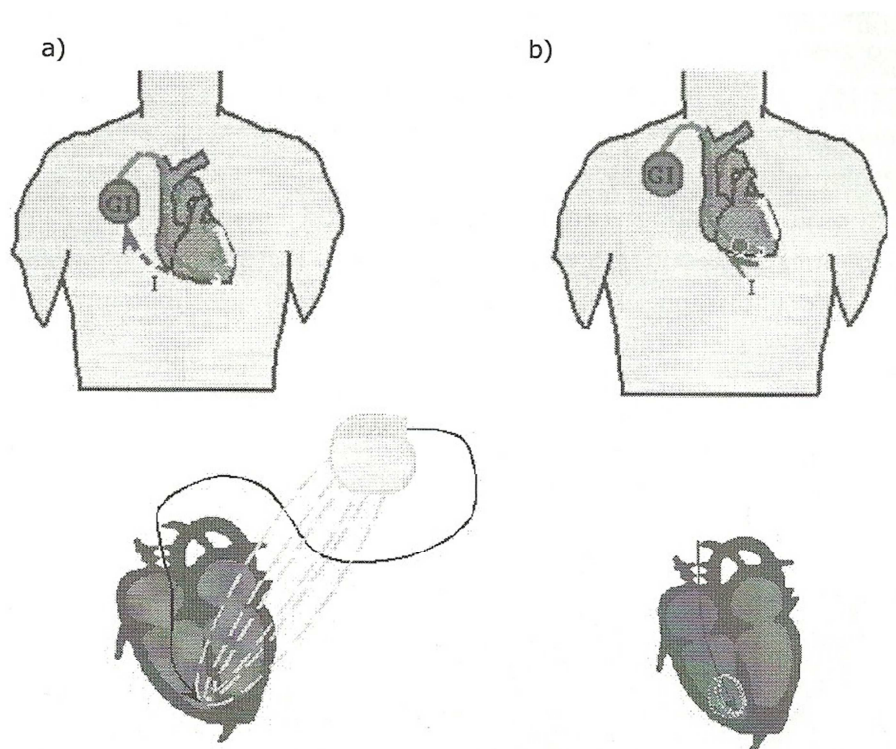


Fig. 9 Sposoby przepływu prądu w zależności od rodzaju elektrody: a – jednobiegunowa, b- dwubiegunowa (Krawczyk A., Pławiak - Mowna A. 2008)

### Działanie kardiostymulatora

Postępujący proces digitalizacji obserwowany jest także w przypadku urządzeń medycznych. Obecnie produkowane stymulatory serca to urządzenia przetwarzające sygnały w sposób cyfrowy. Schemat blokowy przetwarzania sygnału przez kardiostymulator przedstawia fig. 10.

Elektroda, poza przekazywaniem impulsów elektrycznych z urządzenia do serca, posiada także funkcję wyczuwania spontanicznej czynności serca. Informacja o aktywności serca w systemie zero - jedynkowym przekazywana jest do bloku wejściowego, a stamtąd do bloku logicznego. W bloku logicznym dane są przetwarzane, a następnie za pośrednictwem bloku wyjściowego przekazywana jest odpowiedź na otrzymany sygnał. W przypadku braku skurczu serca – generowany jest impuls, jeśli natomiast elektroda „wyczuła” skurcz nie jest podejmowana akcja. Blok logiczny to inaczej mikroprocesor, który funkcjonuje w oparciu o złożone algorytmy. Z modułem logicznym współpracuje moduł komunikacyjny. Do stymulatora serca można podłączyć programator (fig. 11), który umożliwia odczytanie i kopiowanie danych zapisywanych przez rozrusznik, a także zmianę parametrów stymulacji.

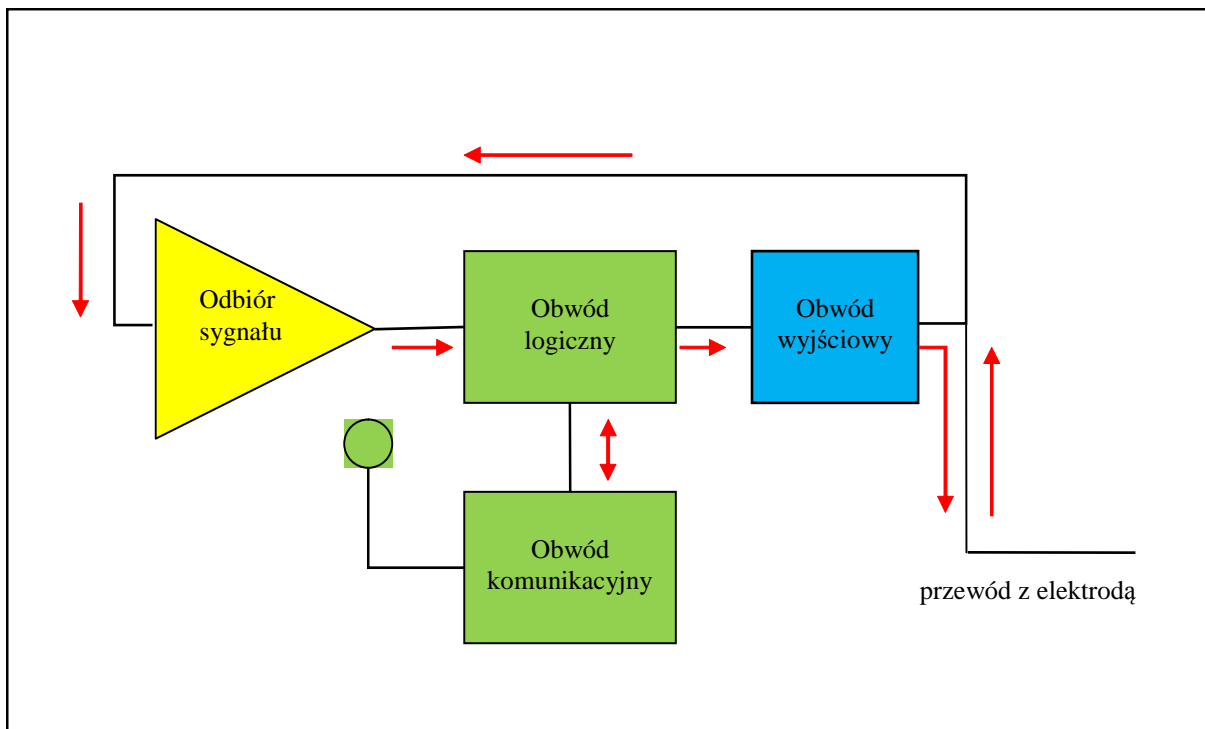


Fig. 10 Schemat blokowy kardiostymulatora (Krawczyk A., Pławiak - Mowna A. 2008)



Fig. 11 Programator firmy Medtronic (<http://www.medtronic.com>)

Jak łatwo można zauważyć, system zero-jedynkowy przetwarzania sygnałów, w którym 0 oznacza brak impulsu a 1 impuls, nie jest idealnym rozwiązaniem. Może się zdarzyć, że urządzenie odczyta przypadkowy sygnał jako impuls z serca nie podejmując przy tym działania, podczas gdy naprawdę nie doszło do skurczu serca. Źródło takich zakłóceń może mieć charakter wewnętrzny albo zewnętrzny. Dlatego ważna jest stała kontrola pacjentów przez lekarza oraz sprawdzanie parametrów pracy rozrusznika przez osobę mającą doświadczenie z zakresu elektrofizjologii stymulacji.

#### Podział stymulatorów serca

Do klasyfikacji stymulatorów serca najpowszechniej wykorzystuje się kod –North American Society of Pacing and Elektrophysiology / British Pacing and Elektrophysiology Group tzw. NASPE/BPEG (tab. 1).

Litera kodu			
I	II	III	IV
stymulowana jama ciała	miejsce odbioru potencjałów sterujących	odpowiedź na potencjały sterujące	opcje programowania
-----	0 = brak	0 = brak	P lub M lub C – możliwość programowania stymulatora w różnym zakresie lub telemetrycznego komunikowania się z nim
A – przedsionek ( ang. <i>atrium</i> )	A – przedsionek ( ang. <i>atrium</i> )	T – wyzwalenie impulsu ( ang. <i>triggered</i> )	
V – komora ( ang. <i>ventricle</i> )	V – komora ( ang. <i>ventricle</i> )	I – hamowanie impulsu ( ang. <i>inhibited</i> )	
D – A+V ( ang. <i>dual</i> )	D – A+V ( ang. <i>dual</i> )	D – T+I ( ang. <i>dual</i> )	R – zmienna częstość stymulacji ( ang. <i>modulation</i> )

Uwagi: producenci w I i II pozycji kodu używają oznaczenia S ( ang. *single* ) –jednojamowy ( A lub V ), np. SSI

Tab. 1 Klasyfikacja sposobów stymulacji oraz rodzajów stymulatorów – kod NASPE/BPEG

Pierwsza litera kodu NASPE/BPEG oznacza miejsce stymulacji (A – przedsionek, V – komora, D – obydwie jamy serca). Druga litera informuje o miejscu odczytywania potencjałów wewnątrzsercowych (A, V lub D). Kolejna informacja dotyczy sposobu odpowiedzi stymulatora (T – wyzwalenie impulsu, I –hamowanie impulsu lub D – oba typy odpowiedzi). Czwarta litera „R” oznacza możliwość dopasowania częstości stymulacji do wysiłku.

Klasyfikacja stymulatorów dostarcza także informacji dotyczących sposobu stymulacji. Przyjmując za kryterium podziału ilość stymulowanych jam serca wyróżnia się stymulację:

- jednojamową - stosowaną do stymulacji komory lub przedsionka
- dwujamową – przeznaczoną do jednoczesnego stymulowania przedsionka i komory
- trójjamową lub czterojamową- rzadko stosowaną, przeznaczoną do jednoczesnego działania w trzech lub czterech jamach serca

### Wskazania do implantacji stymulatorów serca

Wskazaniem do wszczęcia kardiostymulatora są poważne zaburzenia układu przewodzącego impulsy w sercu, stanowiące duże zagrożenie dla życia pacjenta. Jeśli leczenie farmakologiczne nie przynosi oczekiwanych rezultatów, a zaburzenia rytmu serca są niebezpieczne dla zdrowia, to implantacja rozrusznika serca jest konieczna. Zaburzenie rytmu serca można definiować jako stan, w którym skurcze mięśnia sercowego są nieregularne, a ich częstotliwość nie mieści się w bezpiecznym zakresie 60 - 100 uderzeń na minutę. Zaburzenia rytmu serca można podzielić na:

- bradykardię – zbyt rzadko występujące skurcze
- tachykardię – zbyt często występujące skurcze
- arytmie – nierównomierna praca serca występująca najczęściej jako migotanie komór lub przedsionków

- asystolia – całkowity brak skurczów

Do najczęstszych chorób układu krążenia wymagających leczenia kardiostymulatorem zalicza się:

- A. blok przedsionkowo – komorowy (p-k) II° i III°
- B. zespół chorego węzła zatokowego
- C. migotanie przedsionków z wolną akcją serca
- D. bloki w przewodzeniu impulsów w obrębie mięśnia serca
- E. omdlenia, nie dające się leczyć farmakologicznie

Leczenie każdej choroby wymaga zastosowania innego rodzaju kardioimplantu:

- Ad. A W leczeniu bloku przedsionkowo- komorowego stosuje się najczęściej stymulator typu DDD – stymulacja dwujamowa przedsionkowo-komorowa, a w pewnych przypadkach niezbędna jest stymulacja DDDR
- Ad. B W przypadku chorych z prawidłowym przewodzeniem przedsionkowo-komorowym stosuje się stymulację AAI (AAIR) – stymulacja jednojamowa w przedsionku. Gdy lekarz stwierdzi nieprawidłowości w przewodzeniu przedsionkowo-komorowym należy wybrać stymulację DDD (DDDR)
- Ad. C W przypadku migotania przedsionków stosuje się stymulację VVI (VVIR) – jednojamową komorową

## Charakterystyka procesów mineralizacji

### Etapy powstawania mineralizacji w organizmie człowieka

Biom mineralizacja jest procesem chemicznym zachodzącym w organizmach żywych w ściśle określonych warunkach: odpowiednie pH, Eh, temperatura i stężenie reagentów. Zachodzi ona cyklicznie i nieustannie, z pewnymi zmianami dynamiki. Rozwój procesów mineralizacji w organizmie człowieka można podzielić na dwa etapy: **inicjację mineralizacji** – czyli wytworzenie się odpowiednich korzystnych warunków do jej rozwoju oraz **dojrzwanie mineralizacji** – w tej fazie formują się kryształy osiągające niekiedy rozmiary milimetrów. Wyróżnia się także, jako jedną z faz wstecznego rozwoju mineralizacji, procesy **demineralizacji**, jednak nie zachodzą one samoczynnie w tkankach miękkich, za wyjątkiem demineralizacji związków organicznych typu cholesterol. Demineralizacji poddawane są kości i zęby czyli struktury zbudowane głównie z bioapatytu o uproszczonym wzorze chemicznym:  $Ca_5[(PO_4,CO_3)_3(OH,F,Cl)]$ . Nadmierna demineralizacja kości jest procesem szkodliwym, prowadzącym do powstania choroby osteoporozy. Z kolei patologiczna mineralizacja związków mineralnych i organicznych w tkankach przyczynia się do upośledzenia ich funkcjonowania. Do powstania mineralizacji, poza odpowiednimi warunkami środowiska organizmu ludzkiego, potrzebne jest także podłoże organiczne posiadające dużą powierzchnie aktywną. W przypadku kości są to włókna kolagenowe.

W tworzeniu się mineralizacji w organizmie człowieka można wyróżnić następujące fazy (Pawlikowski, Pfitzner 1999) :

- A. Jony, tworzące zwapnienia są transportowane przez płyny ustrojowe
- B. Jony, podobnie jak struktury biologiczne, mają wolne wiązania lub ładunki powierzchniowe, dzięki czemu mogą się nawzajem łączyć

- C. Załącznikiem powstania mineralizacji jest wytworzenie wiązania w strukturze organicznej. W przypadku powstania wiązania ujemnego może zostać przyłączony kation  $\text{Ca}^+$  a w dalszej kolejności według kolejności serii Hofmeistra: Mg, Ca, Sr, Ba, Al. itd.. Natomiast w przypadku wytworzenia wiązania dodatniego przez strukturę biologiczną przyłączeniu ulegną jony:  $\text{HPO}_3^{2-}$ ,  $\text{CO}^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ . Obok struktur mineralnych mogą równocześnie powstawać koncentracje organiczne np. lipidy, cholesterol
- D. Struktury biologiczne posiadające liczne ładunki powierzchniowe lub liczne wolne wiązania mają dużą powierzchnię aktywną, przez co możliwe jest przyłączanie kolejnych cząstek

Dalsze przyłączanie drobin może doprowadzić do powstania **mineralizacji ukrytej** lub **widocznej**. W przypadku:

- wysycenia wiązania, następuje zmiana charakteru chemicznego związku, zmniejsza się jego aktywność, następuje zmiana parametrów fizykochemicznych takich jak: wytrzymałość, podatność, miękkość i ścieralność. W tym przypadku mineralizacja ma charakter ukryty. Obserwowane jest jedynie wzbogacenie struktury biologicznej w biopierwiastki, głównie Ca i P. Zmiany te można wykryć i określić jedynie za pomocą metod chemicznych.
- powolnej budowy fazy krystalicznej w centrach krystalizacyjnych tworzy się mineralizacja widoczna (jawna). Jest ona widoczna początkowo za pomocą mikroskopu, później za pomocą lupy, a z czasem nawet nieuzbrojonym okiem
- wzrostu aktywności centrów krystalizacji oraz wzrostu możliwości przyłączania nowych jonów powstają substancje organiczno-mineralne lub nowe fazy mineralne mające charakter widoczny, cechujące się dużym stopniem uwodnienia i nieregularnymi kształtami.

Przykładowy twór mineralny - złóg miążdżycowy obserwowany pod mikroskopem elektronowym prezentuje fig. 12. Schemat powstawania biomineralizacji przedstawia fig. 13.

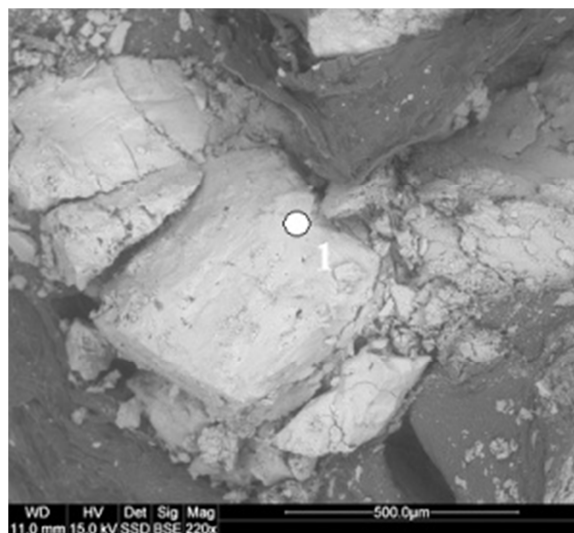


Fig. 12 Zdjęcie SEM złógu miążdżycowego ([www.geolog.geol.agh.edu.pl/~bieniek](http://www.geolog.geol.agh.edu.pl/~bieniek))

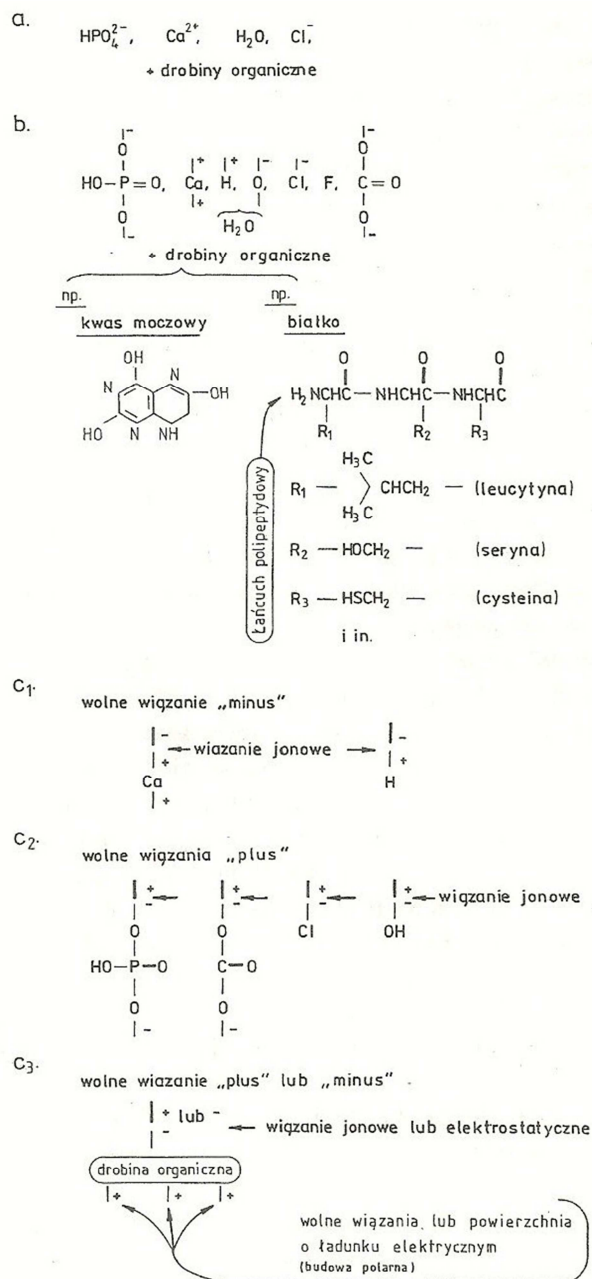


Fig. 13 Schemat powstawania mineralizacji (Pawlikowski M., Pfitzner R. 1999)

Objaśnienia:

a – przykładowe drobine i jony biorące udział w procesie, b- schemat uszkodzeń związków organicznych, czyli powstawanie centrów krystalizacji i tworzenie fazy mineralnej ukrytej (w tętnicach – przyłączenie  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{OH}^-$  miejsce uszkodzonej struktury fosfolipidów ściany komórki zaczątkiem dalszego odkładania złogów), c<sub>1</sub> – przykład inicjacji mineralizacji w przypadku uwolnionego w tkankach wiązania ujemnego, c<sub>2</sub>- przykład inicjacji mineralizacji w przypadku uwolnionego w tkankach wiązania dodatniego, c<sub>3</sub>- przykład inicjacji mineralizacji poprzez przyłączenie do uszkodzonej tkanki o powierzchniowym ładunku elektrycznym dodatnim lub ujemnym drobine obdarzonej ładunkiem

W pierwszych etapach krystalizacji tworzące się substancje mają formę amorficzną, nieuporządkowaną. Pod mikroskopem skaningowym widoczne są jako rozmyte kule. W wyniku dojrzewania mineralizacji fosforany przybierają postać słabokrystaliczną: sferoidalną, ziarnistą lub włóknistą wykazującą pewne cechy uporządkowania. Dalszy

rozwój mineralizacji prowadzi do powstania igiełkowatych, płytkowych i listewkowych kryształów w obrębie, a także na obwodzie agregatów.

Podczas dojrzewania mineralizacji obserwuje się następujące zjawiska (Pawlikowski, Pfitzner 1999):

- zwiększanie się wymiarów ziaren mineralnych
- zwiększanie się zawartości Ca i P w ziarnach
- wzrost proporcji Ca/PO<sub>4</sub>
- obniżenie proporcji Ca/P jej wartość około 2,00-2,25 świadczy o dominacji hydroksyapatytu nad pozostałymi fosforanami
- zwiększenie się stopnia krystaliczności złożeń
- zmniejszenie stopnia uwodnienia
- zwiększenie udziału fluoroapatytów wskutek podstawienia grupy OH<sup>-</sup> przez F<sup>-</sup>, co zwiększa twardość minerału oraz jego kruchość

Trzecim z omawianych etapów mineralizacji jest demineralizacja. Jest to proces prowadzący do usunięcia z tkanek i kości biopierwiastków (Ca, P, Mg, i Na). Podobnie jak w przypadku mineralizacji, wyróżnia się **demineralizację ukrytą** trudną do wykrycia i zmierzania jej rozmiarów, która z czasem przechodzi w **demineralizację widoczną (jawną)**. Demineralizacja jest procesem obserwowanym w przypadku kości i zębów, powodującym ich niszczenie. Zmiany te można obserwować za pomocą densytometrii – pomiar gęstości kości. Demineralizacja i mineralizacja to zjawiska, które w stanie fizjologii pozostają ze sobą w równowadze.

Ważną rolę w procesach demineralizacji odgrywa szkielet. W początkowym etapie rozwoju kość jest rozbudowywany – następuje mineralizacja hydroksyapatytu na podłożu biologicznym – włóknach kolagenowych. Postępująca mineralizacja prowadzi z czasem do zmiany proporcji pomiędzy apatytom kostnym a kolagenem na korzyść apatytu. Tym samym komórki kostne (osteoblasty, osteoklasty i osteocyty) mają utrudnioną drogę odprowadzania metabolitów kanałami Haversa, co prowadzi do zakwaszenia środowiska i lokalnego obniżenia pH poniżej wartości 6,6. Tak niska wartość pH prowadzi do lokalnego rozpuszczania hydroksyapatytu. Jest to typowy paradoks mineralogiczny, w którym równowaga pomiędzy procesami mineralizacji a demineralizacji zostaje zachwiana na korzyść drugiego procesu. Szkielet ludzki, poza szeregiem powszechnie znanych funkcji, pełni także rolę magazynu pierwiastków. (Pawlikowski 1999). W stanach infekcji część potrzebnych pierwiastków jest pobierana, a w okresach dobrego stanu zdrowia-oddawana. Postępująca demineralizacja kości zapoczątkowuje osteoporozę, w wyniku której poza osłabieniem szkieletu duże ilości wapnia, fosforu i innych pierwiastków zostają uwolnione do organizmu. Niestety, w niewielkim stopniu są one wydalane na zewnątrz organizmu, reszta wraz z krwiobiegiem przenoszona jest do tkanek miękkich powodując ich kalcynację. Można więc powiedzieć, że nasilenie demineralizacji kości przyspiesza mineralizację w tkankach.

Według obecnego stanu wiedzy można przyjąć, że demineralizacja kości w pewnym wieku jest zjawiskiem normalnym - fizjologicznym, na który ludzie w niewielkim stopniu mają wpływ. Szybkość postępowania procesu jest bardzo zróżnicowana. Demineralizację przekraczającą wartość przeciętną dla danej grupy wiekowej można nazwać **demineralizacją patologiczną**. Jest ona powodowana stanem chorobowym lub uwarunkowaniami genetycznymi. Podobnie wyróżnia się **mineralizację patologiczną**. Istnieją czynniki, które przyczyniają się do znacznego przyspieszenia i intensyfikacji procesu. Są to m. in. nadmiar witamin, zaburzenia w poziomie kalcytoniny, i parathormonu, obecność grup węglanowych w tkankach, niedobór magnezu, zaburzenia równowagi Ca/Si oraz lokalne zakwaszenie

środowiska. (Pawlikowski, Pfitzner 1999). Tkanki, które w przeszłości były infekowane wykazują większe tendencje do mineralizacji patologicznej. Nielezione nadciśnienie tętnicze może przyczyniać się do oderwania złogów ze ścian naczyń krwionośnych. Do innych czynników ryzyka patologicznej mineralizacji zaliczyć można: uwarunkowania genetyczne, przyjmowanie dużej ilości antybiotyków, złe odżywianie i brak aktywności fizycznej.

Stosując odpowiednią profilaktykę można ograniczyć proces mineralizacji patologicznej. W tym celu należy:

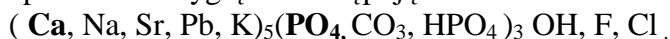
- likwidować ogniska chorób i stany zapalne
- leczyć nadciśnienie tętnicze
- zachować umiar w stosowaniu antybiotyków
- eliminować zewnętrzne czynniki ryzyka miażdżycy
- prowadzić aktywny tryb życia
- prowadzić okresowe „głodówki” celem zmniejszenia złogów cholesterolu

## 2.2. Minerale krystalizujące w organizmie człowieka

Najpowszechniej występującym składnikiem mineralnym w organizmie człowieka jest apatyt, a ze związków organicznych cholesterol. (Pawlikowski 1987). Fosfor i wapń stanowią prawie 3% masy ciała ludzkiego. Głównym miejscem występowania tych pierwiastków jest szkielet i zęby - około 95%. Oba te pierwiastki są niezbędne do prawidłowego funkcjonowania organizmu człowieka. Znajdują się one w zróżnicowanych ilościach w prawie każdym mineralie występującym w ludzkim ciele. Fosforany krystalizują w organizmie według następującej kolejności:

- Fosforan wapnia (ACP) – skład mineralny zmienny, uwodniony zawiera domieszki Mg i Sr
- Brushit (DCPD)-  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- Fosforan ośmiowartościowy (OCP) -  $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- Apatyt-  $\text{Ca}_5[(\text{PO}_4, \text{CO}_3)_3(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})]$ .

Jak widać, w wyniku przebudowy fosforanów powstaje apatyt. Apatyt występujący w organizmie człowieka różni się od typowego minerału spotykanego w skałach. Ze względu na uwodnienie, a także obecność wielu podstawień pierwiastków nazywany jest hydroksyapatytem lub bioapatytem. Apatyt biologiczny krystalizuje w układzie heksagonalnym, natomiast apatyt skalny w układzie jednoskośnym. Wielkość kryształitów hydroksyapatytu kości uzależniona jest od wieku człowieka i waha się od 188 nm w dzieciństwie do 283 nm w wieku starczym (Sobczak, Kowalski 2007). Ogólny wzór chemiczny bioapatytu powinien wyglądać następująco:



Skład chemiczny bioapatytu może być także uzależniony od czynników zewnętrznych. Ludzie pracujący w terenie skażonym metalami ciężkimi mają podwyższone zawartości np. ołowiu, który zastępuje jon  $\text{Ca}^{2+}$ . U pracowników hut aluminium zaobserwowano zastępowanie grup  $\text{OH}^-$  przez  $\text{F}^-$ , co jest spowodowane stosowaniem fluorytu ( $\text{CaF}_2$ ) jako topnika w procesie technologicznym (Pawlikowski 1999). Zestawienie najczęściej występujących minerałów wraz z ich lokalizacjami w organizmie człowieka prezentuje tabela 2.

Nazwa minerału	Wzór chemiczny	Występowanie
Apatyt oraz fosforany	$(\text{Ca}, \text{Na}, \text{Sr}, \text{Pb}, \text{K})_{10}(\text{PO}_4, \text{CO}_3,$	Kości, zęby, kamień nazębny,

apatytopodobne	$(\text{HPO}_4)_6(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})_2$	naczynia krwionośne, zastawki serca, mięśnie, płuca, chrząstki, nowotwory, kamienie nerkowe, pęcherzowe, żółciowe
Brushit lub DCPD ( dicalcium phosphate dihydrate )	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Kości, zastawki serca, kamienie nerkowe, naczynia krwionośne
Amorficzny fosforan wapnia ACP ( Amorphous calcium phosphate)	Skład mineralny zmienny, uwodniony, zawiera domieszki Mg i Sr	Mineralizacja tkanek miękkich, nowotwory
Withlokite lub TCP ( Tricalcium phosphate)	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ lub $(\text{Ca}, \text{Mg})_2(\text{PO}_4)_6$	Kamień nazębny, kamienie pęcherzowe, chrząstki, zwapnienia płuc
Fosforan ośmiowartościowy lub OCP ( Octacalcium phosphate )	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Kamień nazębny, kamienie nerkowe, kamienie pęcherzowe,
Dwuwodny pirofosforan wapnia	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Płyny ustrojowe
Struvit	$\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Kamienie nerkowe, kamienie pęcherzowe
Newberyte	$\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Kamienie nerkowe
Whewellit	$\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$	Kamienie nerkowe, kamienie pęcherzowe
Weddelit	$\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Kamienie nerkowe, kamienie pęcherzowe
L-cystyna	$\text{SCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	Kamienie pęcherzowe
Kwas moczowy	$\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3$	Kamienie nerkowe, kamienie pęcherzowe
Cholesterol	$\text{C}_{27}\text{H}_{45}\text{OH}$	Kamienie żółciowe, mineralizacja tętnic
Kalcyt	$\text{CaCO}_3$	Kamienie trzustkowe, nowotwory

Tab. 2 Zestawienie minerałów krystalizujących w organizmie człowieka  
(Pawlikowski M. 1987)

### Mineralizacja serca i układu krwionośnego

Początkiem procesu mineralizacji serca i naczyń krwionośnych jest przyłączenie jonów  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{OH}^-$  do zdeformowanej struktury fosfolipidów błony komórkowej. Następnie mineralizacja obejmuje głębiej położone struktury np. mitochondria (Pawlikowski, Pfitzner 1999). Mineralizacja układu krążenia obejmuje:

- zastawki serca
- przedsionki serca
- ściany komór serca

➤ naczynia krwionośne

Można także dodatkowo wyróżnić mineralizację guzów w przypadku obecności nowotworów oraz mineralizację naturalnych i sztucznych wszczepów – głównie protez zastawek sercowych.

Procesy mineralizacji najintensywniej przebiegają w przypadku zastawek serca i naczyń krwionośnych. Mineralizacja przedsionków ma najczęściej charakter ukryty. Mineralizacja ścian komór serca jest związana z mineralizacją zastawek, może mieć charakter ukryty lub jawny.

Mineralizacja osierdzia rozpoczyna się zazwyczaj od stanu zapalnego wywołanego infekcją. Pomiędzy wewnętrzną warstwą osierdzia a nasierdziem znajduje się przestrzeń zawierająca niewielką ilość płynu. W stanach patologicznych do tej przestrzeni napływa krew i ropa. Po ustąpieniu infekcji miejsce to staje się szczególnie podatne na mineralizację. Kryształy bioapatytów mogą przybierać formy płytkowe o długości nawet kilku centymetrów i 1 mm grubości (Pawlikowski, Pfitzner 1999). W otoczeniu apatytów można znaleźć miejsca wzbogacone w Ca i P, a także śladowe ilości: Na, Cl oraz K i Mg.

Nadmierna mineralizacja ma znaczenie kliniczne jedynie w przypadku zastawki mitralnej i aortalnej. Tworzące się kryształy mogą powodować usztywnienie płatków, co powoduje ich niedomykalność. Jest to stan zagrożenia życia pacjenta. Przyczyny powstawania mineralizacji zastawkowej można podzielić na dwie grupy:

- nabyte wady zastawkowe – infekcje np. infekcyjne zapalenie wsierdzia (IZW)
- wady wrodzone

Mineralizacja zastawki mitralnej obejmuje głównie płatki i aparat podzastawkowy. W przypadku tej zastawki obserwuje się zwapnienia o wielkości około 1 cm cechujące się dużą twardością. Fosforany mają różny stopień uwodnienia. Jak wynika z badań (Pawlikowski, Pfitzner 1999), w zastawce mitralnej mogą tworzyć się substancje organiczne mające cechy substancji krystalicznych. Podobną mineralizację można zaobserwować w zastawce aortalnej. Szczególnie dobrze rozwija się mineralizacja ukryta, którą można obserwować za pomocą technik spektroskopowych. Pierwiastki, których koncentracje najczęściej przekraczają poziom tła, to: Mg, Sr, Na, Fe, i Zn.

Znaczącą rolę odgrywa także mineralizacja okołozastawkowa powstająca w sąsiedztwie zastawki mitralnej i aortalnej. Tworzą ją głównie niewielkie struktury tłuszczowe, mikrozwapnienia, fosforany o zmiennym stopniu uwodnienia, a także substancje tłuszczowe wzbogacone w Ca i P. Mineralizacja okołozastawkowa jest charakterystyczna dla przedsionków, ścian komór serca, a także dla aorty.

Jawna mineralizacja przedsionków serca jest rzadko obserwowalna. Jest ona związana z opisaną wcześniej mineralizacją okołozastawkową. Dominującą formą jest mineralizacja ukryta zlokalizowana głównie w ścianie prawego przedsionka. Pierwiastki główne to Ca i P, natomiast śladowe: Sr, Ba, Mg, Si.

Mineralizacja ścian komór serca może mieć charakter jawny, związany z mineralizacją okołozastawkową lub ukryty. Mineralizacja może tworzyć się w wyniku niedokrwistości serca np. po zawale. Dochodzi wtedy do martwicy tkanek.

Spośród naczyń krwionośnych najważniejszą rolę odgrywa mineralizacja tętnic. Proces ten przebiega najintensywniej w przypadku wielkich tętnic np. aorty. Złogi

obserwowane w aorcie mają barwę białą, rozmiary od kilku milimetrów do kilku centymetrów oraz podobną grubość. Mają one soczewkowaty lub sferoidalny kształt (Pawlikowski, Pfitzner 1999).

Mineralizacja żył z punktu klinicznego jest mało znacząca. Kryształy tworzą się głównie w przypadku żył znajdujących się w pobliżu przedsionków serca.

## Metody badania mineralizacji

Metody badania stanu mineralizacji można podzielić na **metody stosowane w medycynie klinicznej** – są to najczęściej metody nieinwazyjne lub półinwazyjne wykonywane na żywym pacjencie. Ich celem jest określenie stanu zdrowia pacjenta w celu podjęcia konkretnego leczenia. Druga grupa metod badawczych obejmuje **badania materiału pozyskanego** w wyniku operacji lub sekcji zwłok. Celem tej grupy metod jest określenie parametrów mineralogicznych pobranych złogów.

W pierwszej grupie metod, biorąc za kryterium podziału inwazyjność zabiegu, wyróżnia się metody:

- inwazyjne – w wyniku których dochodzi do przerwania ciągłości tkanek
- półinwazyjne – polegające na iniekcji znacznika do krwi
- nieinwazyjne – brak przerwania ciągłości tkanek

Pierwszym działaniem medycznym jest ogólne badanie, dające tylko możliwość lokalizacji większych złogów zlokalizowanych na głównych żyłach. Do pozostałych zabiegów medycznych stosowanych do badania mineralizacji zalicza się: badanie radiologiczne (RTG), ultrasonografię (USG), tomografię komputerową (CT, KT), emisyjną tomografię pozytonową (PET), obrazowanie z wykorzystaniem rezonansu magnetycznego (NMR), cyfrową angiografię subtrakcyjną (DSA) oraz inwazyjne badania wykonywane podczas operacji.

W badaniu pozyskanego materiału stosuje się metody stosowane m. in. w mineralogii, rozpoczynając od makroskopowego rozpoznania ziaren i złogów. Spośród szczegółowych metod badań można wyróżnić:

- mikroskopię optyczną
  - mikroskopia polaryzacyjna
  - klasyczna mikroskopia świetlna – wykorzystywana do badań histologicznych
- mikroskopię elektronową
  - mikroskopia transmisyjna (TEM)
  - mikroskopia skaningowa (SEM) z wykorzystaniem analiz punktowych (EDS)
- metody spektroskopowe
  - spektroskopia absorpcyjna w podczerwieni (IRS)
  - absorbcyjna spektroskopia atomowa (ASA)
- metody dyfraktometryczne
  - rentgenowska analiza dyfrakcyjna (XRD)
- chemiczna analiza w mikroobszarze – sonda elektronowa

Przy wyborze odpowiedniej metody badawczej należy się kierować: możliwościami i ograniczeniami danej metody, zapotrzebowaniem na konkretne wyniki badań, możliwościami preparatyki materiału badawczego, budżetem przeznaczonym na badania. Biorąc także pod uwagę fakt, że niektóre metody niszczą próbkę, należy ustalić odpowiednią kolejność badań.

## Badania mineralizacji elektrod rozruszników serca

### Opis i charakterystyka materiału badawczego

Materiał badawczy składa się z dwudziestu elektrod i osiemnastu końcówek umieszczonych w dziesięciu probówkach z roztworem formaliny. Większa ilość elektrod niż probówek powodowana jest wielojamowym sposobem stymulacji u niektórych pacjentów np. DDD. Materiał został pozyskany w wyniku operacji przeprowadzonych w Krakowskim Szpitalu Specjalistycznym im. Jana Pawła II. Żadna z próbek nie została pobrana w wyniku autopsji. Większość elektrod została usunięta z ciał pacjentów w 2009 z powodu: infekcji łoży i infekcyjnego zapalenia wsierdza (IZW). Innym powodem usunięcia elektrod były ich wady materiałowe, zmęczenie materiału i problemy z przewodnictwem impulsów. Wiek wszystkich pacjentów przekracza 60 lat. Grupa pacjentów, od których pochodzą badane elektrody, składa się z 7 mężczyzn i 3 kobiet. Podstawowe informacje dotyczące materiału badawczego zostały stabelaryzowane w poniższym zestawieniu:

Tab.3 Podstawowe dane dotyczące materiału badawczego

Nr próbki	Imię i nazwisko dawcy	Data pobrania próbki	Uwagi
1	Mężczyzna 1	18.08.2009	
2	Mężczyzna 2	18.08.2009	
3	Mężczyzna 3	1.09.2009	4 elektrody ( CS, RA, RU, RA) IZW
4	Kobieta 1	18.08.2009	
5	Mężczyzna 4	2.09.2009	
6	Mężczyzna 5	2.09.2009	Infekcja łoży
7	Kobieta 2		
8	Mężczyzna 6	19.08.2009	
9	Kobieta 3		
10	Mężczyzna 7	19.08.2009	

### Przygotowanie próbek do badań makroskopowych i mikroskopowych

Pierwszym etapem wstępnych prac było przygotowanie narzędzi i stanowiska pracy. W tym celu przygotowano i opisano 10 probówek. Do chwytania elektrod wykorzystano kombinerki klasyczne, pęsetę oraz kombinerki tnące. Narzędzie przed przystąpieniem do pracy umyto i przelano spirytusem. Elektrody wyjmowano z pojemników, w których były przechowywane w zbuforowanej formalinie za pomocą ww. narzędzi. Materiał elektrod

został poddany badaniu makroskopowemu głównie za pomocą lupy w celu poszukiwań miejsc perspektywicznych z punktu widzenia mineralizacji. Pobrano fragmenty zakończeń elektrod. Końcówki elektrod odcinano za pomocą kombinerek tnących i umieszczano w przygotowanych probówkach, zalewając je roztworem formaliny. Dla każdego zakończenia elektrody wykonano zdjęcie makroskopowe za pomocą cyfrowego aparatu fotograficznego umieszczonego na statywie. Do badań mikroskopowych wykorzystano niemiecki mikroskop Carl Zeiss Jena umożliwiający otrzymanie powiększeń do 100X. Wykonano dwa zdjęcia mikroskopowe dla każdej końcówki w celu obserwacji miejsc, w których koncentruje się mineralizacja. Wykorzystano zakres powiększeń 6,3 -25X.

## **Charakterystyka poszczególnych próbek**

### **Próbka 1**

Materiał badawczy składa się z 4 elektrod i 3 końcówek. (Fig. 15 i 16)

**Charakterystyka elektrod:** Materiał elektrod jest wyraźnie zniszczony. Występują liczne ścienienia spowodowane rozciągnięciem elektrod – możliwe, że powstały w momencie jej usuwania z ciała pacjenta. Na powierzchni widoczne są liczne zacieki, najdłuższe mają około 12 -15 centymetrów, prawdopodobnie są to zacieki krwi. Ponadto na wszystkich fragmentach elektrod znajdują się inne mniejsze zacieki i podsiąknięcia.

**Charakterystyka końcówek:** Widoczne jest duże nagromadzenie tkanki łącznej w pobliżu haczyków, a także w niewielkiej od nich odległości. Wszystkie końcówki mają haczyki.

### **Próbka 2**

Materiał badawczy to 1 urwana, krótka elektroda i 1 końcówka. (Fig. 17 i 18)

**Charakterystyka elektrody:** Elektroda zachowana jest w dobrym stanie i pokryta osłonką. W jej obrębie można znaleźć niewielką ilość tkanki, skoncentrowaną w kilku zgrubieniach.

**Charakterystyka końcówki:** Tkanka znajduje się w odległości kilku milimetrów od haczyka.

### **Próbka 3**

Materiał badawczy składa się z 4 elektrod i 4 końcówek. (Fig. 19 i 20)

**Charakterystyka elektrod:**

- 1 fragment dobrze zachowanej elektrody (elektroda 3a)
- 1 fragment dobrze zachowanej elektrody pokrytej osłonką, brak zacieków, widoczne ślady ucięcia (elektroda 3 b)
- 1 fragment częściowo zniszczonej i rozciągniętej elektrody (elektroda 3c)
- 1 fragment elektrody częściowo pokrytej osłonką (elektroda 3d)

**Charakterystyka końcówek:**

- końcówka 3a- brak haczyka, brak tkanki łącznej
- końcówka 3b - haczyk z niewielką ilością tkanki łącznej
- końcówka 3c - haczyk, nagromadzenie tkanki tylko przy końcówce
- końcówka 3d- haczyk, brak tkanki łącznej, obserwowane ścienienie

### **Próbka 4**

Materiał badawczy składa się z 2 elektrod i 1 końcówki. (Fig. 21 i 22)

**Charakterystyka elektrod:** Elektrody pokryte są dużą ilością tkanki łącznej. W obrębie grubszego fragmentu znaleziono 3 miejsca koncentracji tkanki, natomiast na długości cieńszego fragmentu 2 miejsca występowania tkanki łącznej.

**Charakterystyka końcówki:** Końcówka zawiera haczyk, na całej długości pokryta jest dużą ilością tkanki łącznej.

### **Próbka 5**

Materiał badawczy składa się z 2 elektrod i 2 końcówek. (Fig. 23 i 24)

**Charakterystyka elektrod:** Pierwszy fragment elektrody jest dobrze zachowany, pokryty osłonką, brak zacieków. W obrębie fragmentu występują 2 miejsca koncentracji tkanki (elektroda 5a). Drugi fragment jest podobny do pierwszego. W miejscu przerwania ciągłości występuje nagromadzenie tkanki, brak zacieków. (elektroda 5b)

**Charakterystyka końcówek:** Na końcówce 5a tkanka oddalona jest od haczyka. Natomiast końcówka 5b pokryta jest niewielką ilością tkanki znajdującej się przy haczyku.

### **Próbka 6**

Materiał badawczy składa się z 2 elektrod i 2 końcówek. (Fig. 25 i 26)

**Charakterystyka elektrod:** Pierwsza część elektrody jest z jednej strony uszkodzona, natomiast z drugiej strony zachowana jest w całości osłonka. W jej obrębie widać dużą koncentrację tkanki. Drugi fragment wygląda identycznie.

**Charakterystyka końcówek:** Kończówka 6a nie ma haczyka, występuje nagromadzenie tkanki łącznej przy jej zakończeniu. Kończówka 6b posiada haczyk, obserwowane jest ścienienie, brak tkanki łącznej.

### **Próbka 7**

Materiał badawczy składa się z 1 krótkiej elektrody i 1 końcówki. (Fig. 27 i 28)

**Charakterystyka elektrody:** Długość elektrody wynosi około 15 centymetrów. Elektroda pokryta jest osłonką, brak widocznych otarć i zacieków.

**Charakterystyka końcówki:** Kończówka w całości pokryta jest tkanką łączną, w dolnej części widoczne są niewielkie zacieki.

### **Próbka 8**

Materiał badawczy składa się z 2 elektrod i 2 końcówek. (Fig. 29 i 30)

**Charakterystyka elektrod:** Pierwsza elektroda zachowana jest w dobrym stanie. Zacieki i podsiąknięcia widoczne są jedynie w pobliżu końcówki 8a. W drugim fragmencie widoczne są liczne zacieki, występuje jedna koncentracja tkanki łącznej.

**Charakterystyka końcówek:** Na zakończeniu elektrody 8a brak haczyków oraz tkanki łącznej. Kończówka 8 b zawiera niewielką ilość tkanki łącznej znajdującej się pod haczykiem.

### **Próbka 9**

Materiał badawczy składa się z 1 elektrody o długości około 20 cm i 1 końcówki (Fig. 31 i 32).

**Charakterystyka elektrody:** Elektroda jest zachowana w dobrym stanie i pokryta osłonką. Brak zacieków, widoczne pojedyncze brązowe naloty.

**Charakterystyka końcówki:** Brak haczyków, brak tkanki łącznej.

### **Próbka 10**

Materiał badawczy składa się z 1 elektrody i 1 końcówki. (Fig. 33 i 34).

**Charakterystyka elektrody:** Elektroda zachowana w dobrym stanie w całości pokryta jest osłonką. Brak zacieków, widoczny pojedynczy brązowy nalot.

**Charakterystyka końcówki:** Kończówka nieuszkodzona, niewielka ilość tkanki łącznej znajdującej się 1-2 mm pod haczykiem.

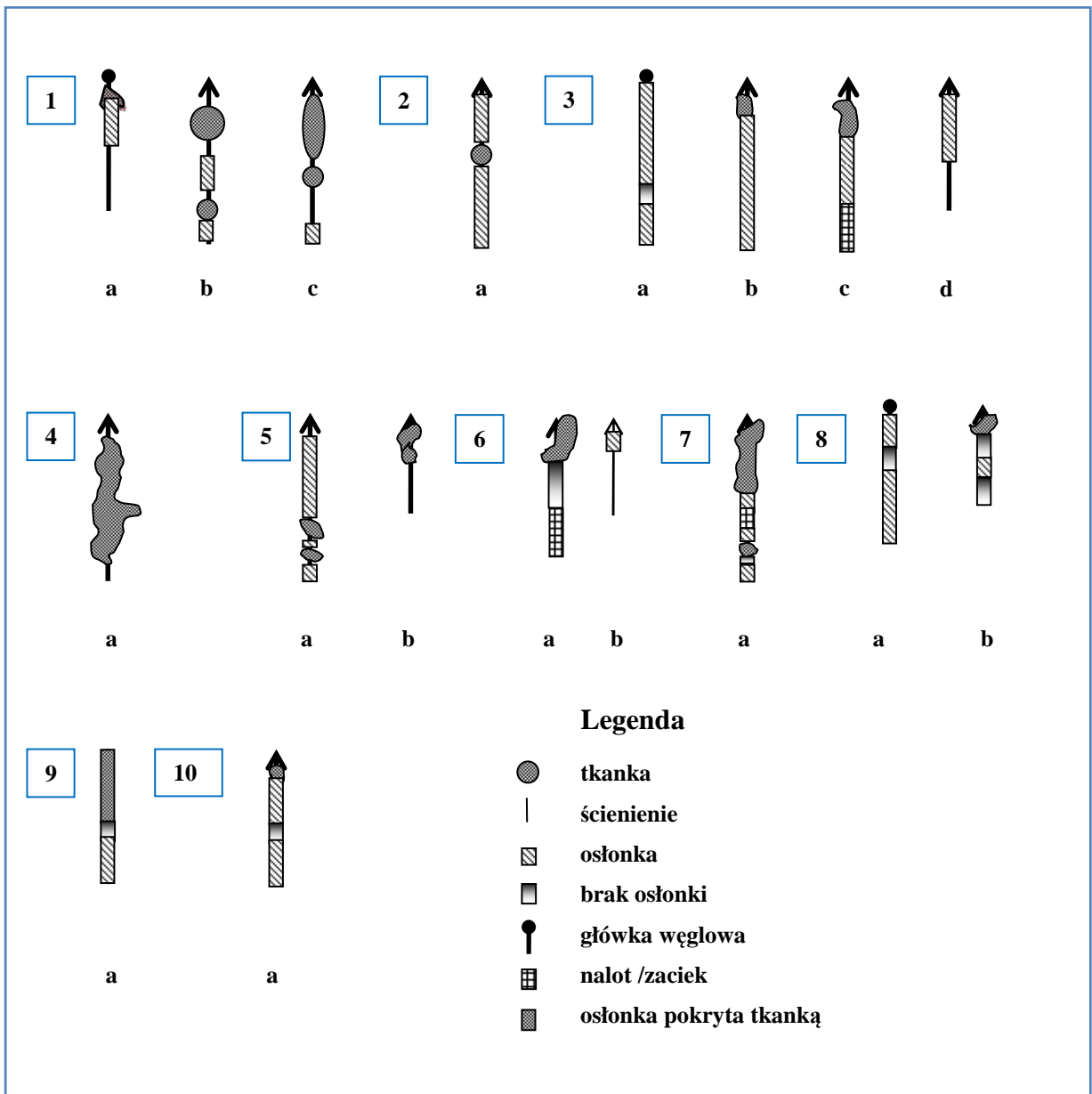


Fig. 14 Schematyczne rysunki końcówek elektrod

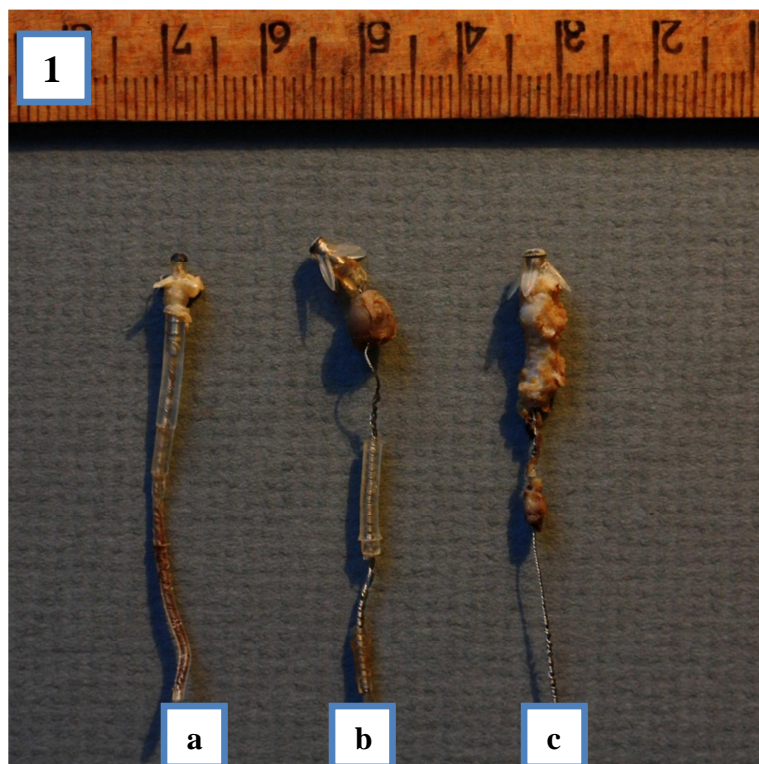


Fig 15. Zdjęcie makroskopowe elektrod: 1a, 1b, 1c

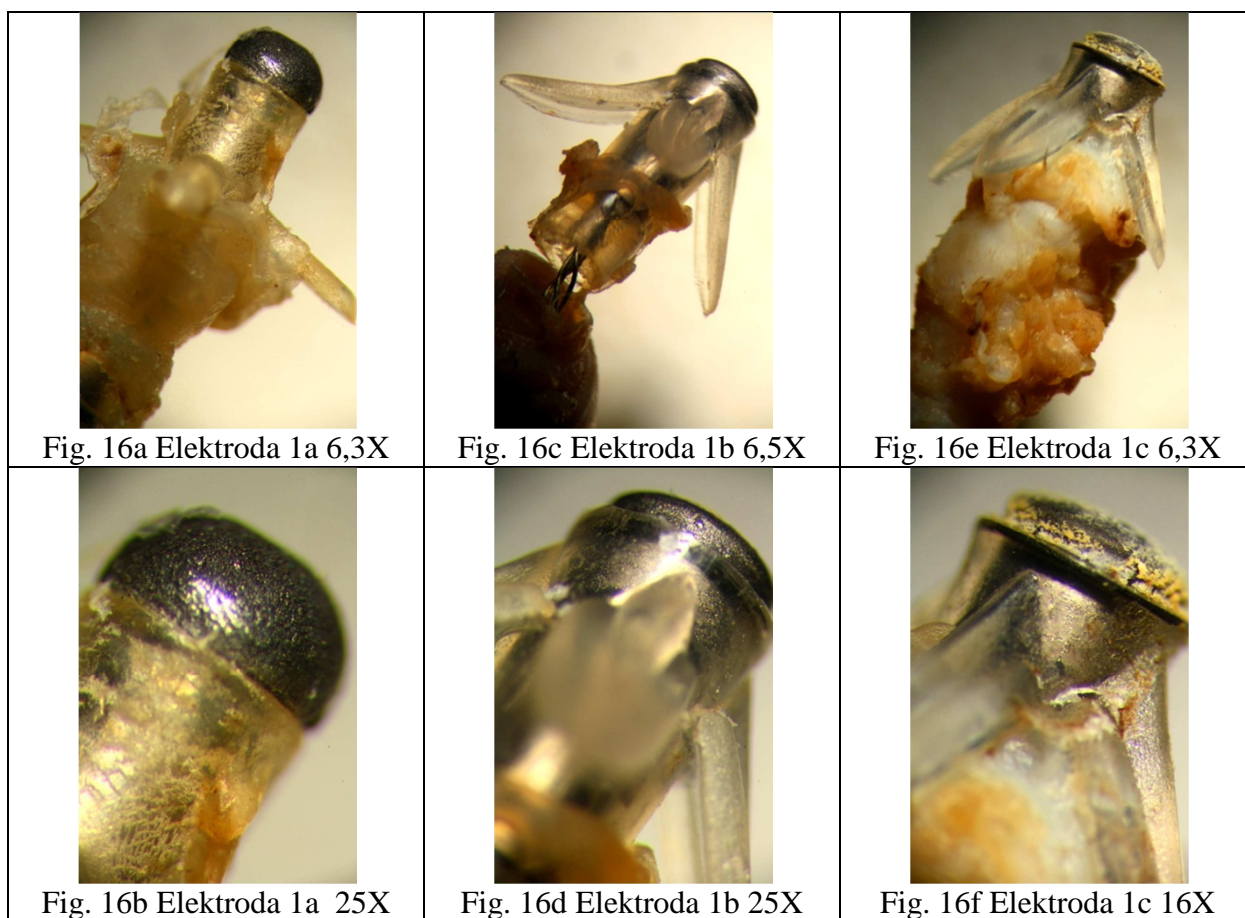


Fig. 16 Zdjęcia końcówek elektrod: 1a, 1b, 1c

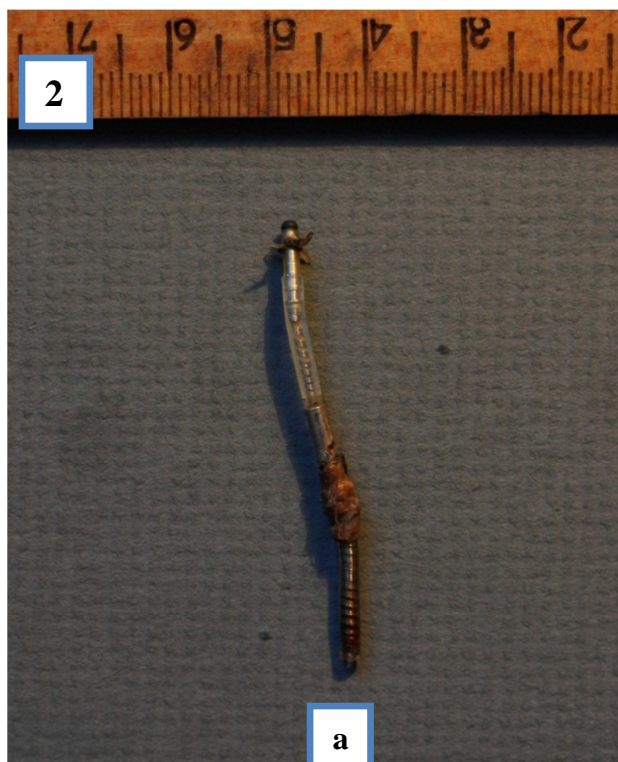


Fig. 17. Zdjęcie makroskopowe elektrody 2

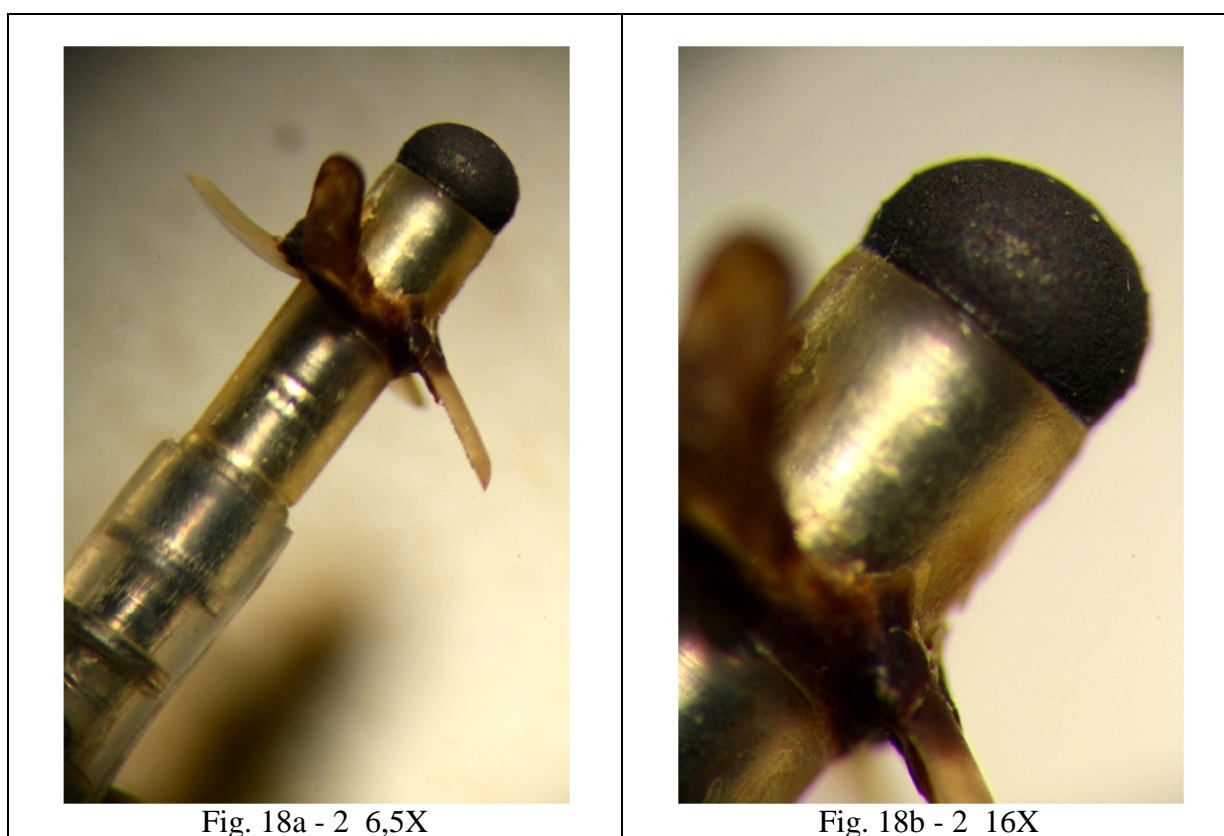


Fig. 18 Zdjęcia końcówki elektrody 2

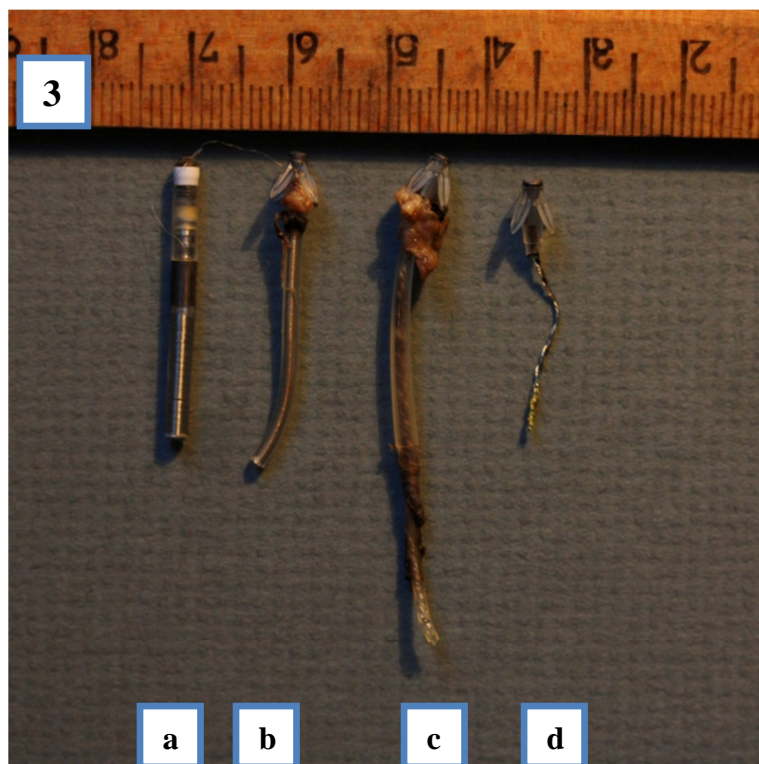


Fig 19. Zdjęcie makroskopowe elektrod: 3a, 3b, 3c, 3d

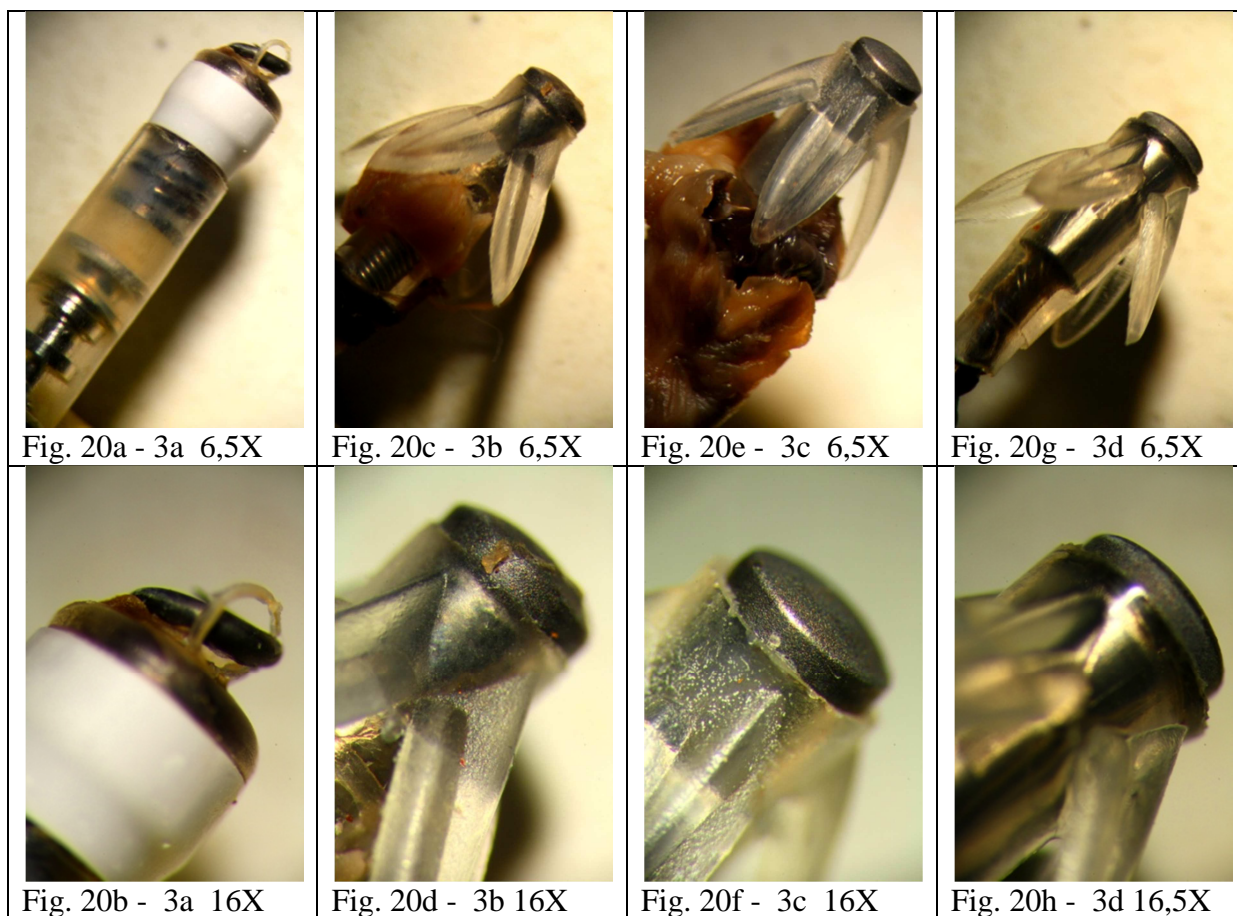


Fig. 20 Zdjęcia końcówek elektrod: 3a, 3b, 3c, 3d

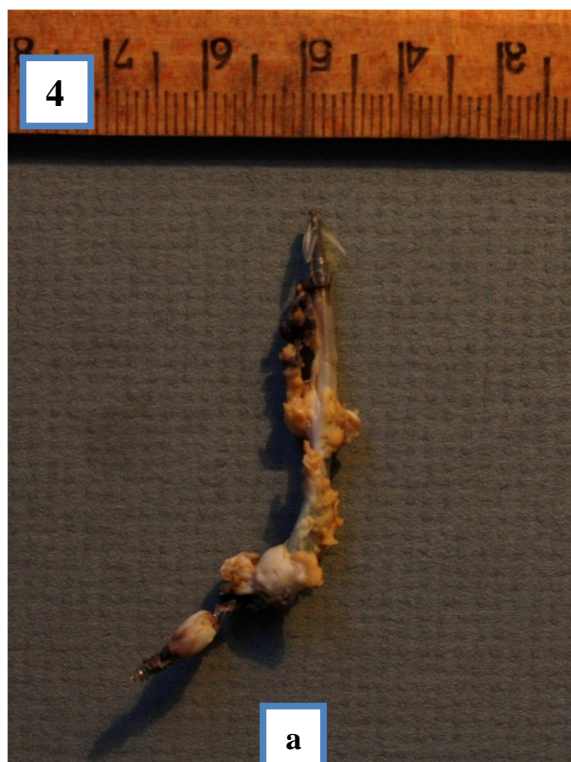


Fig 21. Zdjęcie makroskopowe elektrody 4

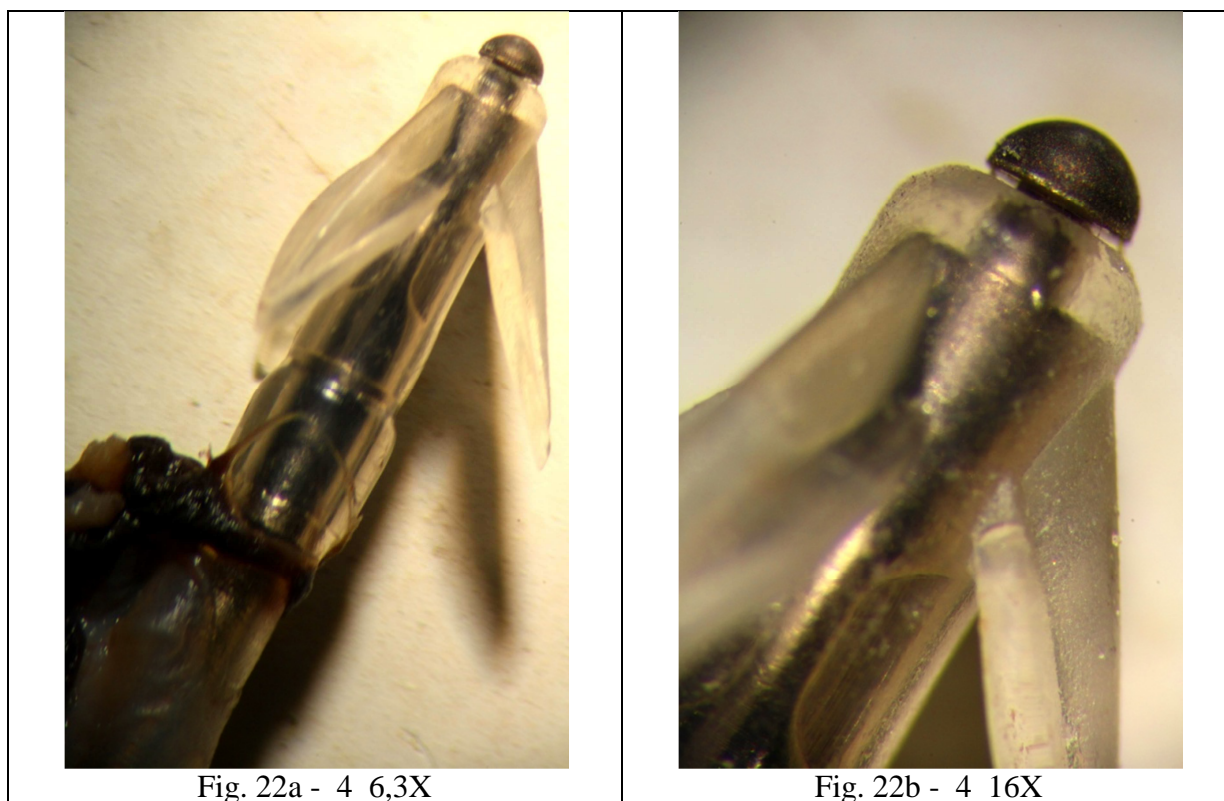


Fig. 22a - 4 6,3X

Fig. 22b - 4 16X

Fig. 22 Zdjęcia końcówki elektrody 4



Fig 23. Zdjęcie makroskopowe elektrod: 5a, 5b

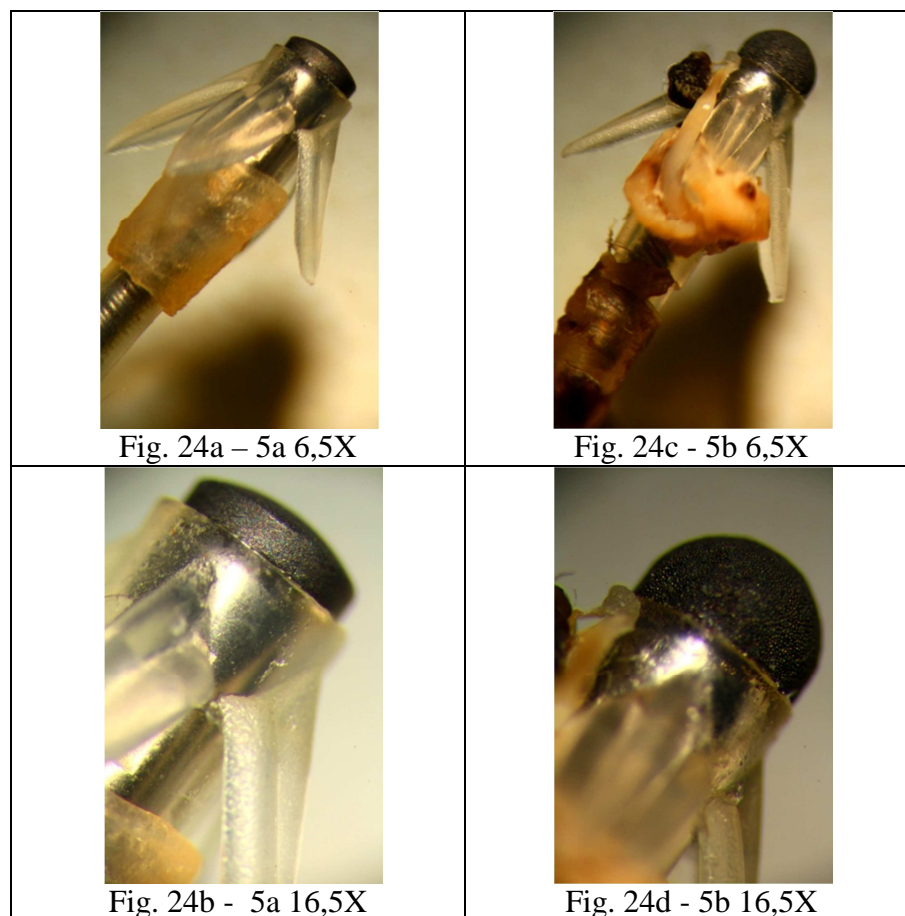


Fig. 24 Zdjęcia końcówek elektrod: 5a,5b



Fig 25. Zdjęcie makroskopowe elektrod: 6a, 6b

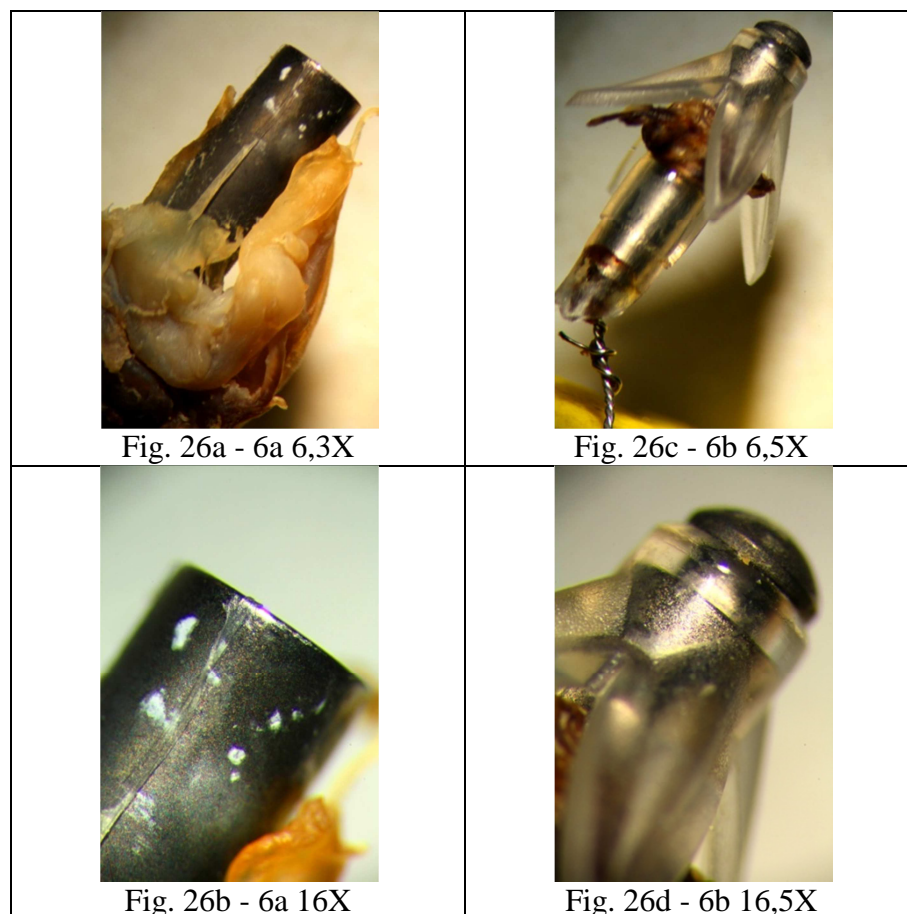


Fig. 26 Zdjęcia końcówek elektrod: 6a,6b



Fig 27. Zdjęcie makroskopowe elektrody 7

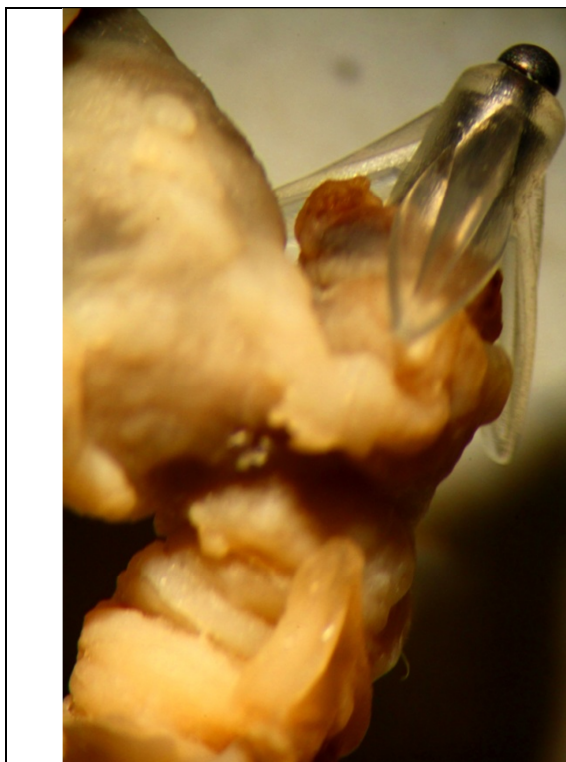


Fig. 28a - 7 6,5X



Fig. 28b- 7 16,5X

Fig. 28 Zdjęcia końcówki elektrody 7



Fig 29. Zdjęcie makroskopowe elektrod: 8a, 8b

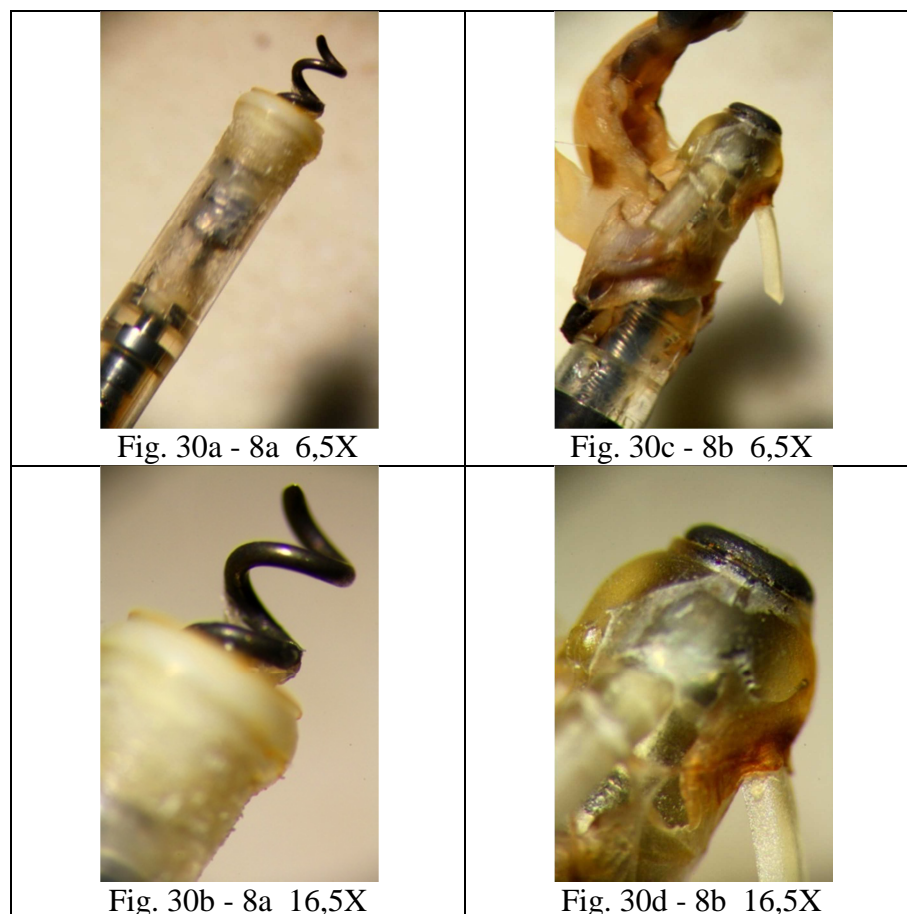


Fig. 30 Zdjęcia końcówek elektrod: 8a, 8b



Fig. 31 Zdjęcie makroskopowe elektrody 9

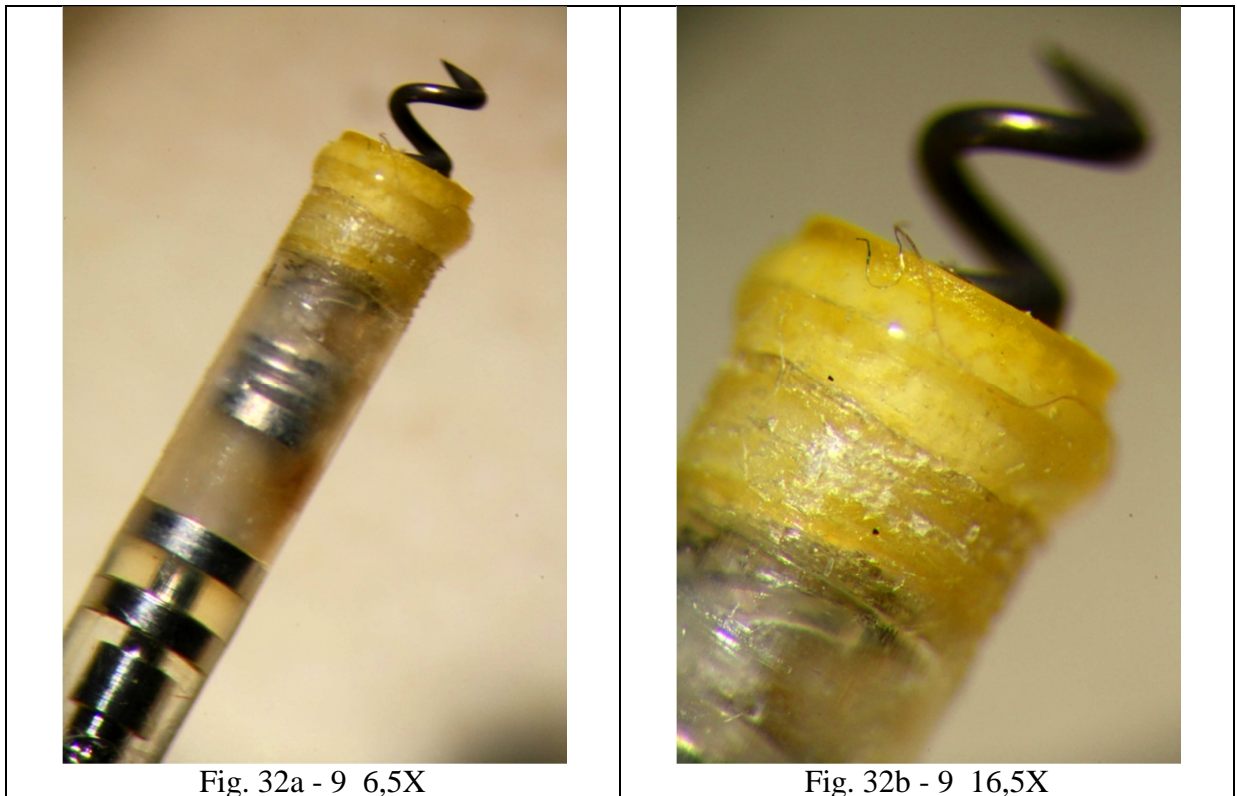


Fig. 32 Zdjęcia końcówki elektrody 9



Fig 33. Zdjęcie makroskopowe elektrody 10

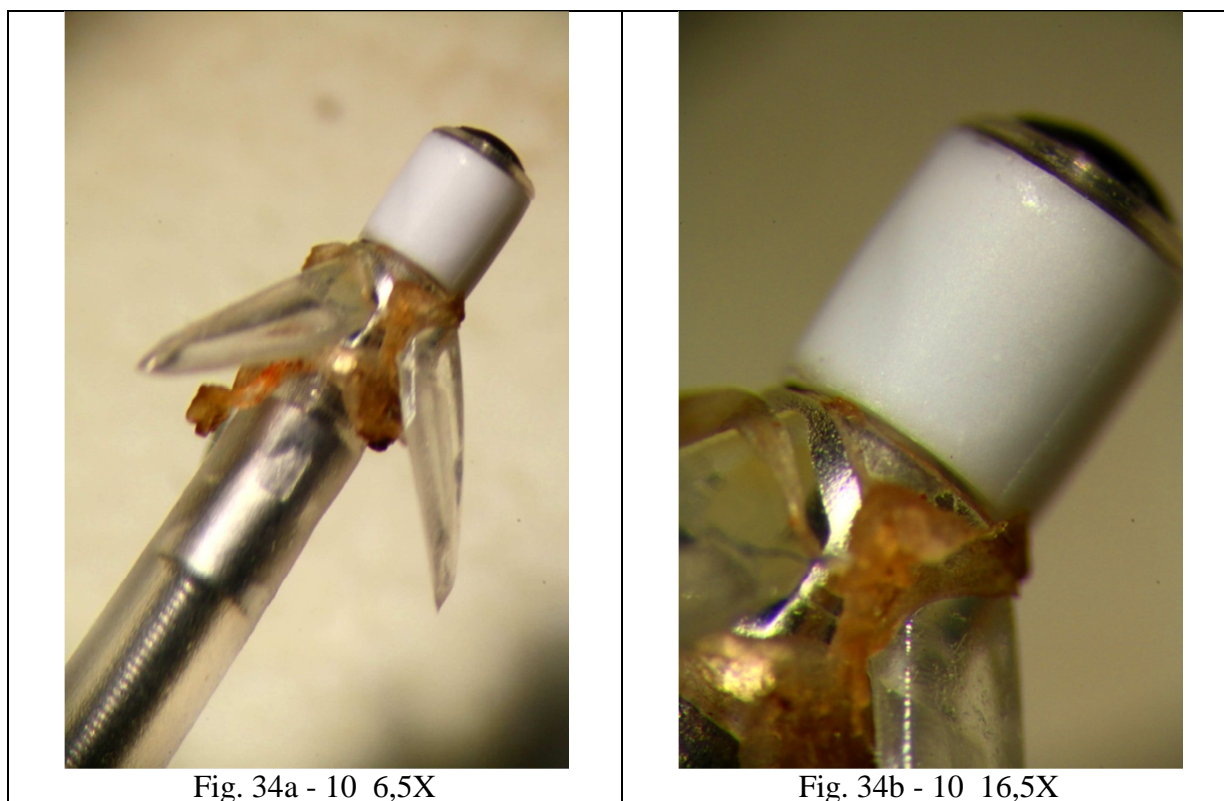


Fig. 34a - 10 6,5X

Fig. 34b - 10 16,5X

Fig. 34 Zdjęcia końcówki elektrody 10

## Typy końcówek elektrod

Materiał badawczy składający się z 18 końcówek elektrod został podzielony na poszczególne grupy, w oparciu o cechy diagnostyczne. Jako najważniejsze kryterium podziału przyjęto kształt główki elektrody, który może być odpowiedzialny za sposób przewodnictwa prądu elektrycznego.

Typy końcówek elektrod:

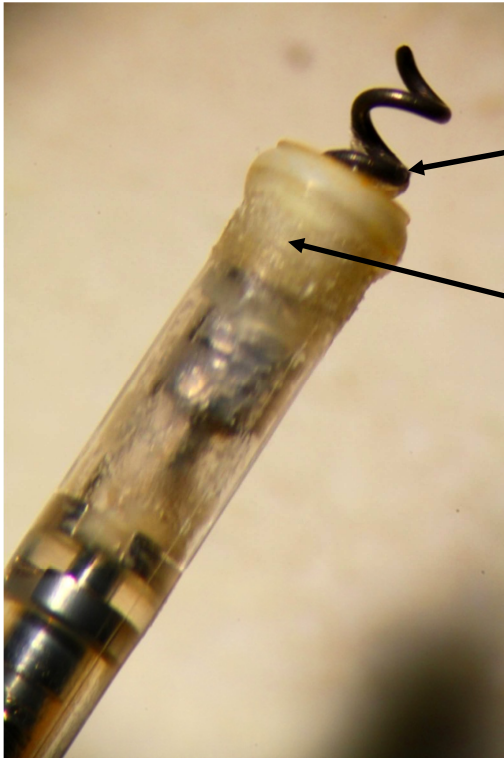
- śrubowy – zakończenie elektrody ma charakter spiralny
- sferyczny – zakończenie elektrody przypomina spłaszczony okrąg
- walcowaty – zakończenie elektrody przypomina walec
- z wcięciem – w obrębie główki występuje poszerzenie jej średnicy
- półkolisty – półkolisty zakończenie elektrody
- ceramiczny – osnowa elektrody wykonana jest z materiału ceramicznego, a nie jak w przypadku pozostałych elektrod z metalu pokrytego tworzywem sztucznym
- węglowy – nietypowe zakończenie elektrody, niepodobne do pozostałych

Drugim dodatkowym elementem charakteryzującym elektrodę jest obecność haczyków, mających za zadanie mocowanie elektrody w jamie serca. Jednak ze względu na podatność tego elementu na uszkodzenia lub urwanie, jest to jedynie cecha uzupełniająca. W zależności od kąta nachylenia haczyka do osi elektrody wyróżniono typ haczykowaty:

- prosty, w którym haczyki znajdują się pod kątem prostym w stosunku do osi elektrody
- ostry, w którym haczyki znajdują się pod kątem ostrym w stosunku do osi elektrody

## Opis poszczególnych grup końcówek elektrod

- , elektrody z końcówką typu korkociągowego 8a i 9



brak klasycznego haczyka, końcówka w kształcie korkociąga

osłonka wykonana z masy ceramicznej

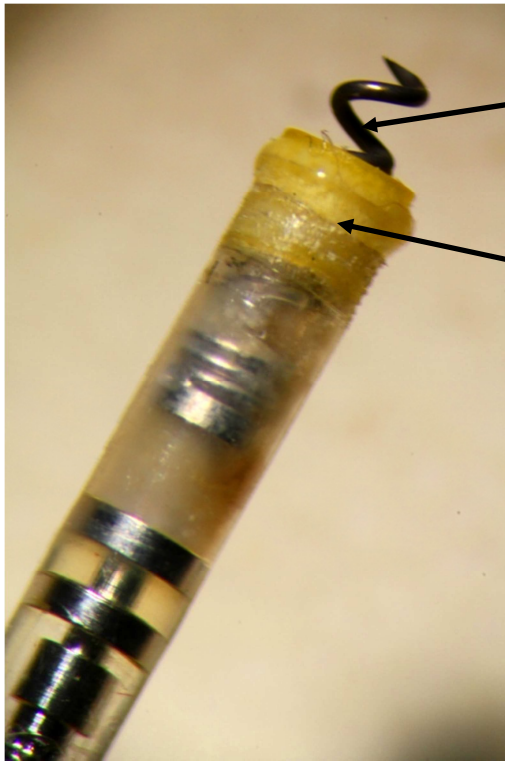
Fig.35 Elektroda 8a powiększenie 6,5X



Elektroda 8a, typ elektrody:  
**korkociągowy, bezhaczykowy**

- główka korkociągowa
- osłonka zbudowana jest z masy ceramicznej, a nie jak w przypadku pozostałych elektrod z tworzyw sztucznych
- elektroda nie posiada haczyków

Fig. 36 Elektroda 8a powiększenie 16,5X



główna korkociągowa

osłona wykonana z masy ceramicznej

Fig. 37 Elektroda 9 powiększenie 6,5X



Elektroda 9, typ elektrody:

**škorkociągowy , bezhaczykowy**

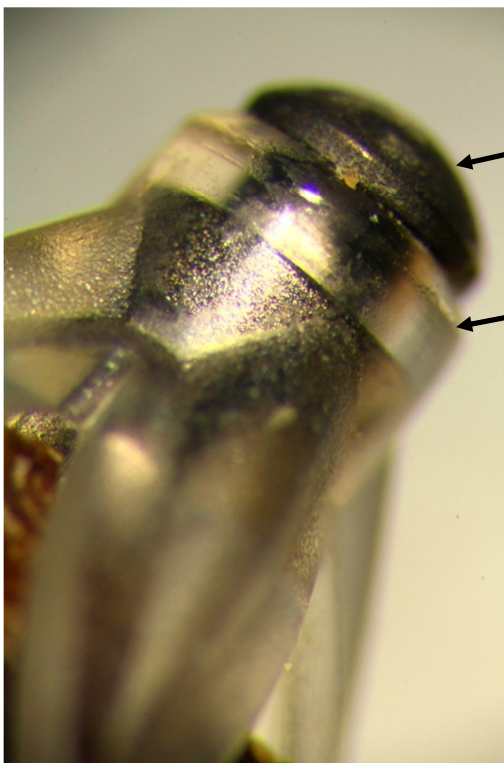
- główka śrubowa
- elektroda nie posiada haczyków

Fig. 38 Elektroda 9 powiększenie 16,5X

- sferyczny, elektroda 6b



Fig. 39 Elektroda 6b powiększenie 6,3X



główka w kształcie sferycznym

inny typ profilowania obudowy haczyków

Elektroda 6b, typ elektrody:  
**sferyczny, haczykowaty ostry**

- główka sferyczna
- haczyki ułożone są pod kątem ostrym do osi elektrody, bezpośrednio połączone z główką

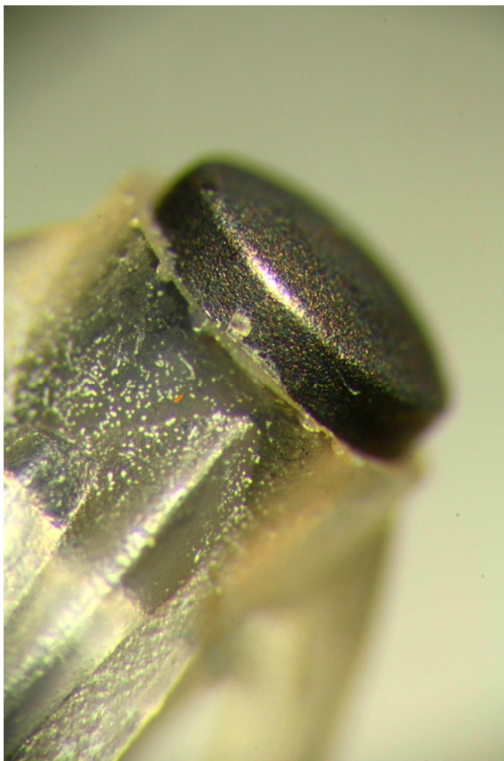
Fig. 40 Elektroda 6b powiększenie 16X

- walcowaty, elektrody: 3b, 3c, 3d, 5a



główka ma kształt walcowaty

Fig. 41 Elektroda 3b powiększenie 6,5X



Elektroda 3b, typ elektrody:

**walcowaty, haczykowany ostry**

- główka ma walcowaty kształt
- haczyki ułożone są pod kątem ostrym do osi elektrody, bezpośrednio połączone z główką

Fig. 42 Elektroda 3b powiększenie 16X



Fig. 43 Elektroda 3c powiększenie 6,5X



główka walcowata

fragment tkanki

Elektroda 3c, typ elektrody:

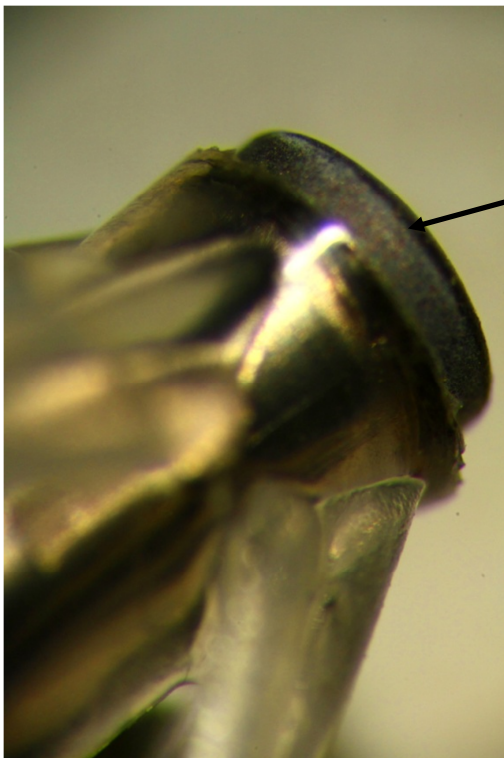
**walcowaty, haczykowy ostry**

- główka walcowata
- haczyki ułożone są pod kątem ostrym do osi elektrody, bezpośrednio połączone z główką
- na powierzchni główki znajduje się niewielka ilość tkanki

Fig. 44 Elektroda 3c powiększenie 16X



Fig. 45 Elektroda 3d powiększenie 6,5X



główka walcowata

Elektroda 3d, typ elektrody:

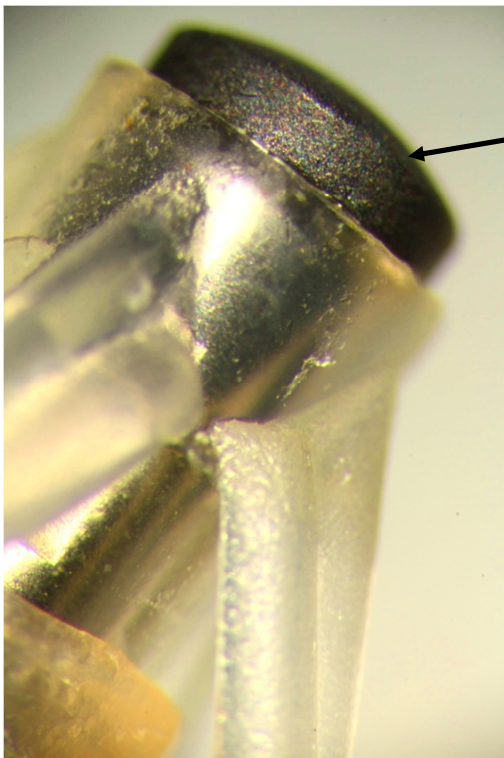
**walcowaty, haczykowany ostry**

- główka walcowata
- haczyki ułożone są pod kątem ostrym do osi elektrody, bezpośrednio połączone z główką

Fig. 46 Elektroda 3d powiększenie 16,5X



Fig. 47 Elektroda 5a powiększenie 6,5X



główka walcowata

Elektroda 5a, typ elektrody:  
**walcowaty, haczykowany ostry**

- główka walcowata
- haczyki ułożone są pod kątem ostrym do osi elektrody, bezpośrednio połączone z główką

Fig. 48 Elektroda 5a powiększenie 16,5X

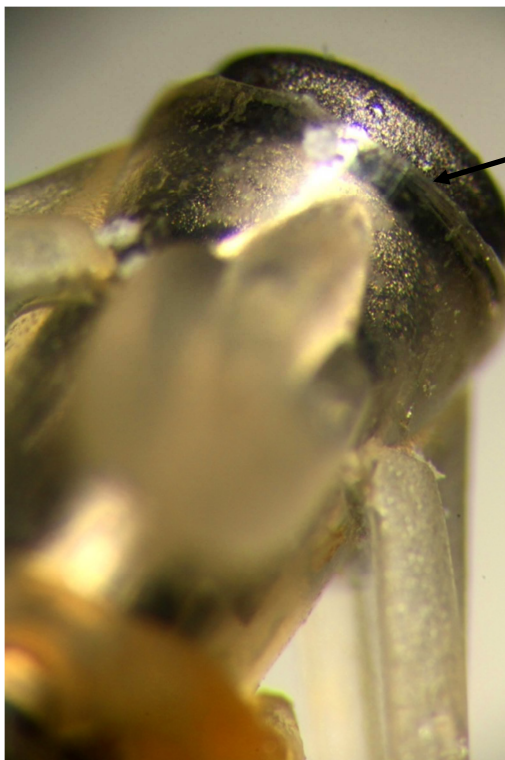
- Z wcięciem, elektrody: 1b, 1c, 8b



główka ma klasyczny kształt

haczyki ułożone pod kątem ostrym

Fig. 49 Elektroda 1b powiększenie 6,5X



zwiększenie średnicy główki  
obserwowane jako wcięcie

Elektroda 1b, typ elektrody:

**z wcięciem, haczykowany ostry**

- główka zawiera wcięcie dobrze widoczne przy powiększeniu 25X
- haczyki ułożone są pod kątem ostrym do osi elektrody, bezpośrednio połączone z główką

Fig. 50 Elektroda 1b powiększenie 25X

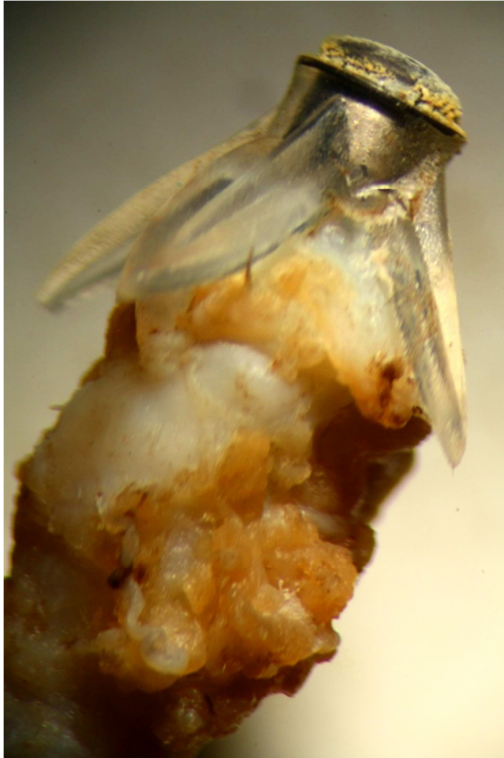
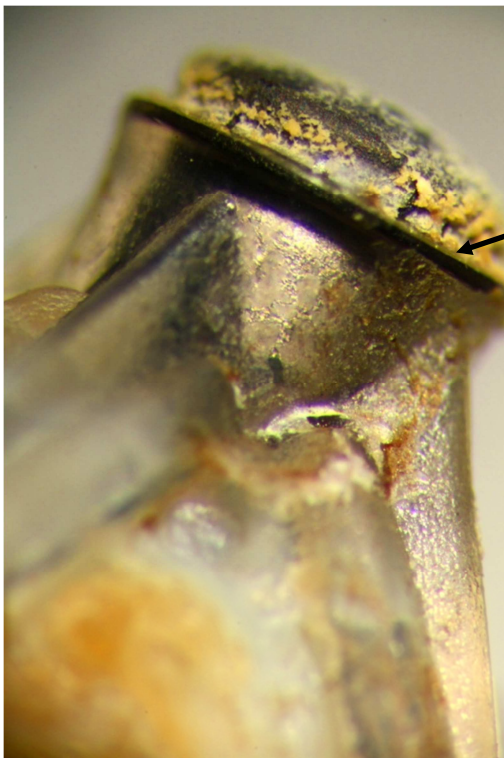


Fig. 51 Elektroda 1c powiększenie 6,3X



główka z wcięciem, pokryta osadem

Elektroda 1c, typ elektrody:

**z wcięciem, haczykowaty ostry**

- główka zawiera wcięcie widoczne przy powiększeniu 25X, widoczny osad
- haczyki ułożone są pod kątem ostrym do osi elektrody, bezpośrednio połączone z główką

Fig. 52 Elektroda 1c powiększenie 16 X



Fig. 53 Elektroda 8b powiększenie 6,5X



główka z wcięciem

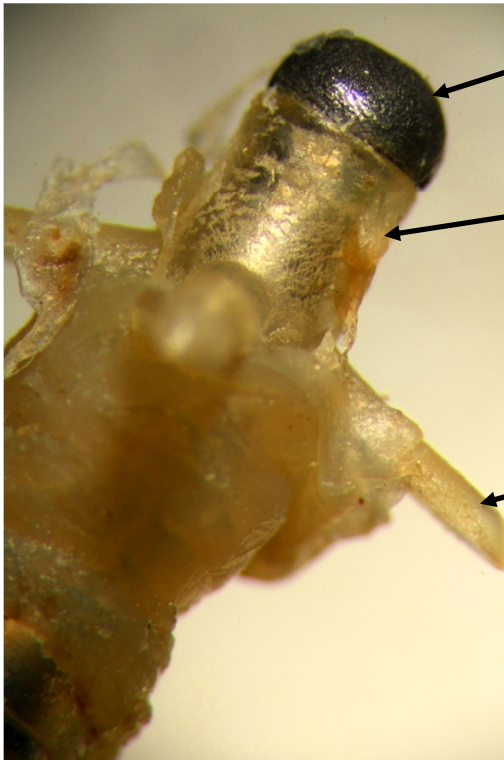
Elektroda 8b, typ elektrody:

**z wcięciem, haczykowaty ostry**

- główka z wcięciem
- haczyki ułożone są pod kątem ostrym do osi elektrody, bezpośrednio połączone z główką

Fig. 54 Elektroda 8b powiększenie 16,5X

- półkolisty, elektrody: 1a, 2, 4, 5b, 7

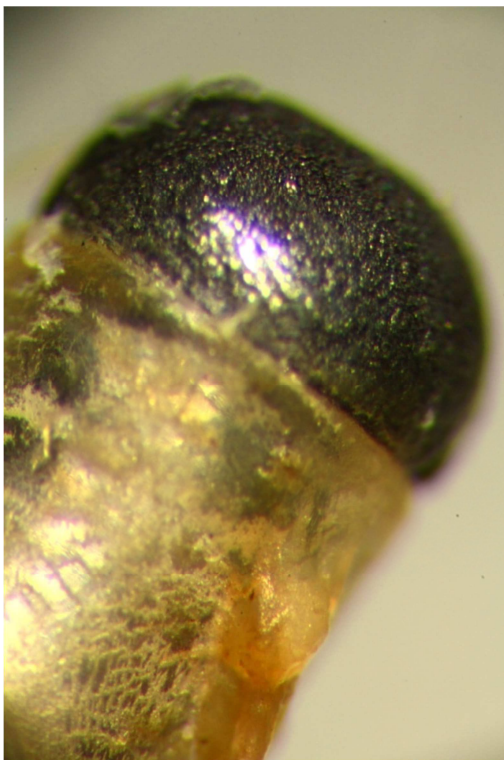


główka ma kształt półkolisty

osłonka

haczyki ułożone pod kątem prostym, oddalone od główki

Fig. 55 Elektroda 1a powiększenie 6,3X



Elektroda 1a, typ elektrody:  
**półkolisty, haczykowy prosty**

- główka półkolista
- haczyki umieszczone są kilka mm poniżej główki i znajdują się pod kątem prostym w stosunku do osi elektrody

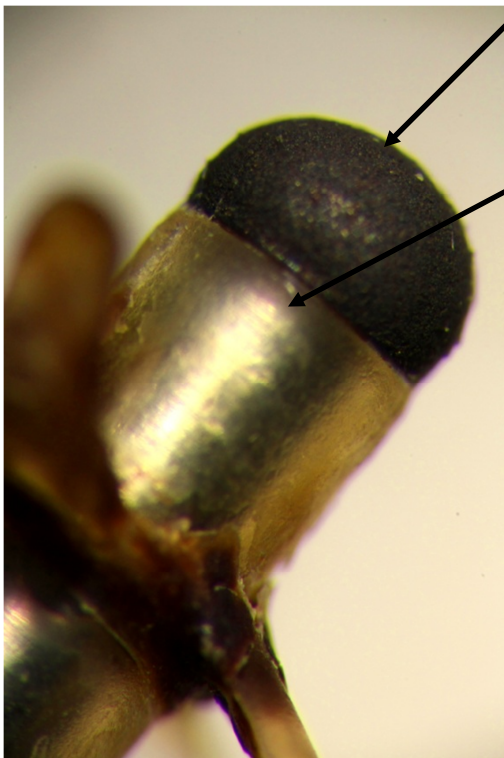
Fig. 56 Elektroda 1a powiększenie 25X



Fig. 57 Elektroda 2 powiększenie 6,5X

główka ma kształt półkolisty

osłonka nie jest pokryta tkanką

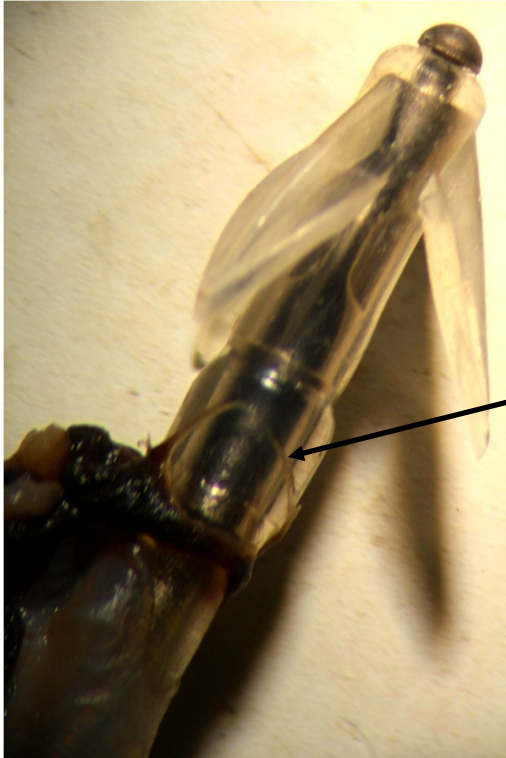


Elektroda 2, typ elektrody:

**półkolisty, haczykowany prosty**

- główka półkolistą
- osłonka nie jest uszkodzona, zachowana jest w dobrym stanie, co może świadczyć, że elektroda była krótko użytkowana
- haczyki umieszczone są kilka mm poniżej główki i znajdują się pod kątem prostym w stosunku do osi elektrody

Fig. 58 Elektroda 2 powiększenie 16X



kolisty fragment tkanki

Fig. 59 Elektroda 4 powiększenie 6,3X



główka półkolista

odstęp (szpara) między główką a haczykami

Elektroda 4, typ elektrody:

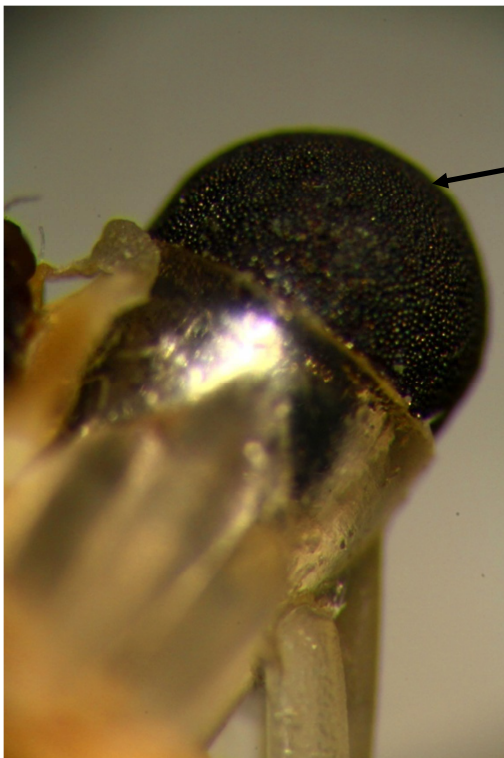
**półkolisty. haczykowany ostry**

- główka półkolista
- haczyki ułożone są pod kątem ostrym do osi elektrody, bezpośrednio połączone z główką

Fig. 60 Elektroda 4 powiększenie 16X



Fig. 61 Elektroda 5b powiększenie 6,5X



główka półkolista

Elektroda 5b, typ elektrody:

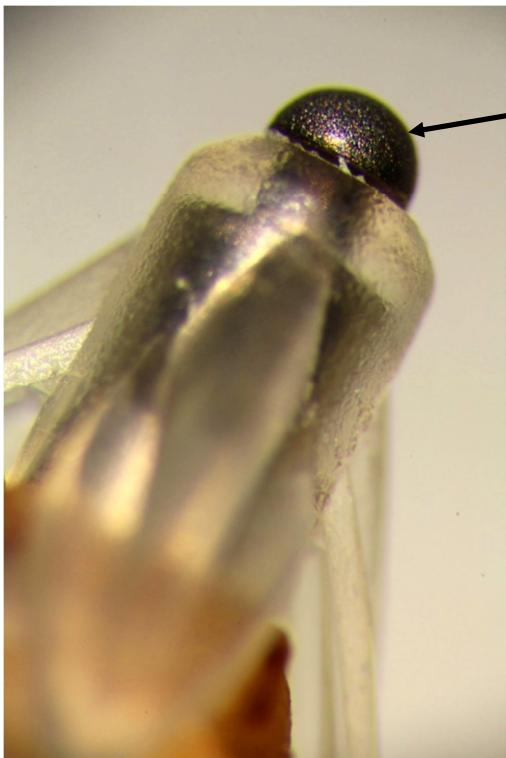
**półkolisty, haczykowaty ostry**

- główka półkolista
- haczyki ułożone są pod kątem ostrym do osi elektrody, bezpośrednio połączone z główką

Fig. 62 Elektroda 5b powiększenie 16,5X



Fig. 63 Elektroda 7 powiększenie 6,5X



główka półkolista

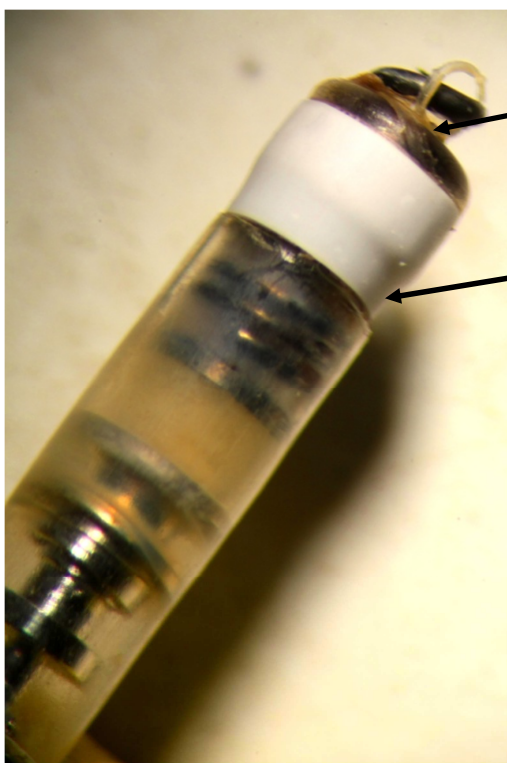
Elektroda 7, typ elektrody:

**półkolisty, haczykowany ostry**

- główka półkolista
- haczyki ułożone są pod kątem ostrym do osi elektrody, bezpośrednio połączone z główką

Fig. 64 Elektroda 7 powiększenie 16,5X

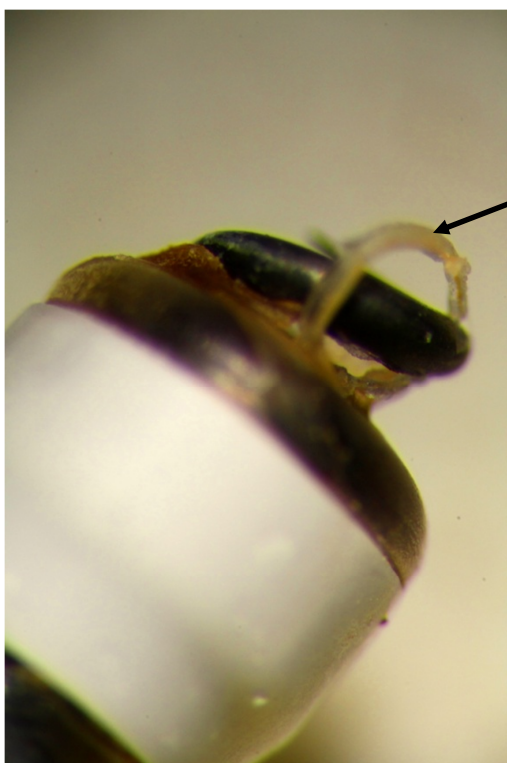
- ceramiczny, elektrody: 3a,10



brak główki, nietypowe zakończenie końcówki

osłonka zbudowana prawdopodobnie z masy ceramicznej

Fig. 65 Elektroda 3a powiększenie 6,5X



tkanka kolista

Elektroda 3a, typ elektrody:  
**ceramiczny, bezhaczykowy**

- brak charakterystycznej główki
- osłonka zbudowana jest prawdopodobnie z masy ceramicznej, a nie jak w przypadku pozostałych elektrod z metalu
- elektroda nie posiada haczyków

Fig. 66 Elektroda 3a powiększenie 16X



Fig. 67 Elektroda 10 powiększenie 6,5X

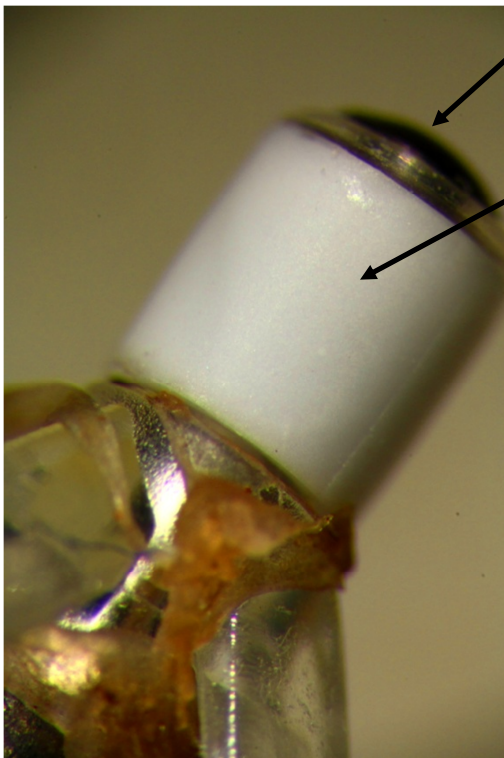


Fig. 68 Elektroda 10 powiększenie 16,5X

główka sferyczna

osłonka wykonana z masy ceramicznej

Elektroda10, typ elektrody:

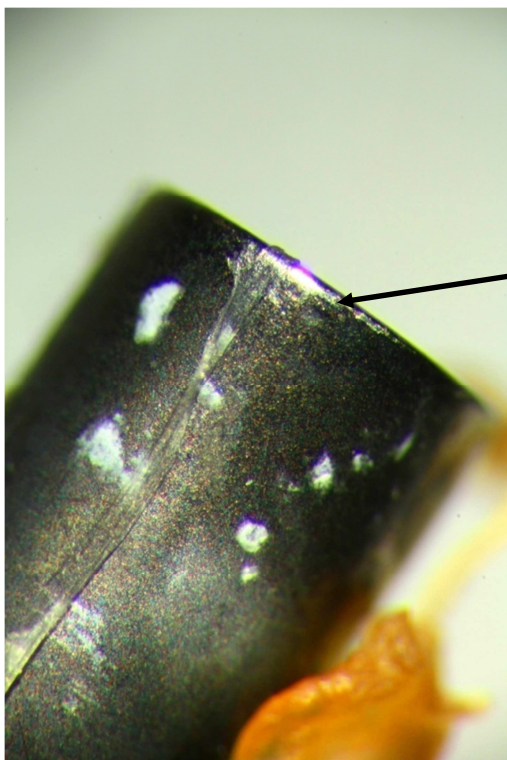
**ceramiczny, haczykowany ostry**

- główka sferyczna
- osłonka zbudowana jest z masy ceramicznej, a nie jak w przypadku pozostałych elektrod z tworzywa, elektroda posiada haczyki
- haczyki ułożone są pod kątem ostrym do osi elektrody

- węglowy, elektroda 6a



Fig. 69 Elektroda 6a powiększenie 6,5X

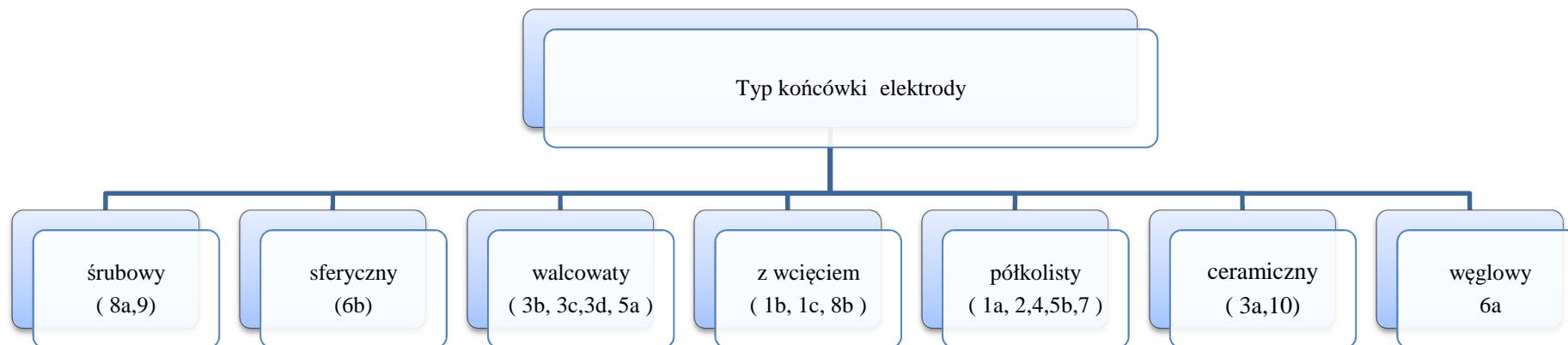


brak główki, nietypowe zakończenie elektrody

Elektroda 6a, typ elektrody:  
**węglowy, bezhaczykowy**

- nietypowe zakończenie elektrody
- brak haczyków
- brak główki

Fig. 70 Elektroda 6a powiększenie 16,5X



Tab. 4 Podział końcówek elektrod na poszczególne typy

## Podsumowanie

Najbardziej interesującym miejscem w obrębie elektrody jest główka mająca bezpośredni kontakt z przedsionkiem lub komorą serca. Z czasem zostaje ona otoczona organiczną tkanką łączną, która w kontakcie z formaliną kostnieje.

Elektrody zbudowane są ze specjalnych stopów metali odpornych na korozję i osłonięte otoczką z tworzywa sztucznego nie wchodzącego w reakcje chemiczne. Agresywne chemicznie środowisko organizmu ludzkiego w miarę upływu czasu przyczynia się do powstania licznych otarć i przerw w osłonkach. W miejscach tych krew może przenikać do metalowych części elektrody tworząc zacieki. Są to miejsca, w których można spodziewać się występowania mineralizacji.

Na podstawie wstępnego badania elektrod widać, że materiał badawczy jest zróżnicowany pod względem zużycia. Niektóre elektrody wyglądają na nienaruszone, a ich zakończenia na prawidłowe (elektrody i końcówki 9 i 10). Natomiast inne wykazują ślady zniszczenia – rozciągania i uszkodzeń o charakterze chemicznym. Część próbek elektrod występuje w postaci fragmentarycznej. Większość uszkodzeń powstała w wyniku powikłań podczas ich usuwania z ciał pacjentów – a więc uszkodzenia te raczej nie są interesujące pod względem mineralogicznym. Żadna elektroda nie uległa złamaniu w ciele pacjenta. Duże ilości tkanki zawiera materiał badawczy nr 4, natomiast próbki nr 9 i 10 zawierają śladowe jej ilości. Biorąc pod uwagę złożoność oraz ilość rys i zacieków, bardzo perspektywiczny z punktu badania mineralizacji może być materiał badawczy nr 1 i 4.

### 4.2. Mikroskopia skaningowa SEM i EDS

W mikroskopie skaningowym wiązka elektronów bombarduje próbkę, skanując jej powierzchnię linia po linii. Pod wpływem wiązki elektronów próbka emituje różne sygnały m. in. elektrony wtórne, elektrony wstecznie rozproszone, charakterystyczne promieniowanie rentgenowskie, które są rejestrowane za pomocą odpowiednich detektorów, a następnie przetwarzane na obraz próbki lub widmo promieniowania rentgenowskiego.

Mikroskop skaningowy jest zbudowany z: działa elektronowego, gdzie wytwarzana jest wiązka elektronów, kolumny, w której następuje przyspieszanie i ogniskowanie wiązki elektronów, komory próbki, gdzie ma miejsce interakcja elektronów wiązki z próbką, zestawu detektorów odbierających różne sygnały emitowane przez próbkę, systemu przetwarzania sygnałów na obraz.

Do badań w mikroskopie skaningowym wytypowano elektrody reprezentujące różne typy zakończeń:

- typ śrubowy – końcówka nr 9
- typ z wcięciem – końcówka nr 1c
- typ półkolisty – końcówka nr 4
- typ ceramiczny – końcówka nr 10

Badania wykonano na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Ceramiki Akademii Górniczo-Hutniczej w Laboratorium Mikroskopii Skaningowej i Mikroanalizy znajdującym się w Katedrze Technologii Ceramiki i Materiałów Ogniotrwałych.

Badania wykonane zostały na ultra wysokorozdzielczym skaningowym mikroskopie elektronowym z działem z emisją polową (FEG – emiter SCHOTKYEGO) – NOVA NANO SEM 200 (producent FEJ EUROPE COMPANY), przeznaczonym do badania mikrostruktury

materiałów przewodzących, nieprzewodzących i podatnych na kontaminację w wysokiej i niskiej próżni, przy wysokich i niskich napięciach przyspieszających. Urządzenie daje możliwość obserwacji powierzchni materiałów w systemie detekcji elektronów wtórnych (SE) i elektronów wstecznie rozproszonych (BSE). Zdolność rozdzielcza aparatu do 2 nm, możliwe powiększenia w zakresie 70 – 500 000X.

Badania przeprowadzono w warunkach niskiej próżni, wykorzystując zakres powiększeń 140 -5000X. Analizy EDS mają charakter półilościowy.

Za pomocą mikroskopu skaningowego wykonano:

- zdjęcia SEM końcówek elektrod oraz analizy punktowe składu chemicznego za pomocą przystawki EDS
- zdjęcia SEM izolacji wraz z analizą punktową EDS
- zdjęcia SEM i analizy EDS miejsc, w których nie ma osłonki i odsłania się metalowy fragment elektrody
- zdjęcia SEM i analizy EDS miejsc, które zostały uznane za kontrastowe i szczególnie interesujące

Przed umieszczeniem materiału badawczego w mikroskopie skaningowym próbki zostały usunięte z roztworu formaliny i osuszone. Haczyk nr 10 został ucięty, a następnie umieszczony w napyłarce. Końcówki wraz z ich izolacjami zostały umocowane na specjalnych podstawkach.

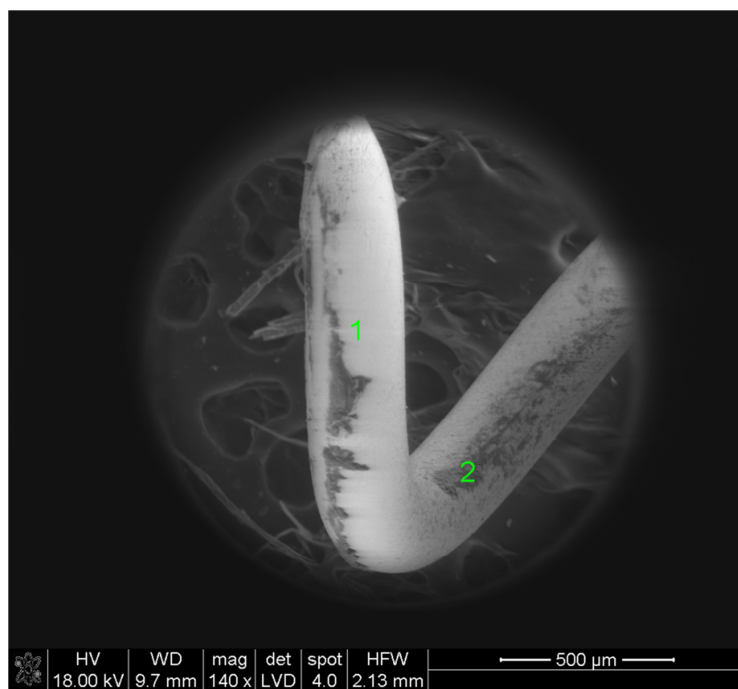


Fig. 71 Zdjęcie SEM końcówki elektrody nr 9 – śruby powiększenie 140X

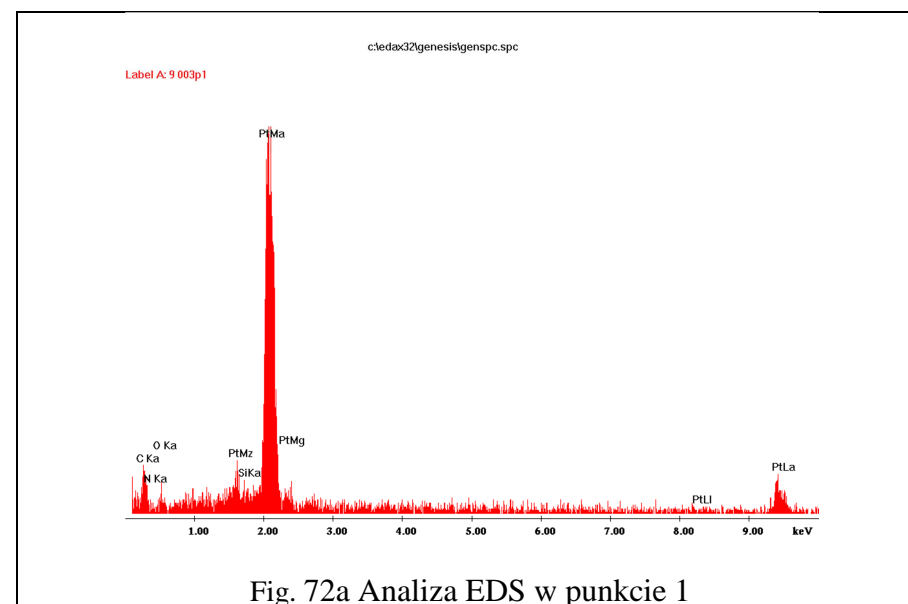


Fig. 72a Analiza EDS w punkcie 1

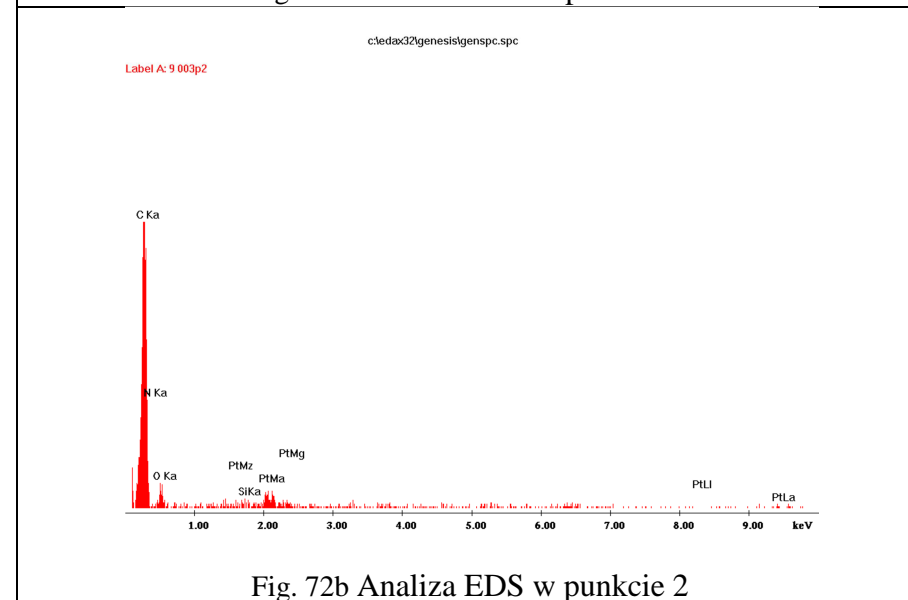


Fig. 72b Analiza EDS w punkcie 2

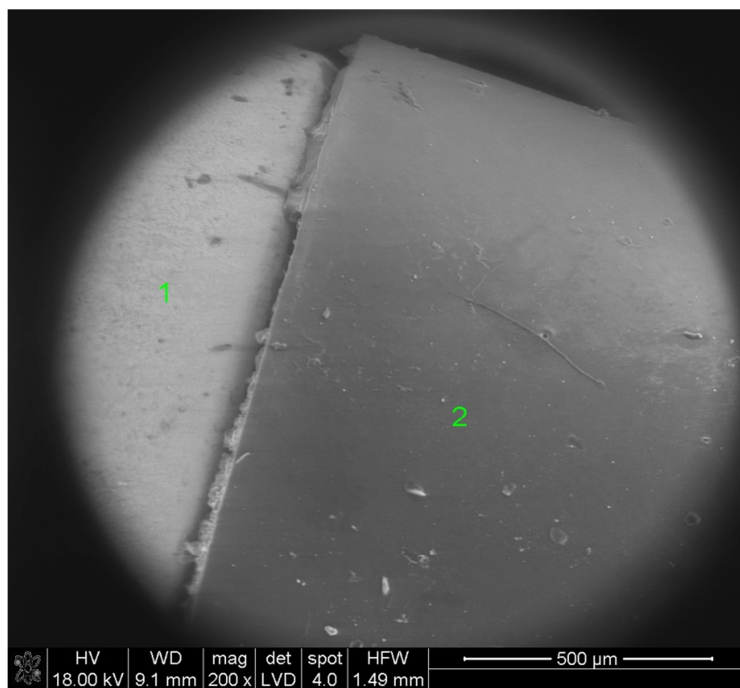


Fig. 73 Zdjęcie SEM wykonane na kontakcie końcówki elektrody nr 9 i osłonki ceramicznej powiększenie 200 X

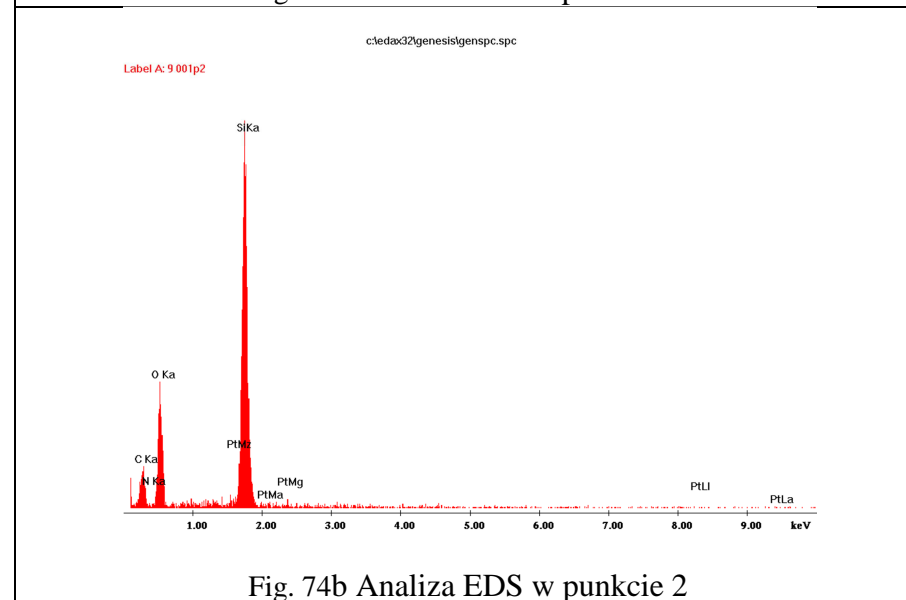
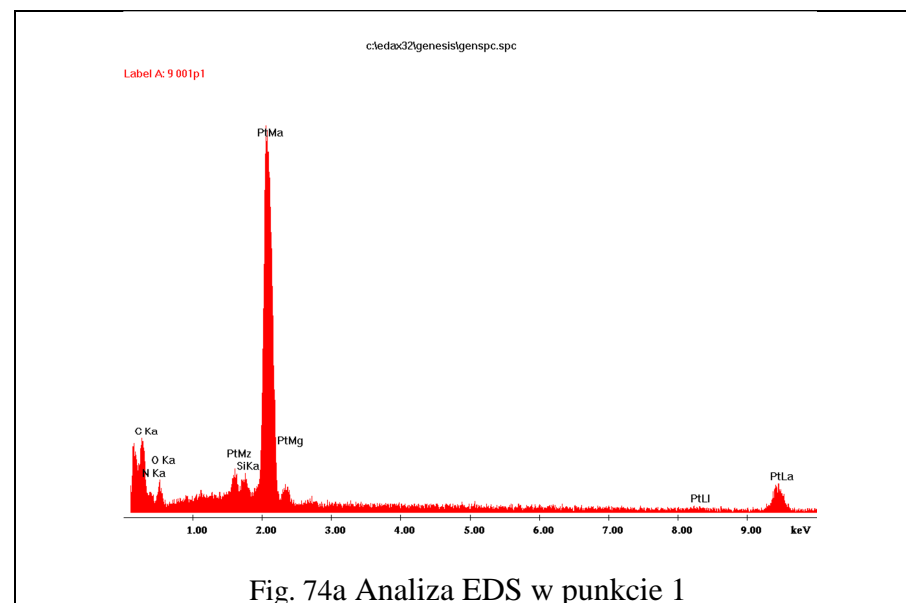


Fig. 71 prezentuje zdjęcie ze skaningowego mikroskopu elektronowego zakończenia elektrody nr 9 w postaci śrubki przy powiększeniu 140 razy. W tle zdjęcia widoczny jest materiał ceramiczny wykorzystywany jako podstawka do badań skaningowych. Na końcówce elektrody widoczne są naloty i osad.

Do zdjęcia wykonane zostały dwie analizy punktowe EDS. Pierwszą analizę wykonano na „czystej” części końcówki, drugi punkt zlokalizowany został w obrębie obserwowanego osadu. Wyniki analizy EDS wykonanej w punkcie nr 1 (fig. 72a) dostarczają informacji o składzie chemicznym końcówki. Dominującym metalem tworzącym końcówkę elektrody jest platyna, która jest metalem szlachetnym doskonale przewodzącym prąd elektryczny. Pojawiający się węgiel może być pochodzenia organicznego bądź nieorganicznego. Związki węgla mogą znajdować się w próbce z powodu kontaktu preparatu z powietrzem, zawierającym pewne ilości dwutlenku węgla, oraz formaliną. Jest ona wodnym roztworem, który składa się głównie z aldehydu mrówkowego o sumarycznym wzorze  $\text{CH}_2\text{O}$ . Obecność azotu i tlenu może być częściowo związana z kontaktem elektrod z powietrzem. Ponadto badania skaningowe wykonane zostały w warunkach niskiej próżni. Wykryte zostały także niewielkie ilości krzemu, który jest elementem budującym ściany naczyń krwionośnych, mającym za zadanie poprawę ich elastyczności. Mała zawartość krzemu może świadczyć o postępującej hiposylifikacji czyli odkrzemianiu towarzyszącemu procesowi kalcynacji (Pawlikowski, Pfitzner 1999). Na widmie analizy punktowej nr 2 (fig. 72b) widać obniżone tło platyny będącej materiałem końcówki elektrody, pik krzemowy także jest niewielki. Natomiast wysokie piki węgla i azotu świadczą o koncentracji organiki.

Zdjęcie SEM wykonane na kontakcie zakończenia elektrody nr 9 z osłonką ceramiczną prezentuje fig. 73. Obie przedstawione na zdjęciu powierzchnie wyglądają na gładkie i równe, widoczne są tylko niewielkie uwypuklenia w obrębie osłonki ceramicznej (prawa strona zdjęcia).

Wykonane zostały dwie analizy punktowe EDS. Pierwsza w obrębie zakończenia elektrody, druga w pobliżu chropowatości znajdujących się na osłonce. Wyniki z pierwszego punktu (fig. 74a) są podobne do wyników badań EDS wykonanych w obrębie końcówki śrubowej (fig. 72a). Tak więc trzon znajdujący się u nasady śruby zbudowany jest z tego samego materiału, co samo zakończenie elektrody. Podobnie jak w przypadku poprzedniej analizy stwierdzono niewielką ilość krzemu, węgla i azotu. Dominujące w przypadku analizy EDS osłonki (fig. 74b) są piki krzemu i tlenu. Wyższa zawartość tlenu świadczy o tym, że część tego pierwiastka może tworzyć związki z krzemem tworząc kwarc lub jego odmiany. Badania skaningowe nie pozwalają niestety stwierdzić, jaki związek o sumarycznym wzorze  $\text{SiO}_2$  lub jaka proporcja tego typu związków tworzy materiał osłonki. Można natomiast w uproszczeniu, opierając się o dane literaturowe dotyczące budowy kardiostymulatorów, nazywać ten materiał osłonką ceramiczną. W obrazie widma EDS stwierdzono także, podobnie jak w przypadku poprzednich analiz, węgiel i azot. Bardzo niskie tło platyny związane jest położeniem punktu analizy nr 2 blisko materiału zakończenia elektrody, a także ze zjawiskiem „wyłapywania” pierwiastków z sąsiednich struktur.

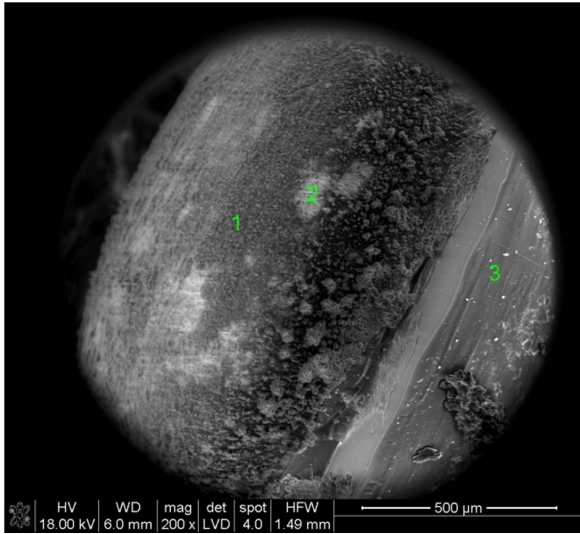


Fig. 75 Zdjęcie SEM główki elektrody nr 1c powiększenie 200X

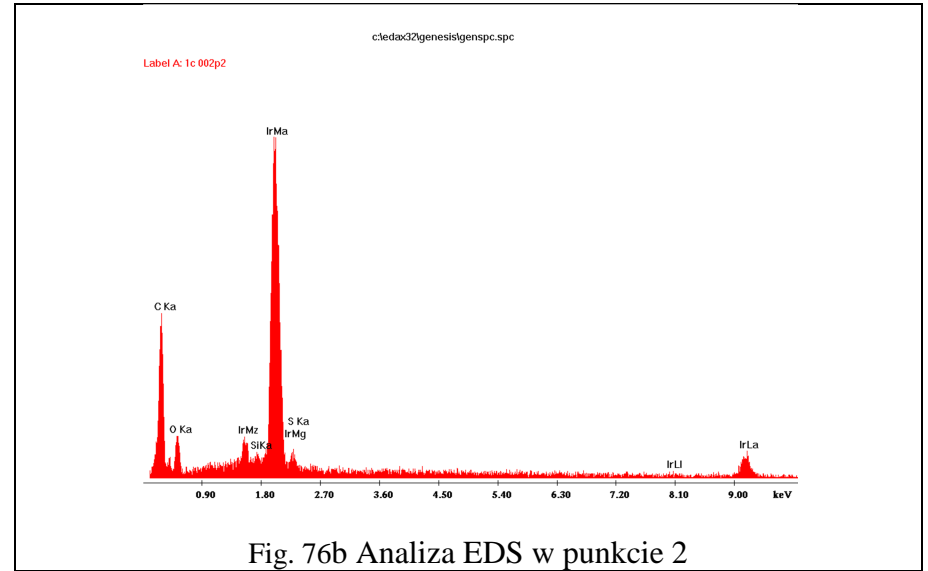


Fig. 76b Analiza EDS w punkcie 2

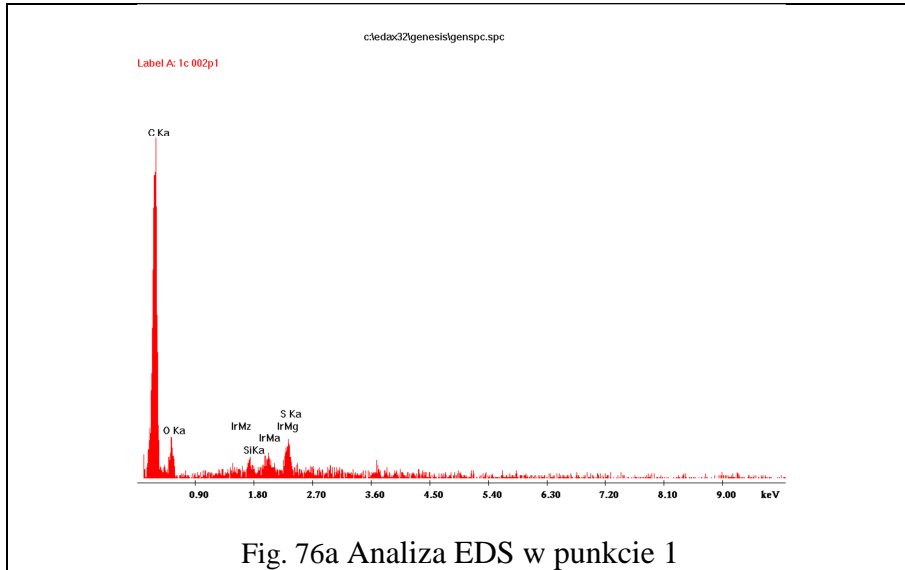


Fig. 76a Analiza EDS w punkcie 1

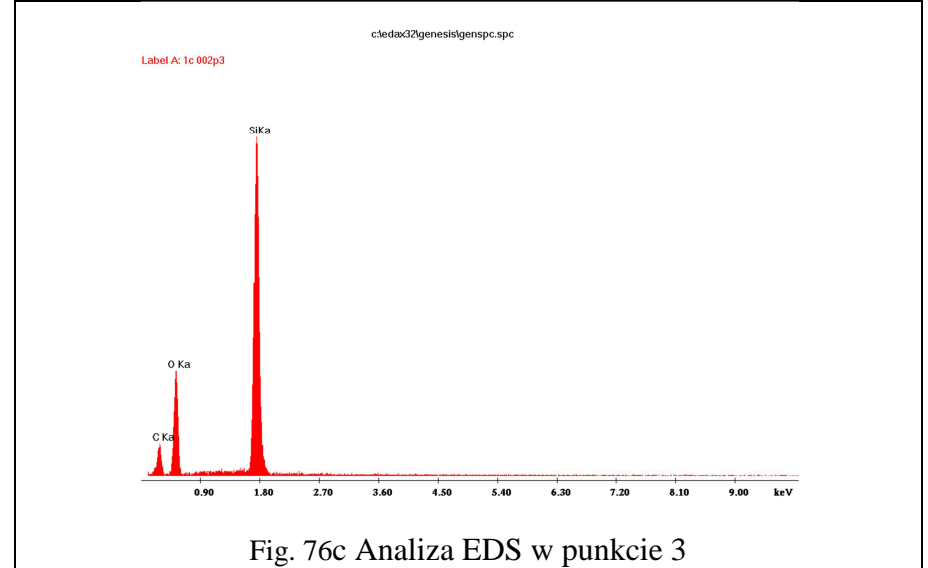


Fig. 76c Analiza EDS w punkcie 3

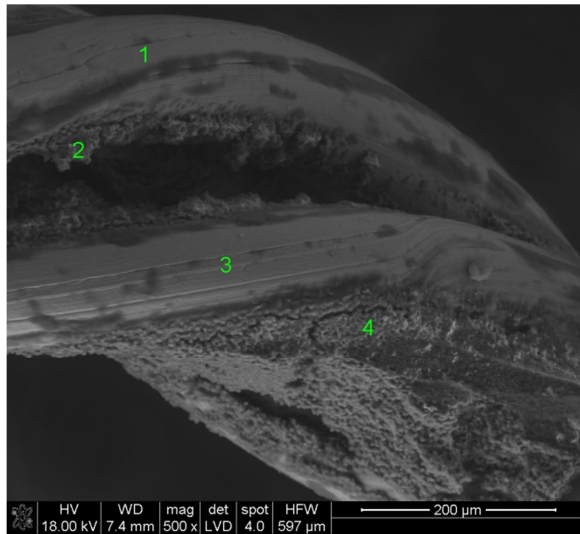


Fig. 77 Zdjęcie SEM elementu metalowego elektrody nr 1c powiększenie 500X

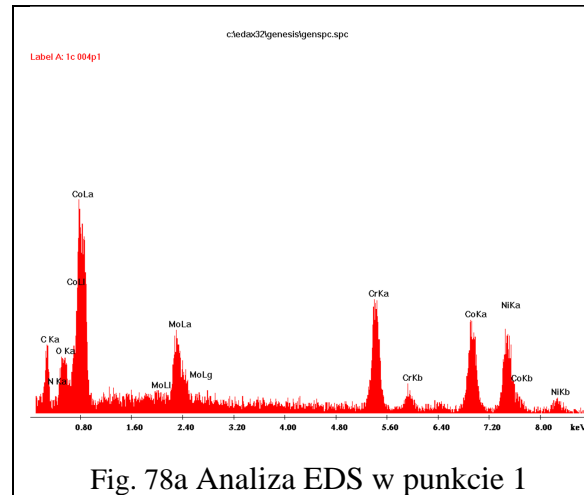


Fig. 78a Analiza EDS w punkcie 1

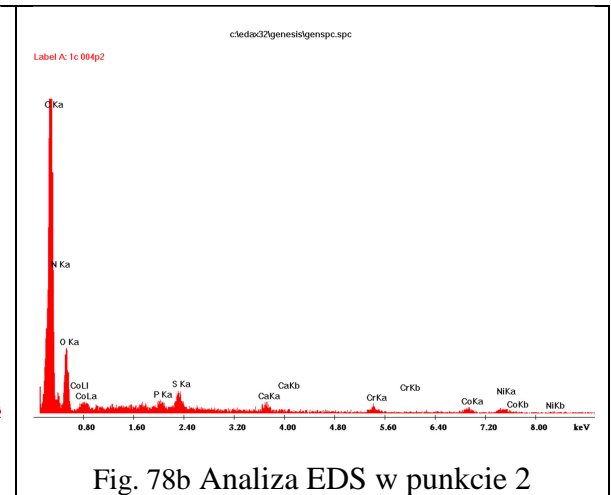


Fig. 78b Analiza EDS w punkcie 2

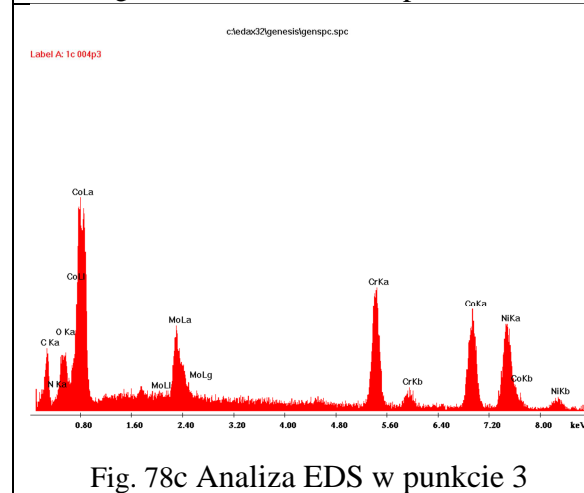


Fig. 78c Analiza EDS w punkcie 3

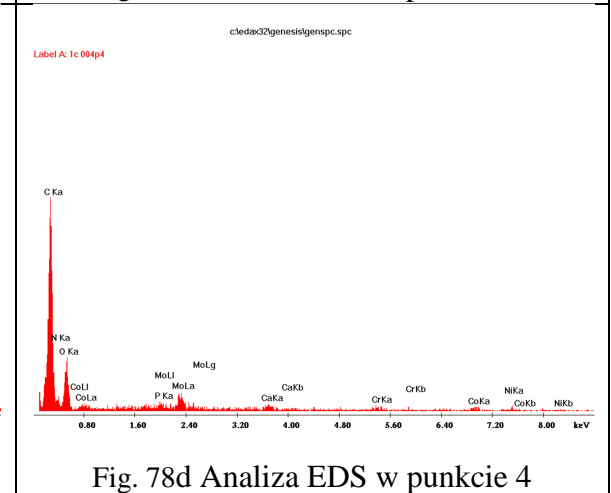


Fig. 78d Analiza EDS w punkcie 4

Zdjęcie skaningowe główki elektrody 1c wykonane przy powiększeniu 200 - krotnym przedstawia fig. 75. Na zdjęciu widoczna jest główka elektrody prawie w całości pokryta nalotem, widoczne w jej obrębie białe pola reprezentują materiał główki elektrody. Końcówka elektrody jest dobrze osłonięta, dlatego po prawej stronie zdjęcia widoczny jest fragment jej obudowy.

Wykonane zostały trzy analizy EDS. Pierwsza analiza celem zbadania osadu pokrywającego główkę elektrody, druga, aby poznać skład materiałowy główki, natomiast trzeci punkt analizy zlokalizowano w obrębie obudowy. W obrazie analizy EDS w punkcie nr 1 (fig. 76a) widać bardzo wysoki pik węglowy, co wskazywałoby na obecność substancji organicznej. Pojawia się także siarka. Niskie tło irydu świadczy, że jest to materiał wchodzący w skład główki elektrody. Analiza nr 2 (fig. 76b) dostarcza informacji o budowie samej główki elektrody. Dominującym pierwiastkiem jest iryd. Cechuje się on niską reaktywnością, biokompatybilnością i dobrym przewodnictwem elektrycznym. Analiza wykryła także śladowe ilości krzemu i siarki, która jest jednym z nielicznych pierwiastków mogących wchodzić w reakcje chemiczne z irydem. Podwyższona zawartość węgla świadczy o obecności substancji organicznych. Analiza nr 3 (fig. 76c) wykonana w obrębie obudowy wykazuje obecność krzemu, co świadczy, że obudowa wykonana jest z tego pierwiastka. Słaby pik węgla wskazuje jego atmosferyczne pochodzenie.

Zdjęcie skaningowe odsłoniętego drucika, wykonane w obrębie elektrody 1c przy powiększeniu 500X, prezentuje fig. 77. Przy zastosowanym powiększeniu bardzo dobrze widoczny jest splot mniejszych drucików, a także koncentracje niewielkich kryształków zlokalizowanych pomiędzy splotem.

Do zdjęcie skaningowego wykonano cztery analizy EDS. Analizy nr 1 (fig. 78a) i nr 3 (fig. 78c) zlokalizowano na wierzchu mniejszych drucików, natomiast analizy nr 2 (fig. 78b) i nr 4 (fig. 78d) pomiędzy splotem. Materiał elektrody zbudowany jest z bardzo złożonego stopu w skład, którego wchodzi: kobalt, molibden, chrom i nikiel, co potwierdzają analizy nr 1 i 3. Widmo pierwiastków tworzących stop elektrody jest obniżone w badaniach punktowych, wykonanych pomiędzy splotem drucików. Przeprowadzone analizy EDS (nr 2 i nr 4) wykazały obecność fosforu i wapnia, co świadczy, że obserwowane kryształki to fosforany. Biorąc pod uwagę niewielkie rozmiary i kolisty kształt zwapnień reprezentują one początkową fazę rozwoju fosforanów (Pawlikowski, Pfitzner 1999). Wykryto także niewielkie ilości siarki, a także podwyższone zawartości węgla i azotu.

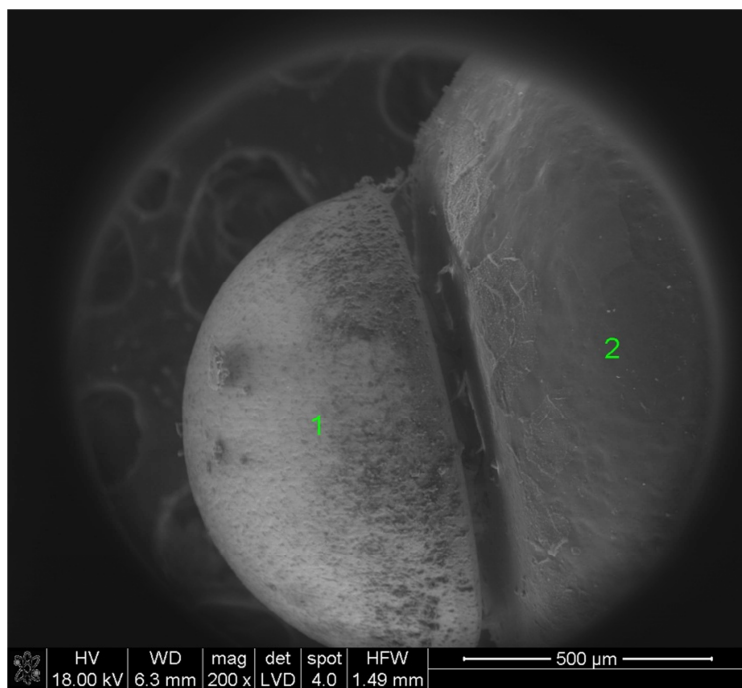
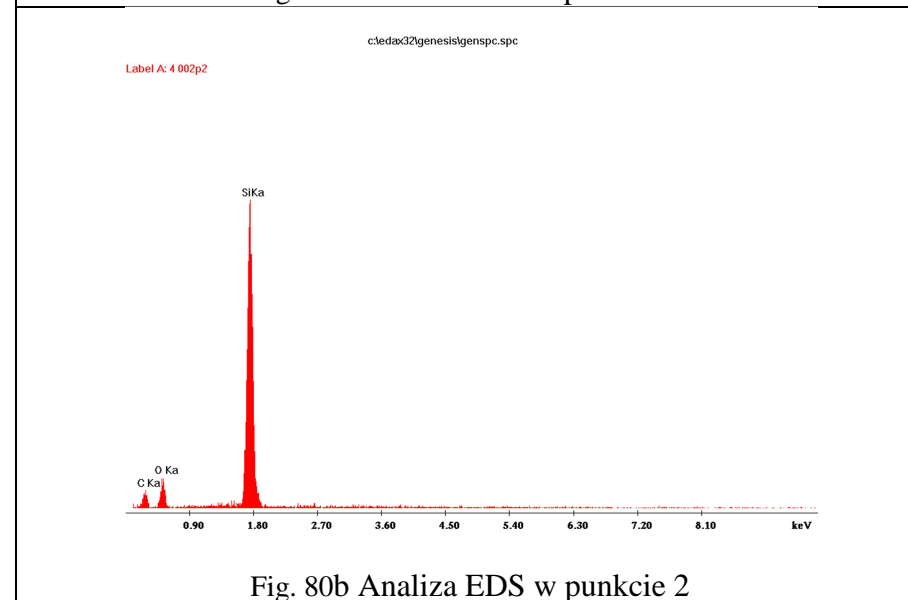
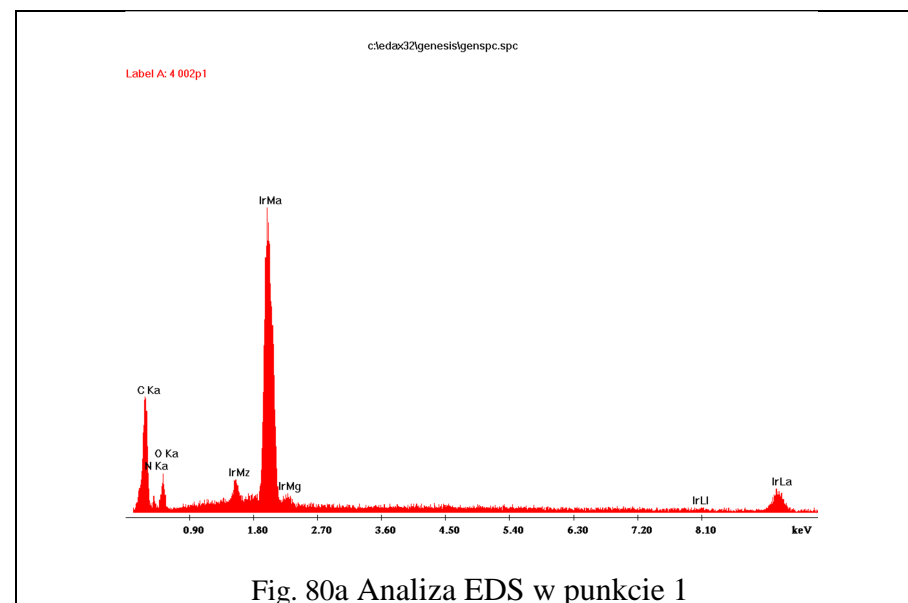


Fig. 79 Zdjęcie SEM główki elektrody nr 4 powiększenie 200X



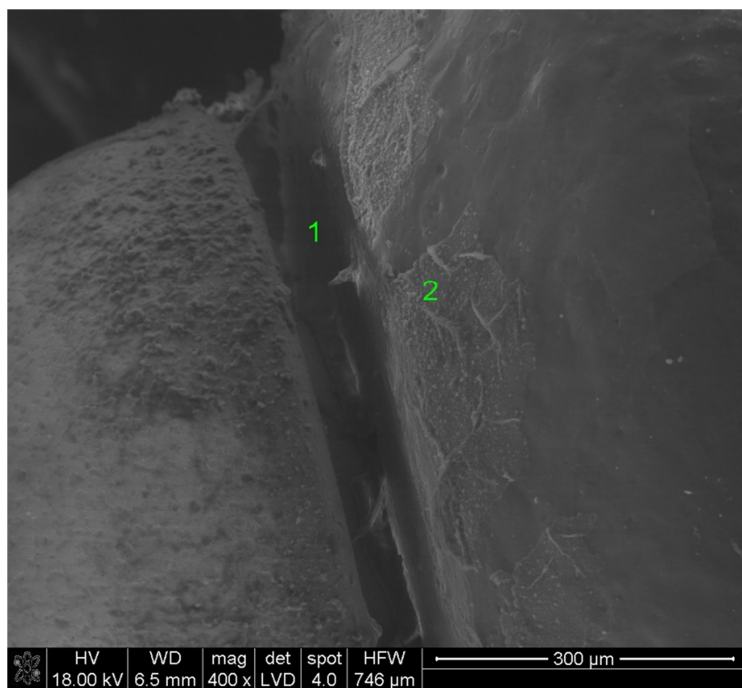


Fig. 81 Zdjęcie SEM główki elektrody nr 4 powiększenie 400X

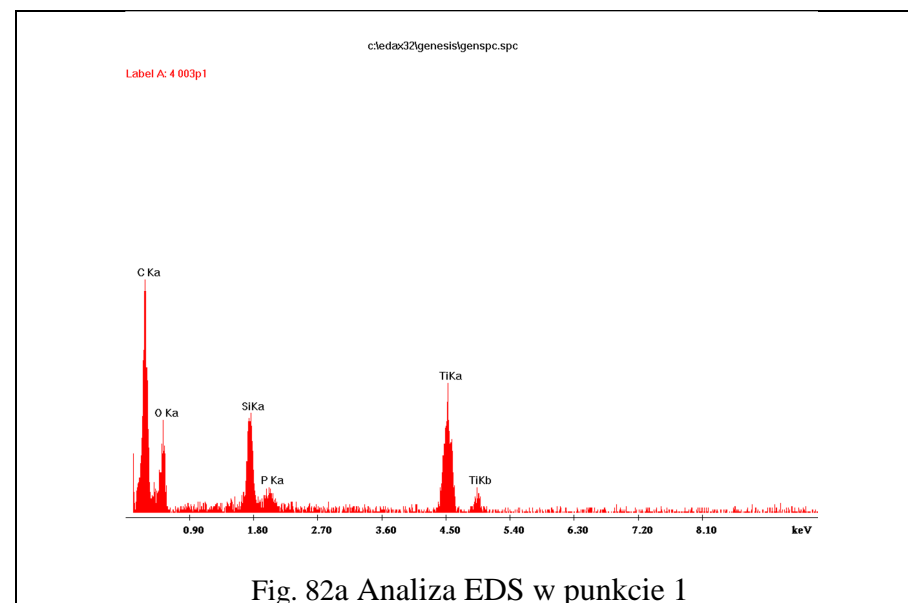


Fig. 82a Analiza EDS w punkcie 1

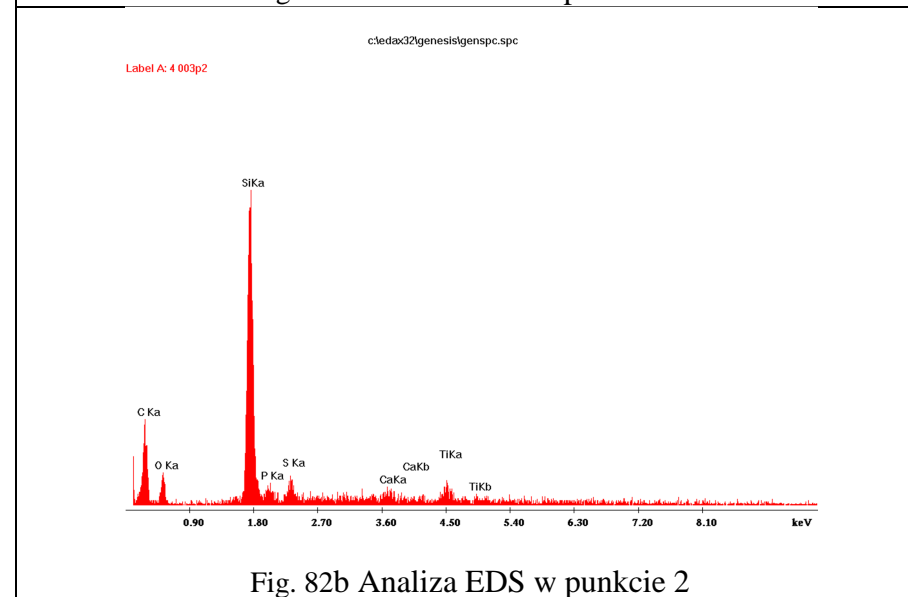


Fig. 82b Analiza EDS w punkcie 2

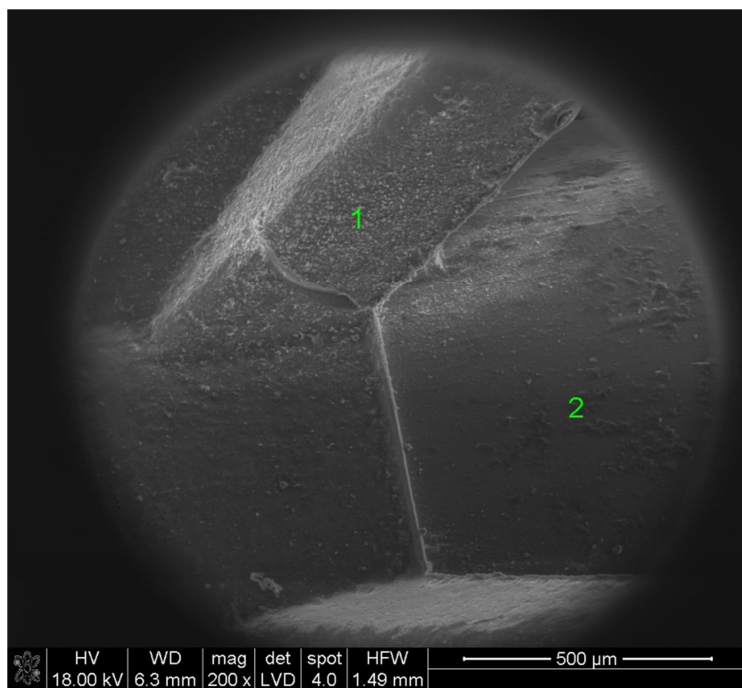


Fig. 83 Zdjęcie SEM haczyków elektrody nr 4 powiększenie 200X

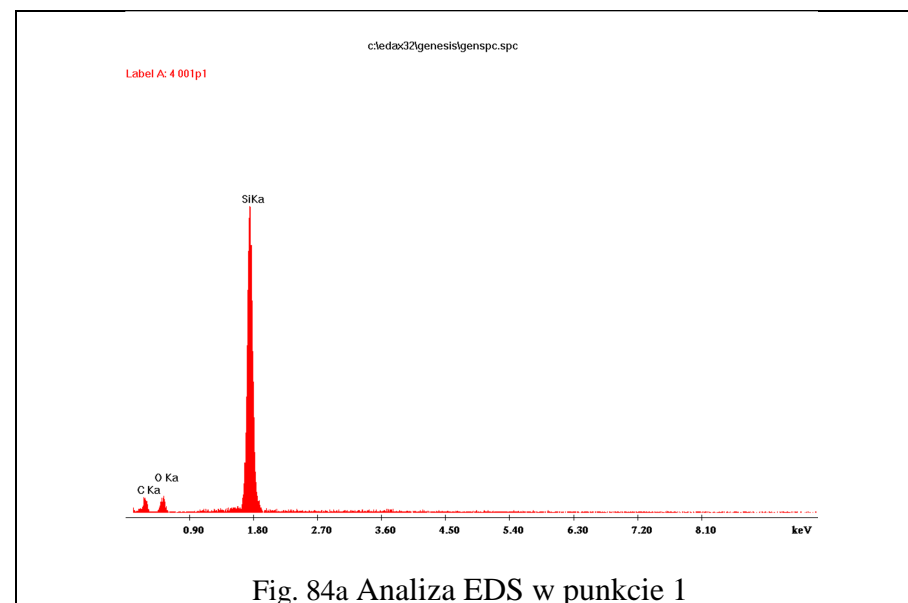


Fig. 84a Analiza EDS w punkcie 1

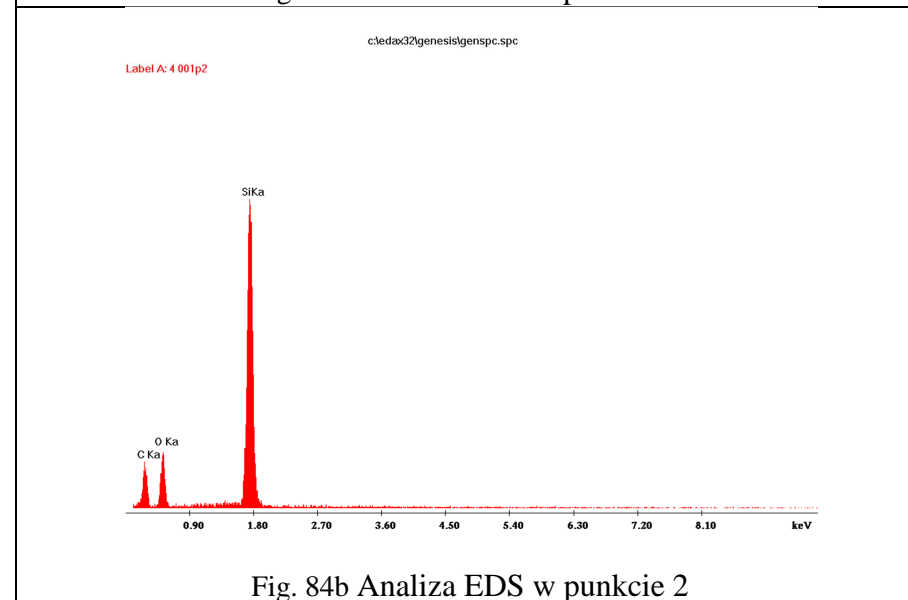


Fig. 84b Analiza EDS w punkcie 2

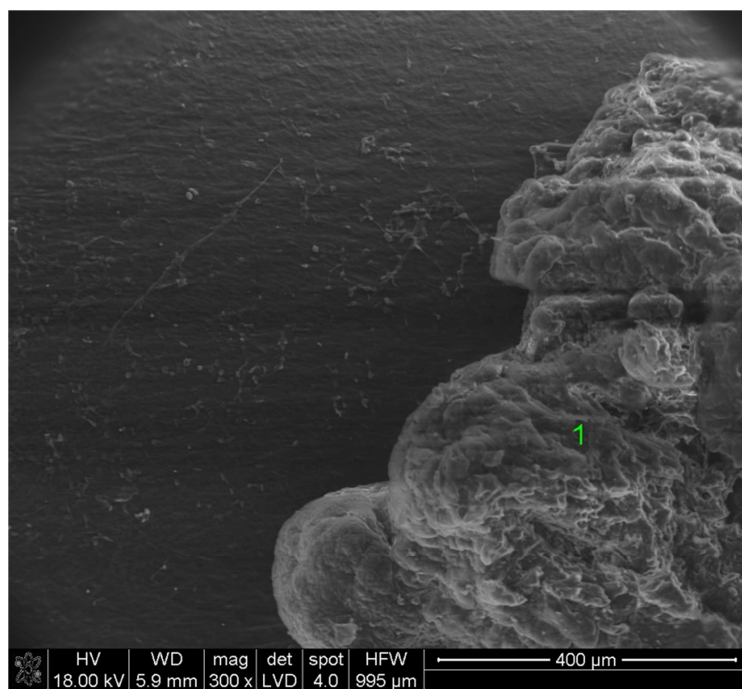


Fig. 85 Zdjęcie SEM wykonane na kontakcie izolacji i tkanki elektrody nr 4 powiększenie 300X

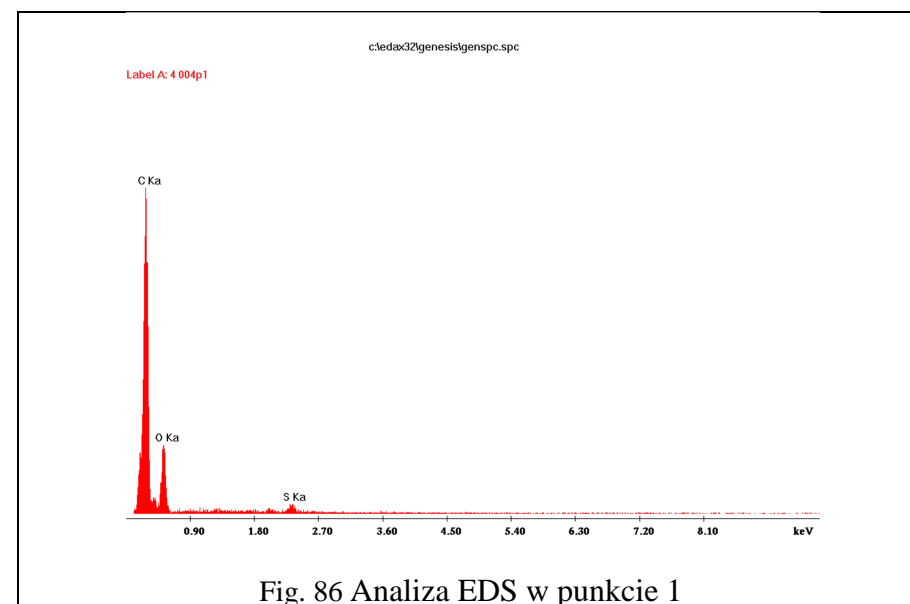


Fig. 86 Analiza EDS w punkcie 1

Zdjęcie główki elektrody nr 4 zostało zaprezentowane na dwóch fotografiach skaningowych (fig. 79 i fig.81). Wykorzystano powiększenia odpowiednio 200- i 400-krotne. Końcówka elektrody umieszczona jest na podstawie ceramicznej służącej do badań skaningowych, widocznej w tle zdjęć. Na główce elektrody nr 4 obserwowanej w powiększeniu 200X i 400X widać niewielką ilość osadu. Powierzchnia obudowy zakończenia elektrody widoczna po prawej stronie zdjęć jest praktycznie gładka, jedynie w pobliżu szczeliny widoczne są niewielkie chropowatości.

Dla zdjęcia skaningowego o mniejszym powiększeniu (fig. 79) wykonano dwie analizy punktowe, pierwszą zlokalizowano w obrębie główki elektrody, natomiast drugą na jej obudowie (fig. 80a i fig. 80b). Główka elektrody zbudowana jest z irydu, zaobserwowano nieznacznie wyższy pik węgla spowodowany niewielką koncentracją substancji organicznej - czarny nalot znajdujący się w pobliżu miejsca wykonania analizy. Obudowa zbudowana jest z materiału ceramicznego.

Zdjęcie skaningowe o powiększeniu 400X (fig. 81) zostało wykonane w celu zbadania mineralizacji znajdującej się w szczelinie między główką a obudową elektrody.

Do zdjęcia SEM wykonano analizę punktową EDS zlokalizowaną w szczelinie (fig. 82a). Ze względu na trudności techniczne w przeprowadzaniu analiz punktowych miejsc o silnie ujemnym reliefie, wykonano analizę kontrolną w otoczeniu szczeliny po stronie obudowy elektrody (fig. 82b). Pierwsza analiza wykazała podwyższoną zawartość węgla i tlenu, obecność kwarcu „wylapanego” z otoczenia obudowy oraz niewielką ilość fosforu. Zaobserwowano też piki związane z obecnością tytanu. Analiza kontrolna pozwoliła na wykrycie dodatkowo siarki i wapnia, co wskazuje na rozwój fosforanów. Obniżone tło tytanu w przypadku analizy nr 2 świadczy, że pierwiastek ten zlokalizowany jest w szczelinie elektrody. Z danych literaturowych wynika, że domieszki tytanu dodaje się do stopu elektrod. Prawdopodobnie tylna część główki elektrody zlokalizowana w szczelinie pokryta jest niewielką ilością tego pierwiastka.

Zdjęcie skaningowe obudowy elektrody nr 4 przy powiększeniu 200X przedstawia fig. 83. Powierzchnia haczyków jest chropowata i porysowana, wynika to z naturalnego zużycia elektrody. Wykonano dwie analizy punktowe EDS, pierwszą na tzw. „skrzydełku” obudowy (fig. 84a), natomiast drugą w jej centralnej części (fig.84b). Obie potwierdzają, że skład chemiczny obudowy stanowi krzem.

Zdjęcie skaningowe (fig. 85) przedstawia fragment tkanki pokrywającej elektrodę nr 4, powiększenie 300X. Przeprowadzona analiza punktowa EDS (fig. 86) pozwoliła stwierdzić podwyższoną zawartość węgla, tlenu, a także śladowe ilości siarki.

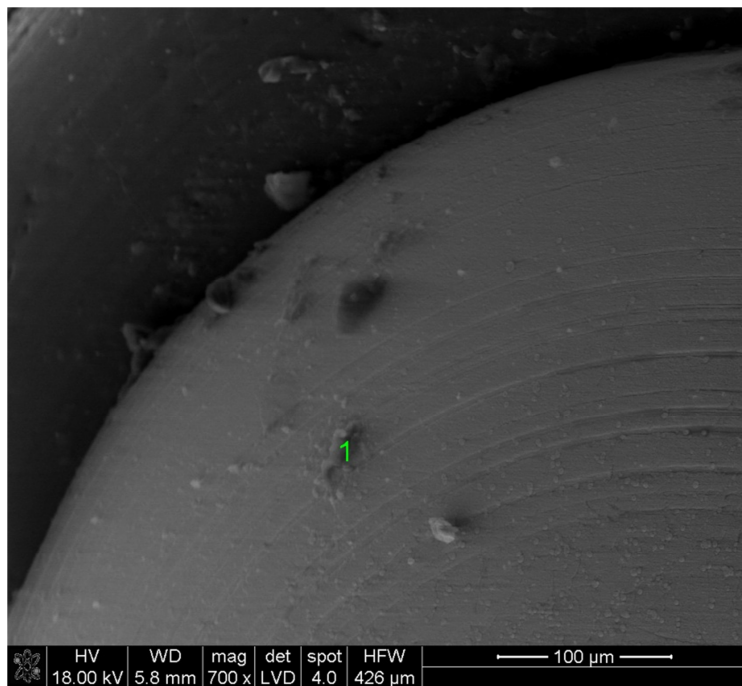
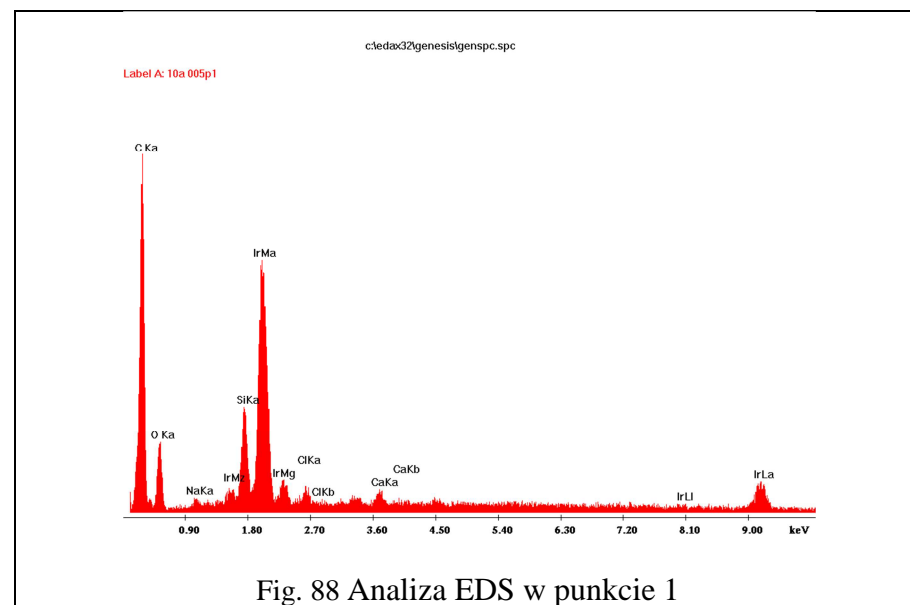


Fig. 87 Zdjęcie SEM główki elektrody nr 10 powiększenie 700X



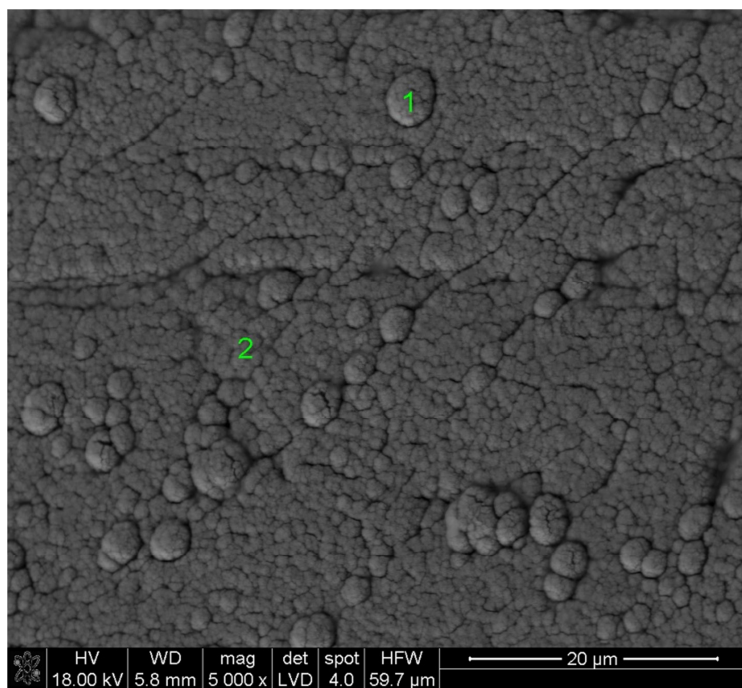
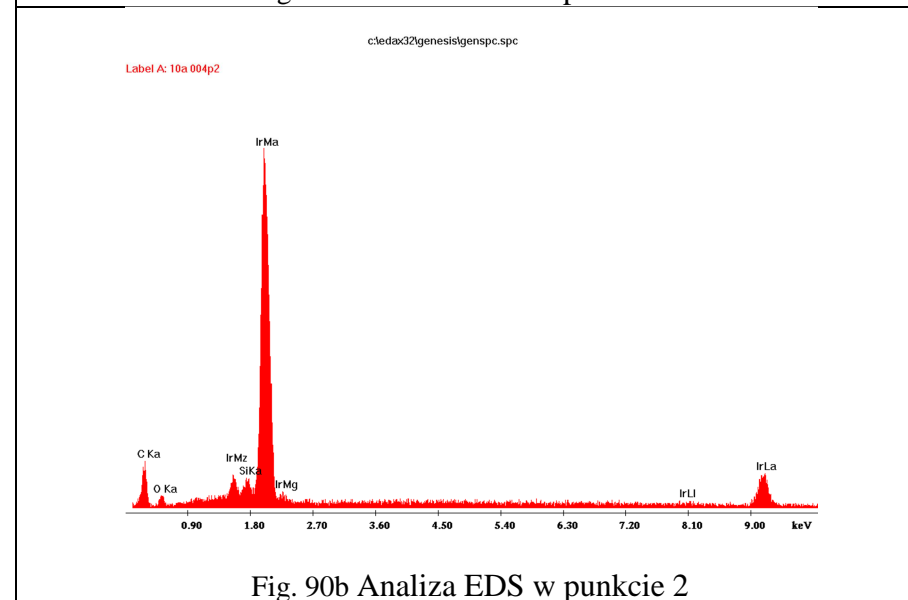
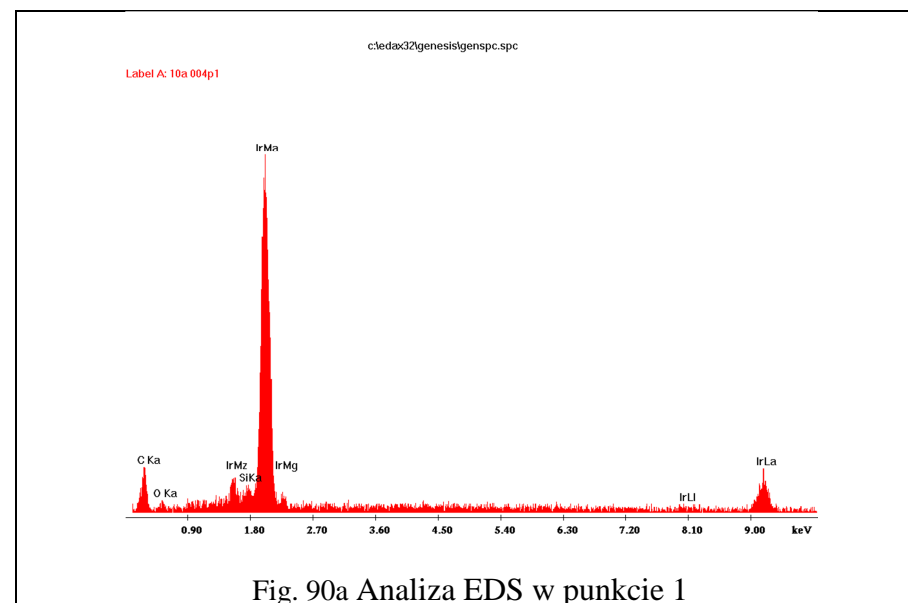


Fig. 89 Zdjęcie SEM główki elektrody nr 10 powiększenie 5000X



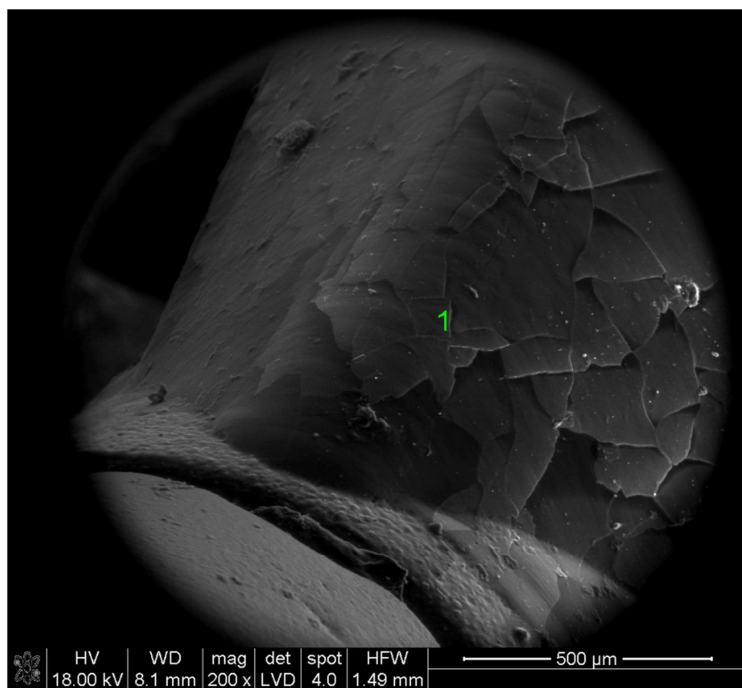
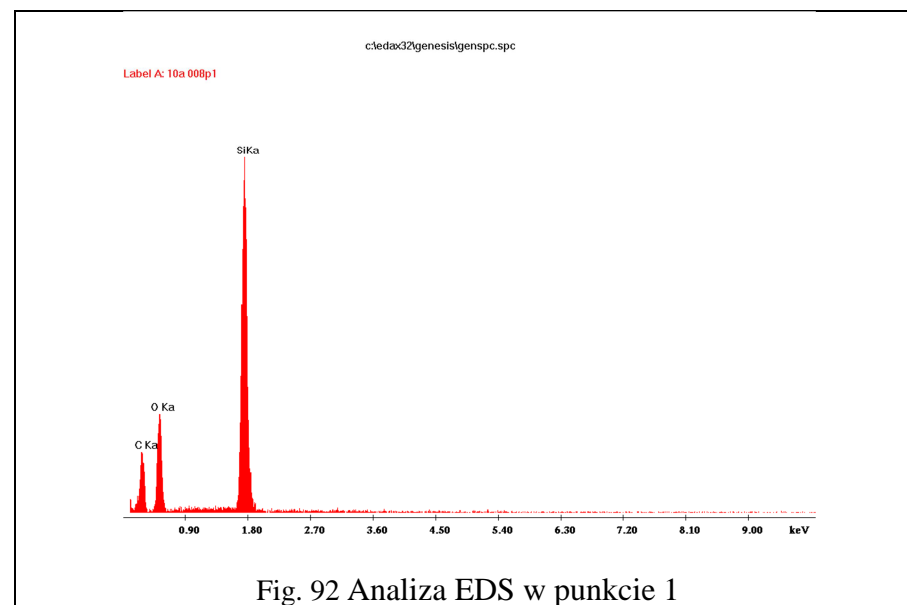


Fig. 91 Zdjęcie SEM haczyka elektrody nr 10 powiększenie 200X



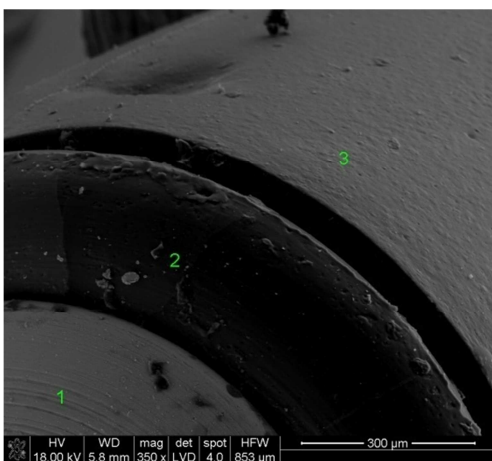


Fig. 93 Zdjęcie SEM wykonane na kontakcie główki i osłony ceramicznej elektrody nr 10 powiększenie 350X

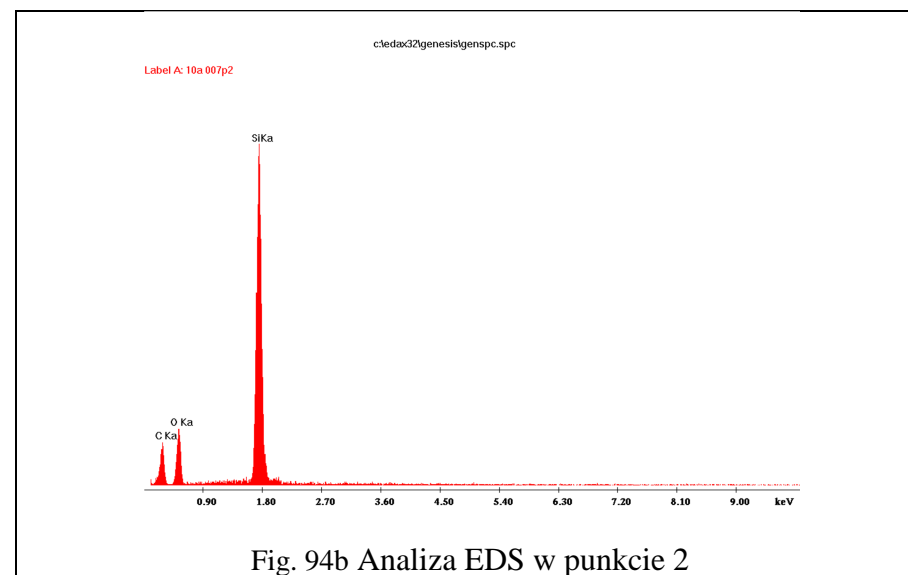


Fig. 94b Analiza EDS w punkcie 2

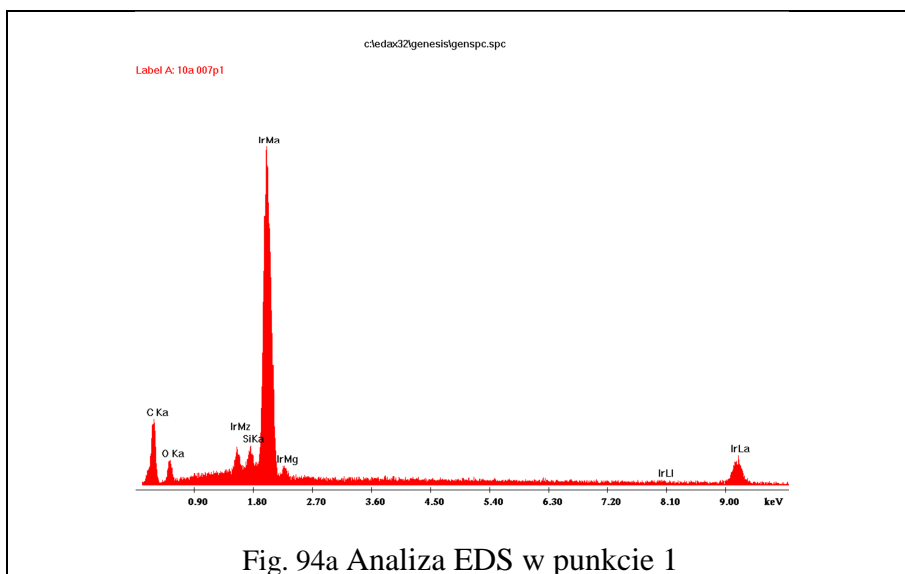


Fig. 94a Analiza EDS w punkcie 1

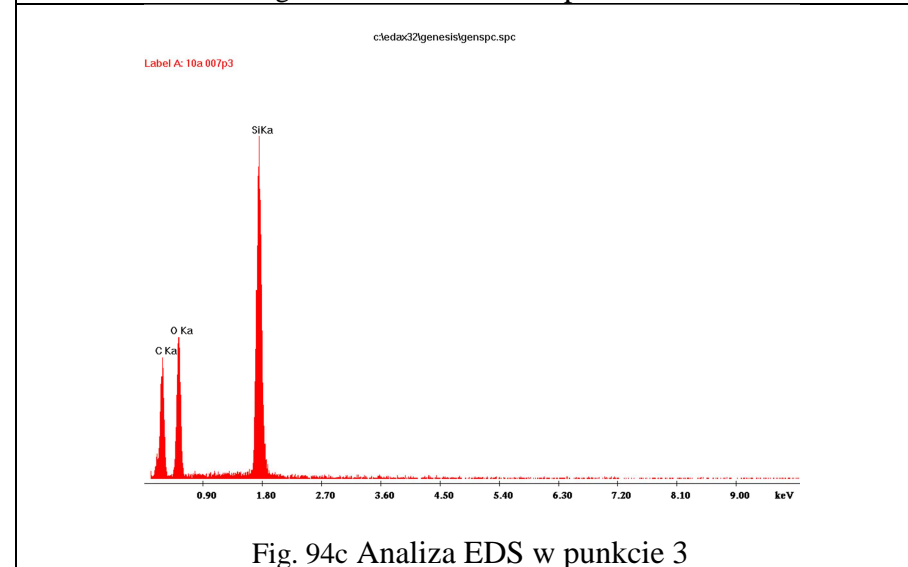


Fig. 94c Analiza EDS w punkcie 3

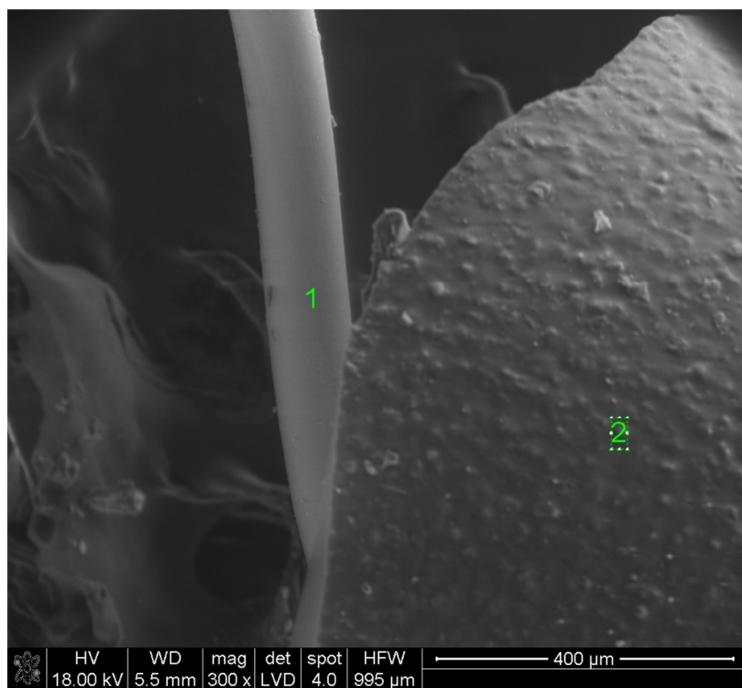


Fig. 95 Zdjęcie SEM wykonane przy uciętej końcówce elektrody nr 10, widoczny wystający drucik, powiększenie 300X

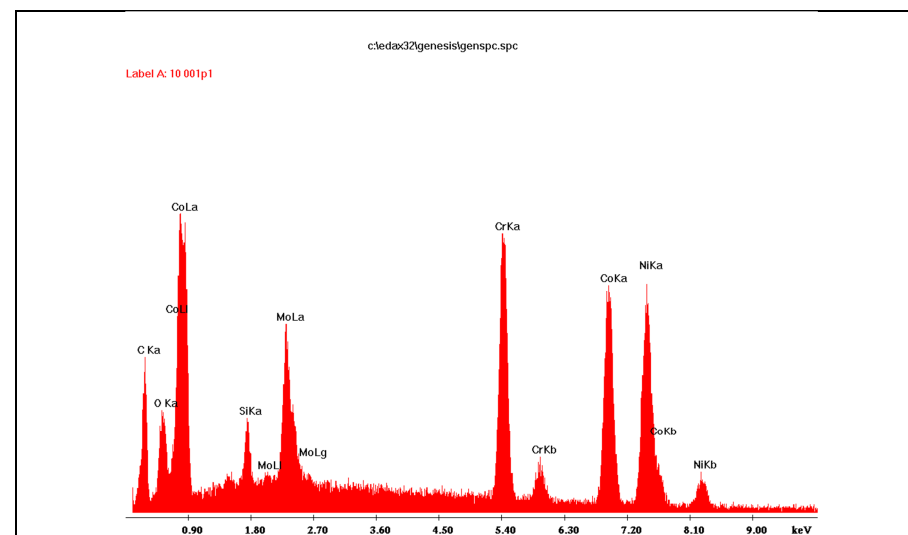


Fig. 96a Analiza EDS w punkcie 1

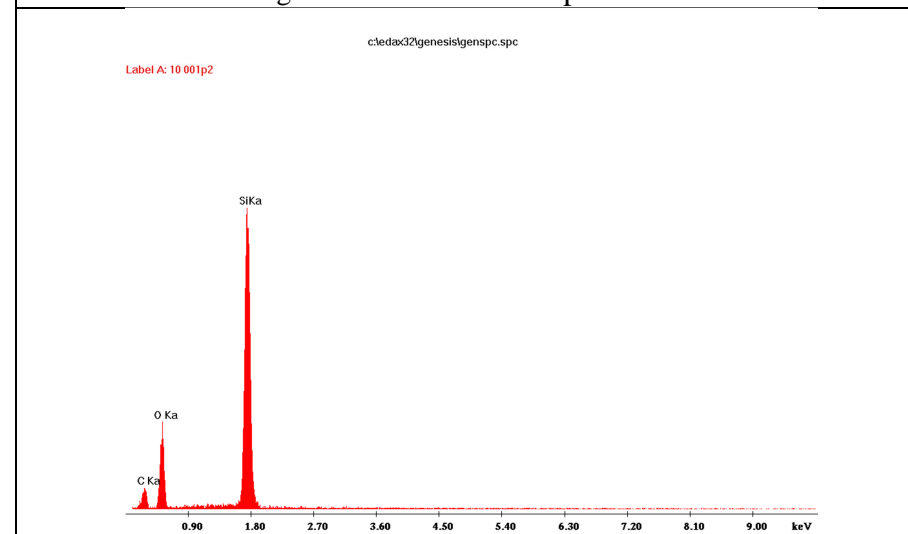


Fig. 96b Analiza EDS w punkcie 2

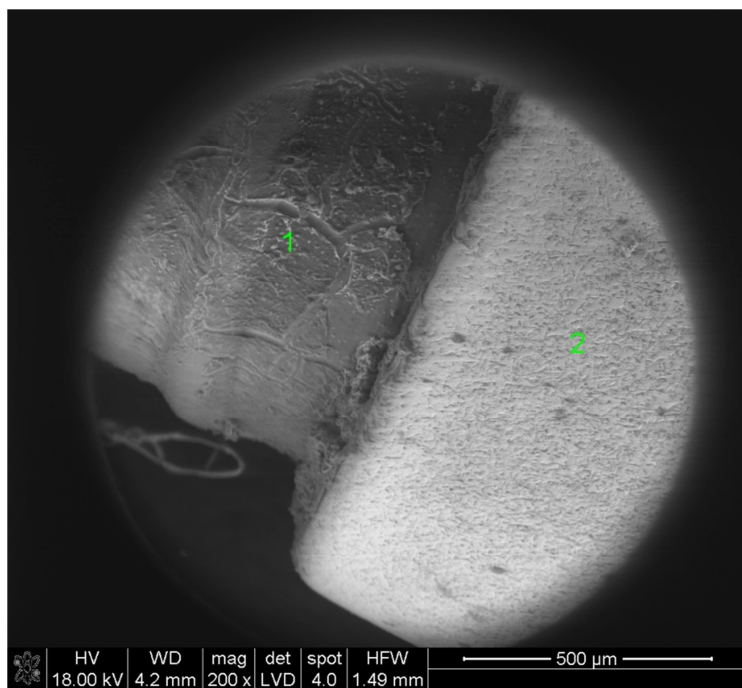
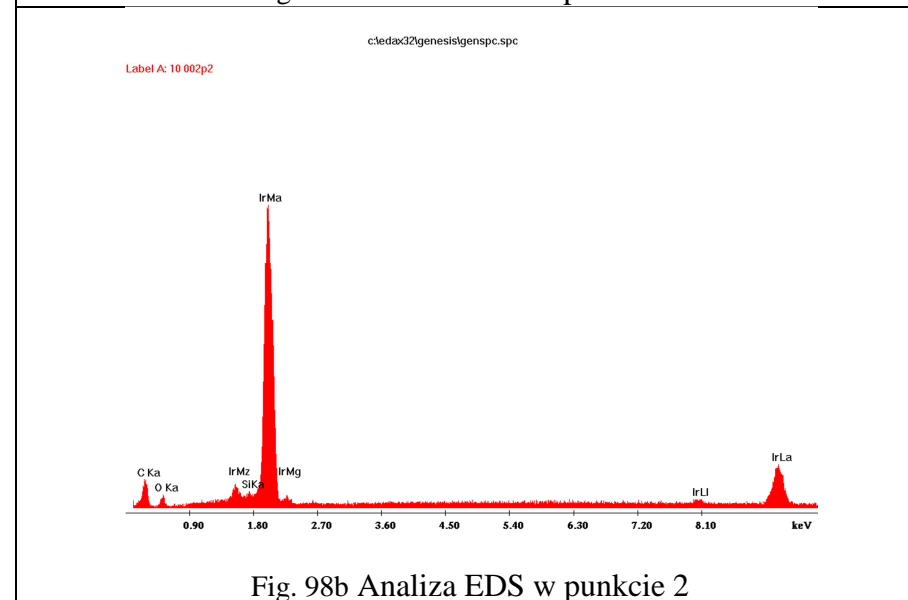
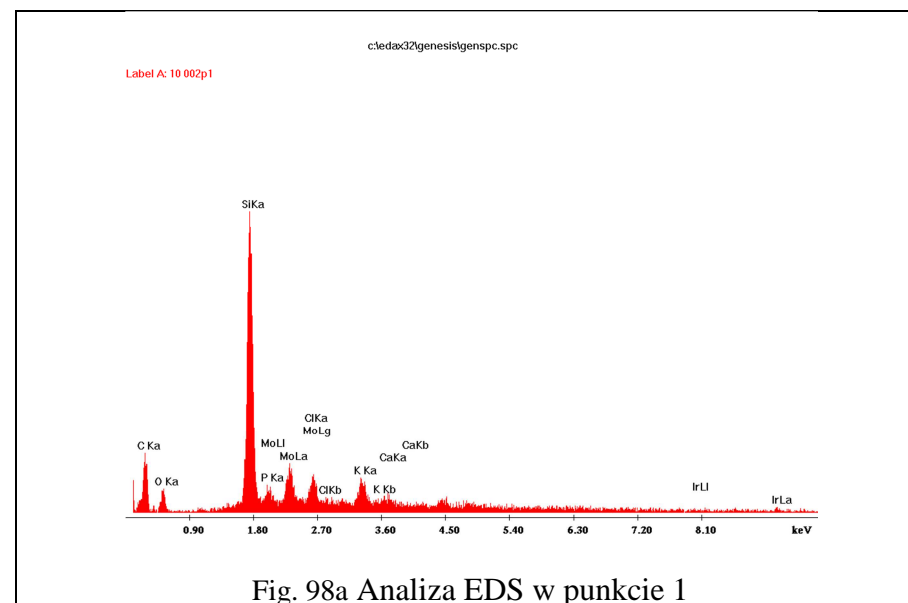


Fig. 97 Zdjęcie SEM wykonane na kontakcie elektrody nr 10 z osłonką ceramiczną powiększenie 300X



Dla elektrody nr 10 wykonano serię zdjęć skaningowych i analiz punktowych EDS w celu dokładnego zbadania jej budowy i morfologii. Dwa pierwsze zdjęcia SEM prezentują główkę elektrody widoczną przy powiększeniu 700X (fig.87) i 5000X (fig.89). W odróżnieniu od pozostałych ujęć zakończeń elektrod, główka elektrody nr 10 została ucięta i ustawiona w płaszczyźnie pionowej do osi optycznej mikroskopu skaningowego, co pozwoliło dokładnie obserwować całą tarczę główki. Już przy mniejszym powiększeniu widoczne są koncentracje zwapnień. Poza widocznymi kryształkami powierzchnia tarczy przy mniejszym powiększeniu wydaje się być gładka.

Analiza EDS wykonana dla zdjęcia SEM o powiększeniu 700X (fig. 88) wykryła duże koncentracje węgla, sodu, wapnia, chloru i siarki. Znaleziono także niewielkie ilości wapnia. Obecny w widmie iryd jest materiałem elektrody. Występowanie wapnia wskazuje na powszechne zwapnienia. Obecność biopierwiastków można powiązać z mineralizacją elementów serca; rzadko spotykane pierwiastki Cl i Na mogą wskazywać, że pochodzą one z aorty lub są efektem mineralizacji osierdzia (Pawlikowski, Pfitzner 1999). Chlor i sód mogą także wchodzić do struktury fosforanów zastępując częściowo kation wapnia w wyniku podstawienia diadochowego. Zastosowanie powiększenia 5000X (fig. 89) nie pozwoliło na dokładniejsze zbadanie mineralizacji ze względu na zbyt duże zawężenie obszaru badań i prawdopodobnie duże rozproszenie mineralizacji. Wskazuje ono na początkowe stadium jej rozwoju. Możliwe natomiast było potwierdzenie budowy stopu elektrody składającej się z irydu (analizy EDS nr 1 - fig. 90a i nr 2 - fig. 90b).

Zdjęcie skaningowe obudowy elektrody nr 10 z zastosowaniem powiększenia 200X (fig.91) wykonano w celu zbadania jej morfologii i potwierdzenia prawidłowości budowy. Na zdjęciu widoczne są poważne uszkodzenia centralnej części obudowy. Na „skrzydełku” widoczne są spękania i złuszczenia.

Analiza EDS przeprowadzona w obrębie złuszczonego „skrzydełka” (fig.92) potwierdziła, że element ten zbudowany jest z krzemu.

Umieszczając zakończenie elektrody w płaszczyźnie poziomej do osi mikroskopu wykonano zdjęcie (fig.93) przedstawiające trzy elementy: główkę, pierścień i obudowę w powiększeniu 350X. Dla każdej z powyższych części elektrody wykonano analizę punktową EDS. Materiał główki (fig. 94a) stanowi iryd, wykryto także niewielką ilość krzemu. Analiza EDS pierścienia (fig. 94b) wykazała, że składa się on z masy ceramicznej. W obrębie obudowy stwierdzono poza krzemem podwyższone tło węgla, co potwierdza analiza EDS w pkt. 3 (fig.94c).

Na zdjęciu SEM (fig. 95) widoczny jest fragment elektrody nr 10 z uciętym zakończeniem. Zdjęcie wykonano w powiększeniu 300 – krotnym. Po lewej stronie zdjęcia pojawia się wystający drucik, natomiast po prawej stronie znajduje się obudowa elektrody. W tle zdjęcia widoczna jest podstawka ceramiczna wykorzystywana do badań w mikroskopii skaningowej. Dla omawianego zdjęcia wykonano dwie analizy EDS zlokalizowane na: wystającym druciku (fig. 96a), a także w centralnej części obudowy (fig. 96b). Analiza drucika potwierdziła złożoność budowy stopu, z jakiego jest wykonany. Wykryto kobalt, molibden, chrom i nikiel. Zaobserwowano także wyższe piki krzemu, węgla i tlenu. Podwyższone tło krzemu i tlenu może być spowodowane bliską odległością punktu pomiarowego i obudowy elektrody. Obudowa elektrody zbudowana jest z krzemu i tlenu, co potwierdza analiza w pkt. 2 (fig. 96b).

W obrębie środka elektrody wykonane zostało także zdjęcie skaningowe w miejscu kontaktu osłonki elektrody widocznej po lewej stronie zdjęcia z inną powierzchnią (fig. 97). Na zdjęciu makro, w przeciwieństwie do obrazu SEM, ta druga nieznana powierzchnia jest koloru czarnego i posiada odcień podobny do tego z zakończenia elektrody. Na powierzchni osłonki widoczne są liczne spękania i nierówności, natomiast nieznana powierzchnia nie wykazuje żadnych zmian w morfologii.

Wykonano dwie analizy EDS, pierwszą w celu poszukiwania mineralizacji w obrębie zmian morfologicznych osłonki (fig. 98a), natomiast drugą w celu poznania składu materiałowego nieznanej powierzchni elektrody (fig. 98b). Pierwsza analiza EDS odkryła koncentracje biopierwiastków: fosforu, chloru, wapnia. Dodatkowo w widmie EDS pojawia się podwyższona wartość potasu wskazująca, że może pochodzić on z mineralizacji aorty. Chlor jest pierwiastkiem, którego koncentracje są związane z mineralizacją osierdzia i aorty. Obecność wapnia i fosforu wskazuje na występowanie fosforanów, natomiast potas i chlor mogą tworzyć podstawienia, zastępując częściowo wapń. Na podstawie analizy EDS w punkcie nr 2 łatwo zauważyć, że badana nieznana powierzchnia ma taki sam skład materiałowy co zakończenie elektrody. W tym obszarze nie została wykryta mineralizacja.

## Ocena i komentarz wyników badań

Wykonane na wstępnym etapie prac zdjęcia makroskopowe i mikroskopowe pozwoliły na wytypowanie miejsc perspektywicznych z punktu widzenia koncentracji mineralizacji. Przeprowadzone badania skaningowe pozwoliły na badania składu chemicznego poszczególnych elementów tworzących elektrodę ze szczególnym uwzględnieniem zakończeń elektrod. Głównym przedmiotem zainteresowań była pojawiająca się mineralizacja bądź podwyższona koncentracja pierwiastków.

Na podstawie wyników otrzymanych z mikroskopu skaningowego, można zauważyć następujące prawidłowości:

1. Materiał haczyków, obudowy haczyków, osłon i pancrzyków stanowi krzem.
2. Główki elektrod 1c, 4 i 10 wykonane są głównie z irydu, który stanowi około 90% masy stopu. Natomiast główka elektrody nr 9 mająca śrubowy kształt zbudowana jest głównie z platyny.
3. Druty elektrod nr 1c i 10 wykonane są z zaawansowanego stopu składającego się głównie z: kobaltu, molibdenu, chromu i niklu. Można wnioskować, że w przypadku pozostałych elektrod zastosowano ten sam stop.
4. Nie stwierdzono występowania mineralizacji w materiale badawczym elektrody nr 9. Może to być związane z niewielkimi koncentracjami, przekraczającymi możliwości rozdzielcze zastosowanego mikroskopu skaningowego, dużym rozrzutem pierwiastków lub śrubowym kształtem końcówki elektrody, który utrudnia proces krystalizacji. Porównując makroskopowo elektrodę nr 9 do pozostałego materiału badawczego widać jej niewielkie zużycie, co oznacza że prawdopodobnie była krótko użytkowana. Zbyt krótka obecność w środowisku serca nie pozwoliła na wytworzenie się mineralizacji jawnej. W celu dokładnego zbadania składu chemicznego elektrody

nr 9 należałoby zastosować chemiczną analizę w mikroobszarze – mikrosondę elektronową lub metody spektroskopowe.

## Podsumowanie

Przeprowadzone badania i obserwacje wykazały złożoność procesów mineralizacji. Widoczna jest duża zależność pomiędzy mineralizacją elektrod a mineralizacją serca. Elektrody umieszczone w jamach serca poddawane są działaniu środowiska sprzyjającego tworzeniu się mineralizacji. Mimo, że wykonywane są z materiałów o niskim stopniu reaktywności, nie są całkowicie odporne na koncentracje złożeń mineralnych. Przebyte choroby, a także wszelkie otarcia i uszkodzenia mechaniczne elektrod przyczyniają się do powstania centrów aktywnych, które otwierają drogę do mineralizacji jawnej.

W wyniku przeprowadzonych badań skaningowych w obrębie elektrod wykryto głównie fosforany, których morfologia wskazuje na wczesne stadia rozwoju. Pojawiające się pierwiastki śladowe takie jak: chlor, sód i potas w pewnym stopniu można powiązać z mineralizacją poszczególnych elementów serca. Wprowadzenie obcego ciała do jam mięśnia sercowego prowadzi do wielu interakcji pomiędzy elektrodą a sercem. Pierwiastki śladowe tworzą także podstawienia diadochowe, zastępując częściowo wapń, w wyniku czego powstają fosforany o złożonych wzorach stechiometrycznych.

Wszczepianie elektrod pobudzających pracę serca prawdopodobnie sprzyja tworzeniu się tkanki łącznej dookoła elektrody. Tkanka ta posiada prawdopodobnie mniejsze przewodnictwo elektryczne, co powoduje, że z czasem skuteczność rozrusznika maleje. Może to pociągać za sobą zaburzenia w pracy serca i konieczność wszczepiania nowych elektrod. W procesie tworzenia się tkanki łącznej mogą brać udział pierwiastki wydzielające się z elektrod, podczas przepływu prądu elektrycznego. Sprawdzenie tego zjawiska obserwowanego na podstawie wykonanych badań powinno stać się tematem oddzielnego opracowania.

Badania skaningowe pozwoliły jedynie na stwierdzenie obecności fosforanów zlokalizowanych w różnych miejscach elektrod. Na podstawie cech morfologicznych możliwe było orientacyjne określenie stadiów ich rozwoju. W celu podania dokładnej charakterystyki tych związków należałoby rozszerzyć metodykę prowadzonych prac o badania w mikroobszarze za pomocą mikrosondy elektronowej, a także o badania spektroskopowe.

## Literatura

### Publikacje

**Barold, S. Serge. i inni 2006** Stymulatory serca: przewodnik ilustrowany, Wydawnictwo Medyczne Urban & Partner, cop. Wrocław : 2006.

**Bauerlein E. 2004** *Biomineralization From Biology to Biotechnology and Medical Application*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2004

**Krawczyk A., Pławiak - Mowna A. 2008** *Implanty kardiologiczne w polu elektromagnetycznym środowiska pracy*, Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy, Warszawa 2008

**Lelakowski J. i inni 2005** *Rozrusznik serca. Niezbędne informacje dla pacjenta i jego lekarza*, Kraków 2005

**Pawlikowski M. 1987** *Mineralizacja organizmu człowieka żyjącego (mineralogia człowieka)*. Prace mineralogiczne 79, PAN - Oddz. w Krakowie, Komisja Nauk Mineralogicznych, Kraków 1987 str. 39-43

**Pawlikowski M. Pfitzner R. 1999** *Mineralizacja serca i wielkich naczyń*, Wydawnictwo IGSMiE PAN, Kraków 1999

### **Artykuły naukowe**

**Pawlikowski M. 1999** *Czy jakieś tajemnice mineralogiczne tkwią w kościach* Biuletyn Informacyjny Pracowników Akademii Górniczo-Hutniczej ; 1999 nr 63 s. 26–28

**Sobczak A., Kowalski Z.** *Materiały hydroksyapatytowe stosowane w implantologii*, Czasopismo techniczne Ch 1Ch/2007, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej

### **Strony internetowe**

**www.medtronic.com** - witryna internetowa producenta kardiointerplantów MEDTRONIK®,

**www.geolog.geol.agh.edu.pl/~bieniek** - strona internetowa mgr inż. Agnieszki Bieniek, Wydział Geologii Geofizyki i Ochrony Środowiska, Akademia Górniczo- Hutnicza w Krakowie

**www.ibhre.org** - strona internetowa organizacji International Board of Heart Rhythm Egzaminers

**http://www.siemens.com** – witryna internetowa firmy Siemens

**http://www.niepelnosprawni.pl** – portal dla osób niepełnosprawnych

**http://www.naukowy.pl** - Polski Serwis Naukowy

**http://www.zdrowie.med.pl** – encyklopedia zdrowia

**http://www.szkolnictwo.pl** – portal edukacyjny

