

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة العربي التبسي - تبسة -

كلية العلوم الدقيقة وعلوم الطبيعة والحياة

قسم: علوم المادة

مذكرة

مقدمة لنيل شهادة الماستر

الميدان: علوم المادة

الشعبة: فيزياء

التخصص: فيزياء المواد

العنوان

دراسة تأثير زمن الغمس في سائل الجسم المقلد
على البنية البلورية للديوبسايد

من طرف:

خويلد سلمى

عز الدين خولة

أمام اللجنة المناقشة:

رئيس	جامعة تبسة	أستاذ محاضر - ب -	منصوري محمد الهادي
مؤطر	جامعة تبسة	أستاذ محاضر - أ -	زواي سهيلة
ممتحن	جامعة تبسة	أستاذ محاضر - ب -	مسعي نجاة

تاريخ المناقشة: 2022/06/22

التقدير:	العلامة:
----------	----------



النتائج

يعتبر الديوبسايد ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) خزفا نشطا حيويا اقترح كمادة طبية بديلة. تم تحضيره في دراستنا هذه بطريقة التلبيد من المواد الأولية الصلبة (دولوما وأكسيد السيلسيوم) عند 1300°C لمدة ساعتين، و بعد التحضير تمت مجانسة العينات في المجال $[200 - 400 \mu\text{m}]$ ثم غمسها في سائل الجسم المقلد (SBF) لفترات زمنية متباينة بهدف دراسة تأثير زمن الغمس على خصائصها البلورية، و ذلك بتتبع تغير تركيز أيونات SBF و تغير درجة حموضته خلال فترات الغمس وأيضا من خلال التحليل بواسطة انعراج الأشعة السينية XRD. حيث أشارت النتائج إلى الانحلال الجزئي لحبيبات الديوبسايد ونمو طبقة من كربونات الهيدروكسيد أباتيت ($\text{Ca}_{10.00}\text{P}_6.00\text{O}_{26.14}\text{H}_2.60\text{C}_{0.02}$) على سطح العينات المغموسة لمدة 7 أيام بحجم حبيبي تم تقديره بـ $D_{nm} = 102.96 \text{ nm}$. كما استمر هذا الحجم بالتزايد بزيادة زمن الغمس وصولا إلى $D_{nm} = 205.94 \text{ nm}$ بالنسبة للعينات المغموسة لمدة 21 يوم. وعليه فالنتائج المحصلة عليها تشير إلى أن الديوبسايد المحضر له قدرة على تشكيل طبقة الأباتيت المكارين CHA و التي يمكنها تحفيز النمو الذاتي للنسيج العظمي، وهذا خلال فترات زمنية مبكرة مما يرجح إمكانية اعتماده كمادة نشطة حيويا.

النتائج المقارنة:

الديوبسايد، نشطا حيويا، دولوما، أكسيد السيلسيوم، سائل الجسم المقلد، كربونات الهيدروكسيد أباتيت، حجم حبيبي.

Résumé

Le diopside ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) est une céramique bioactive qui a été suggérée comme matière médicale alternative. Il a été préparé dans cette étude en frittant des matières premières solides (dolome et oxyde de silicium) à 1300°C pendant **2h**, et en homogénéisant les échantillons sur l'intervalle [**200 – 400 μm**], puis en les immergeant dans un fluide corporel simulé (**SBF**) pendant des périodes de temps par étudier l'effet du temps d'immersion sur ses propriétés cristallines, à partir la concentration de ses ions et son pH, aussi par l'analyse des échantillons avec la diffraction des rayons X (**DRX**). Les résultats ont indiqué la dissolution partielle des granules de diopside et la croissance d'une couche d'hydroxyapatite carbonatée ($\text{Ca}_{10.00}\text{P}_{6.00}\text{O}_{26.14}\text{H}_{2.60}\text{C}_{0.02}$) à la surface des échantillons immergés pendant **7 jours** avec une taille des grains estimée à $D_{\text{nm}} = 102.96 \text{ nm}$. Cette taille a évolué en rapport de temps d'immersion, atteignant $D_{\text{nm}} = 205.94 \text{ nm}$ pour des échantillons immergés pendant **21 jours**. En conséquence, les résultats obtenus indiquent que le diopside préparé a la capacité de former une couche d'apatite carbonatée **CHA** dans un bref délai, qui peut stimuler l'auto-croissance du tissu osseux, ce qui indique la possibilité de son adoption en tant que substance bioactive.

Les mots clés:

Diopside, bioactive, dolome, oxyde de silicium, fluide corporel simulé, hydroxyapatite carbonatée , une taille des grains.

Abstract

Diopside ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) is considered a bioactive ceramic and has been suggested as an alternative medical material. It was prepared in this study by sintering method from solid raw materials (Dolomite and Silicon Oxide) at 1300°C for **2 h**. After preparation, samples were homogenized in the field [**200 - 400 μm**] then immersed in simulated body fluid **SBF** for different periods of time in order to study the effect of immersion on their crystalline properties. This is done by tracking the change in the concentration of ions and its **pH** during periods of immersion as well as during analysis by X-ray Power Diffraction (**XRD**). The results indicated the partial dissolution of the diopside granules and the growth of a layer of apatite hydroxide carbonate ($\text{Ca}_{10.00}\text{P}_{6.00}\text{O}_{26.14}\text{H}_{2.60}\text{C}_{0.02}$) on the surface of the samples immersed for **7 days**, with a granular size estimated at $D_{\text{nm}} = 102.96 \text{ nm}$. This volume continued to increase with immersion time up to $D_{\text{nm}} = 205.94 \text{ nm}$ for samples immersed for **21 days**. Therefore, the obtained results indicate that the prepared diopside has the ability to form a layer of **CHA** during early periods, which can stimulate the auto-growth of bone tissue, which makes it likely that it can be adopted as a bioactive substance.

Key words:

Diopside, bioactive, Dolomite, Silicon Oxide, simulated body fluid, apatite hydroxide carbonate, granule size.

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

أهدى

ما أجمل أن يجود المرء بأعلى ما لديه و الأجل أن يهدي
الغالي للأعلى.

هي ثمرة جهدي أجنبيها اليوم ، هي هدية أهديتها إلى :
والدي الغالي حفظه الله.

أمي و أمي أطال الله عمرهما .
إلى قرّة عيني .

جميع إخوتي و أخواتي (زوجاتهم .أزواجهم، بناتهم و أبنائهم)
و صديقاتي حبيباتي.

إلى روح زوجة أخي النقية (عيلة رحمة الله عليها)
و إلى كل من ساندني في انجاز هذا العمل .

خولة.

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

أهلاً وسهلاً
بكم

❖ إلى مروح أبي التي غادرت كوكبنا ولم تغادرني .

❖ إلى أمي الرائعة التي لاتمل من التضحية لأجلنا .

❖ إلى إخوتي الذين يسندون عثراتي

❖ إلى عمي الذي يشيري دوما بالنظر إلى أعلى

❖ إلى أصدقاء القلب والروح .

إلى هؤلاء المميزين أهدي ثمرة جهدي .

سلمى

شكراً وتقديراً
للمعلمين والطلاب



الحمد لله علام الغيوب، الحمد لله الذي بذكره تطمئن القلوب، فهو أعز مطلوب و أشرف مرغوب، و ما توفيقنا إلا بالله رب العالمين.

و الصلاة والسلام على النبي المصطفى ومن لأثره اقتفى، و بهداه اهتدى محمد خير خاتم المرسلين، الحبيب الأمين.

اتباعا لقوله تعالى " **لئن شكرتم لأزيدنكم** " يطيب لنا أن نتقدم بجزيل الشكر و التقدير إلى الأستاذة " **زواي سهيلة** " أستاذة محاضر -أ- بقسم علوم المادة كلية علوم الدقيقة و علوم الطبيعة و الحياة جامعة العربي التبسي - تبسة - على اقتراحها لموضوع البحث و إشرافها عليه و تتبعها المستمر و نصائحها القيمة لنا و تفانيها في سبيل الوصول إلى أحسن النتائج و شكرها على صبرها معنا على إتمام هذا العمل.

كما نتقدم بشكرنا الخالص إلى الأستاذ **منصوري محمد الهادي** أستاذ محاضر-ب- بقسم علوم المادة كلية علوم الدقيقة و علوم الطبيعة و الحياة جامعة العربي التبسي - تبسة - على تقبله ترؤس لجنة المناقشة.

كما نتوجه بالشكر إلى الأستاذة **مسعي نجاه** أستاذة محاضر - ب- بقسم علوم المادة كلية علوم الدقيقة بقسم علوم المادة كلية علوم الدقيقة و علوم الطبيعة و الحياة جامعة العربي التبسي - تبسة - على موافقتها على المشاركة كعضو ممتحن في لجنة المناقشة.

وأخيرا نتقدم بالشكر و العرفان إلى كل من ساهم في إثراء هذا البحث.



الفهرس

I قائمة الأشكال
III قائمة الجداول
IV قائمة الرموز
01 مدخل عام

الفصل الأول: دراسة مرجعية حول الخزفيات الحيوية وتحضير الديوبسايد

03 1.I. دراسة مرجعية حول الخزفيات الحيوية
03 1.1. I. تعريف الخزفيات الحيوية
03 2.1.I. نبذة تاريخية
03 3.1.I. صناعة الخزفيات الحيوية
04 4.1.I. تطبيقات الخزفيات الحيوية
04 1. الخزفيات الخاملة حيويًا Bioinert
04 2. الخزفيات النشطة بيولوجيًا Bioactive
04 3. الخزفيات قابلة التحلل و الامتصاص Biodegradable
05 5.1.I. اختيار الخزفيات الحيوية البديلة
06 6.1.I. العوامل المؤثرة في التفاعل بين النسيج الحي و المادة و آلية الالتصاق
07 7.1.I. تطبيقات الخزفيات الحيوية طبيًا
09 2.I. دراسة مرجعية حول الديوبسايد
09 1.2.I. تعريف الديوبسايد
09 2.2.I. خصائص الديوبسايد
11 3.2.I. طرق تحضير مركب الديوبسايد
16 4.2.I. دراسة مرجعية حول التليد

الفصل الثاني: الطرق التجريبية والأجهزة المستعملة

17 1.II- المواد الأولية
17 1.1.II. الدولوميت
17 1- خصائص الدولوميت
18 2- تحضير الدولوما

19 2.1.II أكسيد السيليسيوم (SiO_2)
20 2.II الطرق التجريبية المتبعة لتحضير الديويسايد
20 1.2.II تحضير الديويسايد
21 2.2.II دراسة تأثير زمن الغمس في سائل الجسم المقلد على الخصائص البلورية للديويسايد
21 1. التركيب الكيميائي و طريقة تحضير محلول SBF
23 2. غمس العينات في SBF
23 3.II أهم الأجهزة المستعملة
23 1.3.II جهاز حيود الأشعة السينية
24 2.3.II الفرن الكهربائي
25 3.3.II الميزان
25 4.3.II الغربال
25 5.3.II الحاضنة الكهربائية
26 6.3.II جهاز السحق
26 7.3.II الضاغطة الميكانيكية
26 8.3.II المدفأة المزودة بالحركة المغناطيسية
27 9.3.II جهاز قياس تركيز الأيونات
27 10.3.II جهاز قياس درجة الحموضة

الفصل الثالث: النتائج التجريبية و مناقشتها

28 1. III دراسة تغير تركيز أيونات سائل الجسم المقلد
31 2. III دراسة تأثير زمن الغمس في درجة حموضة سائل الجسم المقلد SBF
33 3. III دراسة تغير البنية البلورية بدلالة زمن الغمس في SBF (التحليل باستعمال XRD)
33 1.3. III دراسة تغير البنية البلورية بدلالة زمن الغمس في محلول SBF
40 2.3. III تحديد الحجم الحبيبي لطبقة الأباتيت
42 خلاصة عامة
43 المراجع
 الملاحق

قائمة الأشكال

الصفحة	العنوان	رقم الشكل
04	سطح رابط بين الركبة و الفخذ مصنوع من خزف الألومينا	1-I
05	الصورة الملتقطة لمادة ممتصة داخل نسيج عظمي حي لفترات زمنية مختلفة	2-I
05	تصنيف الخزف الحيوي حسب نشاطه الحيوي	3-I
08	زراعة الأسنان	4-I
09	صور لبعض أنواع الديوبسايد	5-I
09	بنية الديوبسايد	6-I
09	منحنى التحليل باستخدام الأشعة تحت الحمراء FTIR لعينة ديوبسايد مستخرجة من الطبيعة	7-I
13	نتائج حيود الأشعة السينية لعينة الديوبسايد المحضرة قبل و بعد غمسها في سائل الجسم المقلد لمدة 3، 7 و 14 يوم	8-I
14	التحليل الطيفي لعينة الديوبسايد المحضرة قبل و بعد غمسها في سائل الجسم المقلد لمدة 14 يوم	9-I
15	نسبة فقدان الوزن لعينة الديوبسايد المحضرة خلال غمسها في سائل الجسم المقلد	10-I
15	تأثير زمن غمس عينات الديوبسايد على حموضة سائل الجسم المقلد	11-I
18	رسم تخطيطي للبنية البلورية للدولوميت	1-II
19	نتائج XRD لمسحوق الدولوما	2-II
19	نتائج XRD لمسحوق الدولوما عالي الهدرته	3-II
19	طيف XRD للسيليسيوم النقي	4-II
24	جهاز حيود الأشعة السينية	5-II
25	الفرن المستعمل	6-II
25	الميزان	7-II
26	الهاون المستعمل في سحق اليدوي	8-II
26	الضاغطة الميكانيكية	9-II
27	المدفأة المزودة بالحركة المغناطيسية	10-II

27	جهاز قياس تركيز الأيونات	11-II
27	جهاز قياس درجة الحموضة	12-II
29	تغير تركيز أيونات الكالسيوم و المغنزيوم و الفوسفات بدلالة زمن الغمس في سائل الجسم المقلد SBF	1-III
32	تأثير زمن غمس العينات المحضرة على درجة حموضة SBF	2-III
34	نتائج التحليل بواسطة انعراج الأشعة السينية لعينة الديوبسايد قبل الغمس	3-III
34	التوافق بين مواضع قمع الانعراج للعينة المحضرة و قمع بطاقة بيانات JCPDS (01-072-1497)	4-III
35	نتائج التحليل بواسطة انعراج الأشعة السينية للعينة بعد الغمس لمدة يومين	5-III
36	التوافق بين مواضع قمع الانعراج للعينة المغموسة لمدة يومين و قمع بطاقة بيانات JCPDS (01-086-0932)	6-III
37	أ- قائمة قمع الانعراج للعينة المغموسة لمدة 7 أيام و قمع البطاقتين المرجعيتين (01-086-0932) و (96-900-3554) ب- قائمة قمع الانعراج للعينة المغموسة لمدة 14 يوم و قمع البطاقتين المرجعيتين (01-071-1496) و (96-900-3554)	7-III
38	أ- نتائج التحليل بواسطة انعراج الأشعة السينية للعينة المغموسة لمدة 7 أيام ب- نتائج التحليل بواسطة انعراج الأشعة السينية للعينة المغموسة لمدة 14 يوم	8-III
39	نتائج التحليل بواسطة انعراج الأشعة السينية للعينة المغموسة لمدة 21 يوم.	9-III
40	قائمة قمع الانعراج للعينة المغموسة لمدة 21 يوم و قمع البطاقتين المرجعيتين (01-071-1494) و (96-900-3554)	10-III
41	نسبة طوري ديوبسايد/أباتيت للعينات المغموسة خلال فترات زمنية متباينة	11-III

قائمة الجداول

الصفحة	العنوان	رقم الجدول
10	أهم الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للديوبسايد	1-I
11	درجة حرارة تبلور عينات محضرة من الديوبسايد باعتماد طرق تحضير ومواد أولية مختلفة	2-I
13	خصائص عينة الديوبسايد المحضرة والمليدة عند 800°C	3-I
18	التركيب الكيميائي للدولوميت المستخدم	1-II
21	تركيز الأيونات في كل من SBF وبلازما الدم	2-II
22	المركبات المستعملة في تحضير محلول SBF (pH = 7.40، 1 L)	3-II
28	تغير تركيز أيونات الكالسيوم و المغنزيوم والفوسفات بدلالة زمن الغمس في SBF.	1-III
31	تأثير زمن غمس العينات المحضرة على درجة حموضة SBF	2-III
40	تحديد الحجم الحبيبي لطبقة الأباتيت خلال 7، 14 و 21 يوم من الغمس.	3-III
06	متطلبات زراعة المواد البديلة في طبّ العظام	المخطط 1-I
12	خطوات تحضير الديوبسايد النقي انطلاقا من النفايات الطبيعية بطريقة محلول - هلام رغوي من طرف بلاكورثي وزملاؤه	المخطط 2-I
20	مراحل تحضير الديوبسايد	المخطط 1-II
21	مراحل تحضير سائل الجسم المقلد	المخطط 2-II
23	مراحل تحضير العينات للغمس في SBF	المخطط 3-II

قائمة الرموز

اسم الرمز	الرمز
كربونات الهيدروكسيد أباتيت	CHA
الكتلة المولية	M
درجة الحرارة	T
طول موجة الأشعة السينية	λ
انعراج الأشعة السينية	XRD
درجة مئوية	$^{\circ}\text{C}$
زاوية براغ	2θ
سائل الجسم المقاد	SBF
درجة الحموضة	pH
البعد بين المستويات البلورية	d_{hkl}
زاوية انعراج الأشعة	θ
رتبة الانعراج	N
دقة جهاز القياس	D
جهاز قياس تركيز الأيونات	ICP
البطاقات المرجعية لبيانات انعراج الأشعة السينية	JCPDS
الحجم الحبيبي	D
معامل الشكل	K
عرض القمة عند منتصف خط الانعراج	β

مجال عام

مدخل عام

ارتبطت صناعة الخزف بوجود الإنسان منذ القدم، حيث أصبحت تشكل في يومنا الحالي أهم المواد التي يحتاجها الإنسان، و تعتبر صناعته واحدة من أهم الصناعات التقليدية و التقنية التي لازالت مستمرة إلى يومنا هذا، و الخصائص الفيزيائية و الكيميائية التي تمتلكها المواد الخزفية هي التي أهلتها لتمتلك مكانة هامة في الصناعات الحديثة.

إن توغل الخزفيات (Ceramics) في حياة الإنسان وتلبيتها لمختلف احتياجاته مع تطور استخداماتها عبر مختلف حضاراته جعلها تأخذ بعدين مختلفين و تعريفين متباينين يحددان النظرة التقليدية التي هي وليدة الحاجة والصدفة، والنظرة الحديثة ذات التقنيات الصناعية المدروسة والمتطورة. فمن الناحية التقليدية تعرف الخزفيات على أنها فن صناعة الفخار وتعتمد أساسا على خاصية تحويل الغضار أو الصلصال عند مزجه بكمية من الماء إلى عجينة لدنة سهلة التشكيل، يتم بعد ذلك تسخينها عند درجات حرارة عالية نسبيا لنحصل في النهاية على مادة صلبة وصلدة. بينما من الناحية الحديثة، وحسب الجمعية البريطانية للخزفيات 1979 م هي مواد صلبة مصنعة غير معدنية وغير عضوية يتم الحصول عليها من المواد الأولية بعد المعالجة الحرارية.

يلقى استخدام الخزفيات الحيوية في المجال الطبي قبولا واسعا سواء تعلّق الأمر بتوظيفها كأطراف صناعية وبدائل لمفاصل الورك والفقرات، أو في ترميم الأجزاء المفقودة من السن نتيجة التسوّس أو الكسر و حتى استبدال السن المتأدّيّة وهذا بغرض تحسين نوعية حياة المريض، و يكون هذا الاستخدام مرهون بمعرفة العلاقة بين تركيبها و خصائص الأنسجة المختلفة التي من المحتمل أن تتصل بها المادة وهذا بغية تحقيق توافق بيولوجي بينهما، ومن أبرز هذه البدائل نذكر الهيدروكسيد أباتيت - جدّ الشبيهة بالعظم - و ذات الصيغة الكيميائية العامة $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ و الولسطانيت $(CaSiO_3)$ و الديكالسسيوم سيليكات (Ca_2SiO_4) [1] و الألومينا (Al_2O_3) و الزركونيا (ZrO_2) [2] و كذا الديوبسايد $(CaMgSi_2O_6)$ الذي حظي باهتمام كبير بسبب خصائصه البيولوجية المثيرة للاهتمام والذي سيكون محطة دراستنا، و لاتزال الأبحاث تقضي لاكتشاف مواد خزفية حديثة ذات خصائص باهرة.

الديوبسايد هو مادة خزفية حيوية نشطة ينتمي إلى مجموعة السيليكات الحيوية [3]، يتميز بالقدرة على التصاقه بالعظم عند زراعته داخل النسيج الحي و ذلك بتشكيل طبقة من الأباتيت التي تحفز النمو الذاتي للنسيج العظمي والتي هي عبارة عن عائلة من المعادن تحتوي على تركيبة كيميائية $M_{10}(XO_4)_6Y_2$ ، حيث M كاتيونات ثنائية التكافؤ، XO_4 عبارة عن مجموعة أيونية ثلاثية التكافؤ و Y أيون أحادي التكافؤ [4].

و يتم تحضير الديوبسايد انطلاقاً من مواد أولية محلية و بسيطة متواجدة بكثرة في مختلف بقاع العالم و في الجزائر بوجه خاص و المتمثلة في الدولوميت المتواجدة بضواحي ولاية باتنة (مدينة مروانة) و أكسيد السيليسيوم النقي (SiO_2).

يندرج بحثنا في محاولة جادة لدراسة تتبّع الخصائص البيولوجية لعينة الديوبسايد المحضرة وذلك بدراسة تأثير زمن الغمس في سائل الجسم المقلد على البنية البلورية لهذا المركب. حيث قمنا بدراسة تأثير زمن الغمس على تغير كل من: تركيز سائل الجسم المقلد، درجة حموضته و البنية البلورية للديوبسايد المحضر، و ذلك من خلال تقسيم دراستنا الحالية إلى ثلاثة فصول على النحو التالي:

- الفصل الأول: تضمّن دراسة مرجعية حول الخزفيات الحيوية و تحضير الديوبسايد من حيث التعريف بها و التطرق إلى أهم خصائصها، و كذا التعرف على مختلف مراحل تحضير مركب الديوبسايد.
- الفصل الثاني: تطرّقنا فيه إلى المواد الأولية المستخدمة و الطريقة التجريبية المتبعة في تحضير مركب الديوبسايد، و كذلك طريقة التحليل والأجهزة المستعملة في هذا البحث.
- الفصل الثالث: خصّصناه لعرض ومناقشة النتائج المحصّل عليها.



الفصل الأول

دراسة مرجعية حول الخزفيات الحوية وتخصير النيويساليد



دراسة مرجعية حول الخزفيات الحيوية و تحضير الديوبسايد

وجّهت الأبحاث في مطلع القرن العشرين صوب الخزفيات الحيويّة نظراً لامتلاكها خصائص فيزيو كيميائيّة لا تتوفر في غيرها من المواد العضويّة والمعادن، ومن بينها الخزف الحيوي المسمّى الديوبسايد، و للتفصيل أكثر سنتطرق في هذا الفصل إلى عموميّات حول الخزفيات الحيوية و تحضير مركّب الديوبسايد.

1.1. دراسة مرجعية حول الخزفيات الحيوية:

1.1.1. تعريف الخزفيات الحيوية:

تعرّف الخزفيات الحيوية (Bioceramics) بأنها مواد طبيعية أو اصطناعية تستخدم لمتطلبات طبيّة معينة بحيث تتفاعل أو تتوافق مع النظام البيولوجي للكائن الحي، ومن أهم هذه المواد نذكر الهيدروكسيد أباتيت $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ و الواصلانيت $(CaSiO_3)$ و كذا الديوبسايد $(CaMgSi_2O_6)$ الذي سيكون موضوع هذه الدراسة، كما تستمر الأبحاث لاكتشاف مواد خزفية حديثة ذات خصائص مميزة و مبهرة [5].

2.1.1. نبذة تاريخية:

قبل سنة 1925 كانت الغرائس الطبيّة تصنع غالبا من المعادن النقية نسبيا، كما شهدت هذه السنة بداية استخدام السبائك الطبية، وفي سنة 1969 اكتشف هينتش وزملاؤه أنّ أنواعا مختلفة من الزجاجيات و الخزفيات يمكن استخدامها كبدايل للعظم الحي وقد استلهم هينتش هذه الفكرة أثناء توجهه إلى مؤتمر عن علم المواد، إذ التقى في طريقه إلى المؤتمر عقيدا عائدا لتوه من حرب الفيتنام، وأنباء العقيد بأن أجساد الجنود المصابين كثيرا ما تنبذ الغرائس المزروعة فيها، فاهتم هينتش بهذه المسألة وبدأ في البحث عن مواد تتوافق مع الجسم، ممّا نتج عنه ابتكار مادة جديدة سمّيت بالزجاج الحيوي (Bioglass)، وقد نتج عن هذا الاكتشاف مبحث علمي كامل سمّي بمبحث الخزفيات الطبية. و في 26 أبريل 1988 عقدت في كيوتو باليابان أول ندوة دولية حول الخزفيات الطبية [6، 7].

3.1.1. صناعة الخزفيات الحيوية:

تعتمد صناعة الخزفيات الحيوية على نفس الطرق المتبعة لمعالجة الخزفيات الصناعية، وتتطلب صناعة الخزفيات الحيوية مواد عالية النقاوة و مراقبة جيدة لنمو الطور و المسامية (الخزفيات المسامية) بغية تحسين خاصية الالتصاق، وهذا ما يستدعي تقنيات معالجة خاصة [8].

4.1.I. تطبيقات الخزفيات الحيوية:

يعتمد تطبيق استخدام الخزفيات كمواد حيوية على توافقها مع البيئة الفسيولوجية، وكذلك خصائصها الكيميائية و الفيزيائية و الميكانيكية، و عليه تم تصنيفها إلى ثلاثة أصناف ملخصة كالتالي:

1. الخزفيات الخاملة حيويًا Bioinert:

هذه المواد لا تتفاعل مع الأنظمة البيولوجية ما يتطلب تثبيتها ميكانيكياً (الشكل 1-I و 3-I) وعلى سبيل المثال نذكر: الألومينا (Al_2O_3) و الزركونيا (ZrO_2) [9]



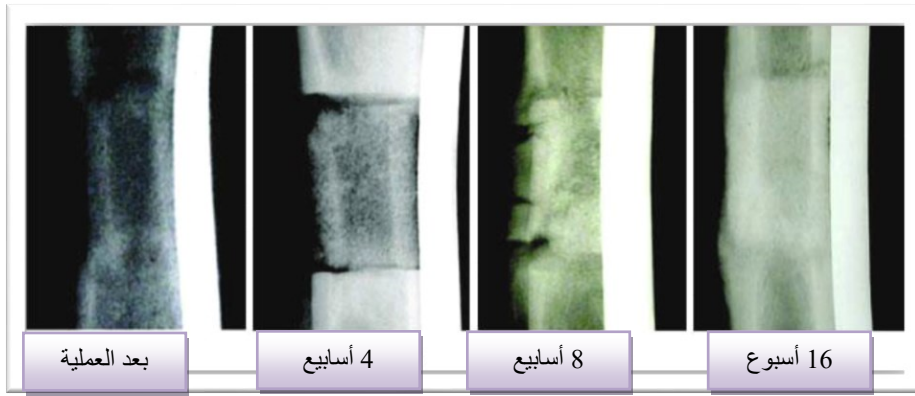
الشكل 1-I: يمثل سطح رابط بين الركبة و الفخذ مصنوع من خزف الألومينا [10].

2. الخزفيات النشطة بيولوجيًا Bioactive:

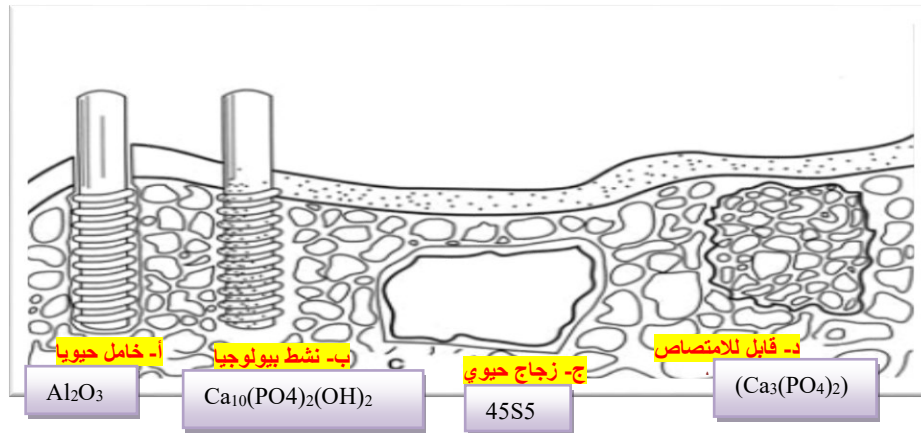
هي مواد صلبة قادرة على التواصل البيئي مع الأنسجة المحيطة أي إمكانية حدوث الالتصاق الذاتي عن طريق تبادل الأيونات (الشكل 3-I)، ونذكر على سبيل المثال: الهيدروكسيد أباتيت $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ و الزجاج النشط بيولوجيًا (glass-ceramics) و الديويسايد $CaMgSi_2O_6$ و كذلك سيليكات الكالسيوم $CaSiO_4$ [9].

3. الخزفيات قابلة التحلل و الامتصاص Biodegradable:

هي مواد قابلة للتحلل أو الامتصاص فيتم استبدالها في النهاية أو اندماجها في النسيج (الشكل 2-I و 3-I)، و على سبيل المثال نذكر: ثلاثي فوسفات الكالسيوم $Ca_3(PO_4)_2$ [9].



الشكل I-2: يمثل الصورة الملتقطة لمادة ممتصة داخل نسيج عظمي حي لفترات زمنية مختلفة [11].



الشكل I-3: يمثل تصنيف الخزف الحيوي حسب نشاطه الحيوي [9].

ملاحظة :

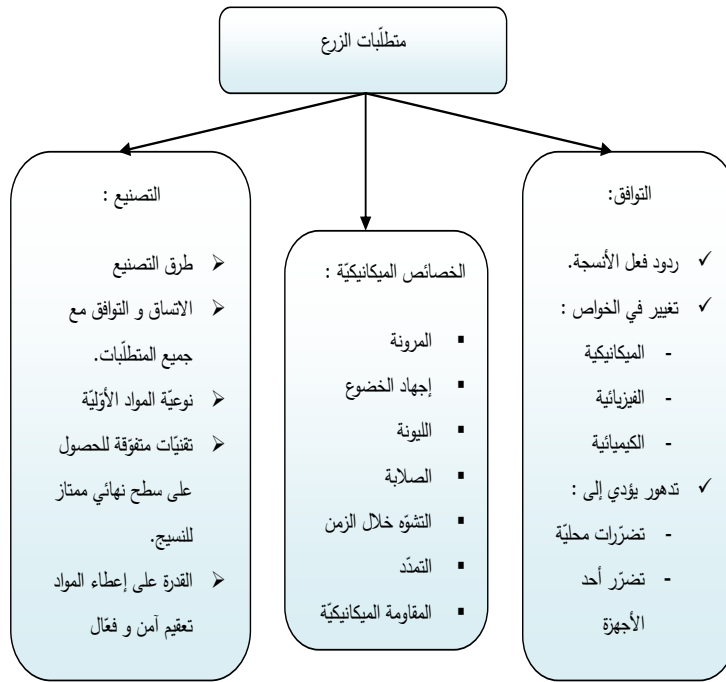
الخزفيات النشطة حيويًا التي يحسن لها التثبيت البيولوجي بفضل مساماتها تسمى خزفيات حيوية مسامية.

5.1.1. اختيار الخزفيات الحيوية البديلة:

تتلخص شروط اختيار المواد البديلة في ثلاث نقاط أساسية:

- **التوافقية الحيوية:** هي مواد لا تضر المريض ويتم اختيارها بحيث تكون غير سامة أو غير ضارة ولا تسبب الرفض المناعي لدى المريض [9].
- **التصنيع:** حيث يراعى في ذلك إمكانية تصنيع المواد البديلة وتوفر المواد الأولية مع مراعاة التكلفة.

- الخصائص الميكانيكية: يتم دراسة الخصائص الميكانيكية للمادة المحضرة بحيث تكون خصائص الإجهاد متلائمة مع شكل العضو البديل.



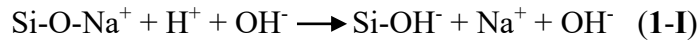
المخطط I-1: يمثل متطلبات زراعة المواد البديلة في طبّ العظام [12].

6.1.1. العوامل المؤثرة في التفاعل بين النسيج الحي و المادة و آلية الالتصاق:

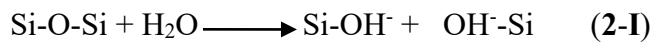
إنّ دراسة استجابة النسيج الحي مع المادة المزروعة تخضع لمجموعة متغيّرات معقّدة أهمّها عامل الزمن، وهو ما تتطلّبه المادة البديلة من وقت حتى تتفاعل مع النسيج الحي، الذي له علاقة مباشرة بالعامل الكيميائي ومدى التفاعل مع بلازما جسم الإنسان، توصف عملية زراعة مواد معدنية بديلة داخل جسم الكائن الحي مثل التيتانيوم و الفولاذ الصلب بالمؤقتة، نظرا لضعف التصاقها بالنسيج المضيف، كذلك الأمر بالنسبة للخزفيات الخاملة حيويا، إذ لا تبدي هذه المواد أي نمو عن السطح البيني (طبقة رابطة) مع النسيج الحي، أمّا المواد الخزفية النشطة حيويا فتسبّب عند زراعتها داخل النسيج الحي نموًا فعّالا لطبقة التصاق قوية [11]، و لاكتمال هذا الالتصاق يجب أن تتشكّل طبقة من الأباتيت على سطح هذا النسيج مرورا بسلسلة تفاعلات تتم داخل الوسط الفسيولوجي وقد لخصها هينتش في 11 مرحلة، الخمس مراحل الأولى كيميائية والأخرى مراحل استجابة بيولوجية:

- المراحل الكيميائية :

1- يحدث خلالها تبادل سريع للأيونات Na^+ و Ca^{2+} مع الأيونات H^+ أو H_2O للمحلول، مع ارتفاع درجة حموضة المحلول بسبب فقد أيونات H^+ و تعويضها بأيونات Na^+ وفق المعادلة 1-I:



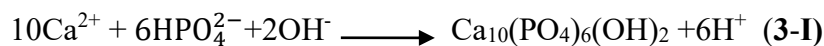
2- يحدث استهداف شبكة السيليكات نتيجة ارتفاع درجة حموضة المحلول في المرحلة السابقة، مما يسبب انحلالها في المحلول نتيجة تكسر طبقة $Si-O-Si$ ، ليستمر تشكيل مجموعات $Si-OH^-$ على السطح البيئي مادة - محلول وفق المعادلة 2-I:



3- تتكوّن طبقة غنية من SiO_2 على السطح المستنزف.

4- تهاجر مجموعة من الأيونات Ca^{2+} و PO_4^{3-} إلى السطح الغني بطبقة SiO_2 ، ليصاحبها نمو طبقة لا بلورية من $CaO-P_2O_5$ نتيجة اندماج الكالسيوم و الفوسفات.

5- بمشاركة الأيونات السالبة OH^- تتبلور الطبقة اللا بلورية $CaO-P_2O_5$ لتشكل طبقة من الأباتيت وفق المعادلة 3-I:



- مراحل الاستجابة البيولوجية:

لا يمكن تأكيد الانسجام الحيوي للخزفيات إلا بعد إخضاعها لاختبار بواسطة الأنسجة الحيّة، لهذا من المتوقع حدوث مايلي:

- في المرحلة السادسة من التفاعل تقوم طبقة الهيدروكسيد أباتيت بتنشيط الخلايا الجذعية.
- في المرحلة السابعة تعمل الخلايا البلعمية على إزالة الزوائد لتوفير الأمان.
- في المرحلة الثامنة ترتبط الخلايا الجذعية بسطح الزجاج النشط حيويًا.
- في المرحلة التاسعة تبدأ الخلايا بالنمو لتشكل أرومة عظمية تؤدي إلى تزايد نسيج ما بين الخلايا خارج الخلية لتشكيل العظم و ذلك خلال المرحلة العاشرة.
- في المرحلة الأخيرة يتبلور فوسفات الكالسيوم بين الخلايا ثم يتم دمجها في بنية النسيج [13].

7.1.I. تطبيقات الخزفيات الحيوية طبيًا:

إنّ زراعة المادة البديلة مرهون بمعرفة العلاقة بين تركيبها و خصائص الأنسجة المختلفة التي من المحتمل أن تتصل بها المادة ممّا يجعل من الأولوية معرفتها أولاً، و قد لقيت الخزفيات الحيوية

قبولا كبيرا في الميدان الطبي وهذا ما سنوضحه من خلال تقديمنا لبعض التفاصيل المتعلقة بتطبيقات الخزفيات:

• طب الأسنان:

لقد لقي استخدام الخزف الطبي في ميدان طب الأسنان قبولا كبيرا سواء تعلق الأمر بعملية زراعة الأسنان أو ترميمها وذلك باستخدام حشو للأسنان من المواد الخزفية. فتعتمد زراعة الأسنان على دبابيس تثبت في الفك لحمل الأسنان البديلة (الشكل I-4)، وتصنع عادة من المواد النشطة حيويًا المفضلة لقدرتها على الالتصاق البيولوجي بالنسيج المضيف هذا فيما يتعلق بعملية زراعة الأسنان أما عملية ترميمها فتتطلب استخدام مواد خزفية حيوية صلبة ومقاومة للاحتكاك، كما يجب أن تكون بنفس اللون الطبيعي للسن وهذا ما يرشح استخدام الزركونيا، كما تم مؤخرا إقحام الألومينا [14].



الشكل I-4: يمثل زراعة الأسنان [15].

• ترميم العظام:

تساعد الخزفيات في دعم وترميم ما يمكن أن تتعرض له العظام من صدمات أو جراحة و لهذا نستخدم مواد خزفية نشطة حيويًا مثل الفوسفات ثلاثي الكالسيوم ($CO_3(PO_4)_2$) أو مواد خاملة حيويًا بعد تغليفها بالفوسفات ثلاثي الكالسيوم، ليتم مع الزمن نمو العظم داخل منطقة المادة النشطة حيويًا [6] حيث تستخدم كأطراف صناعية و كبدايل لمفاصل الورك و الفقرات، كما تستخدم كغرسات لترميم العظام و حشو لعيوب الجمجمة بعد العمليات وعلاج الكسور باستخدامها كمادة لاصقة، أيضا في إعادة بناء قوقعة الأذن و الوجه و كذا التقليل من العيوب الوراثية (علاج العظام القصيرة أو الطويلة) [16].

• علاج السرطان:

تم اقتراح الخزف الحيوي كعلاج محتمل للسرطان و ذلك باقتراح طريقتين للعلاج: ارتفاع الحرارة و العلاج الإشعاعي و ذلك بتشجيع مواد الخزف الحيوي بمواد انبعاث بيتا [17].

2.I. دراسة مرجعية حول الديوبسايد:

يعدّ الديوبسايد من بين الخزفيات الحيوية التي تمّ فحص إمكانية استعمالها كبدائل للعظام والذي حظي باهتمام كبير بسبب خصائصه الميكانيكية و البيولوجية المثيرة للاهتمام [18].

1.2.I. تعريف الديوبسايد:

الديوبسايد هو سيليكات الكالسيوم والمغنزيوم ذو الصيغة الكيميائية $CaMgSi_2O_6$ و ينتمي إلى مجموعة البيروكسين. يوجد هذا المركب بشكل عام في شكل بلورات موشورية ذات مقطع مستطيل مربع أو ثماني الأضلاع و أيضاً على شكل تجمع حبيبات أو ألياف حادة، يمكن إيجاده في العديد من الصخور المتحولة التلامسية مثل الأحجار الجيرية السيليسية المتحولة والدولوميت، في الصخور النارية فانقة الصغر مثل الكمبرلايت، يوجد الديوبسايد أيضاً في الصخور القاعدية و فوق القاعدية مثل الحمم البركانية والحمم البازلتية. اعتبر الديوبسايد نوعاً من الجواهر منذ العصور القديمة، اشتق اسمه من الكلمات اليونانية "di" (وتعني ثنائي) و "opsis" (وتعني المظهر) أي ثنائي المظهر ويعود ذلك غالباً إلى تعدد ألوانه ومظاهره.

وتوجد عدة أنواع من الديوبسايد منها: **النجمة السوداء** التي يتم استخراجها من الهند و **ديوبسايد الكروم** الذي يتم تعدينه بشكل شائع في منطقة ياقوتيا في روسيا، و **الفيولان** وهو ديوبسايد غني بالمغنيز يتراوح لونه من البنفسجي إلى البنفسجي المزرق، يستخرج بشكل رئيسي من إيطاليا (الشكل I-5).

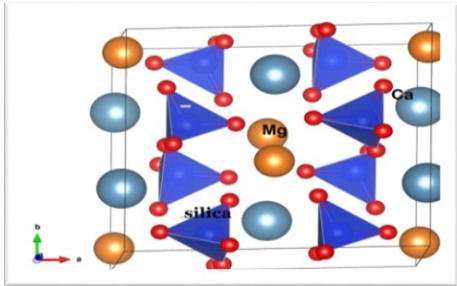
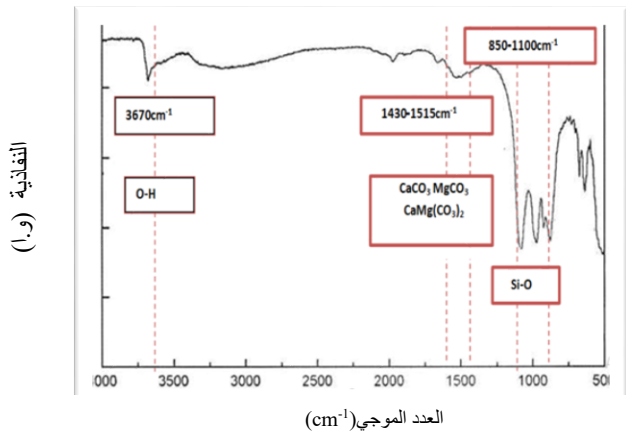


الشكل I-5: يمثل صور لبعض أنواع الديوبسايد [19].

2.I. خصائص الديوبسايد:

يمكن تلخيص أهم الخصائص الفيزيائية و الكيميائية التي يمتلكها الديوبسايد في الجدول I-1.

الجدول 1-I: يمثل أهم الخصائص الفيزيائية والكيميائية للديويسايد.

المراجع	خزف الديويسايد	
[20]	$M_{(MgO)}=18.51\%$ و $M_{(CaO)}=25.98\%$ و $M_{(SiO_2)}=55.55\%$	النسب الكتلية
[21]	<ul style="list-style-type: none"> نظام بلوري أحادي الميل بثوابت الشبكة التالية: $a = 9.76 \text{ \AA}$ $b = 8.92 \text{ \AA}$ $c = 5.25 \text{ \AA}$ $\beta=105.79^\circ$ 	النظام البلوري
[22]	<ul style="list-style-type: none"> تتميز البنية الهيكلية للديويسايد ككل البيروكسينات بسلاسل متوازية من السيليكات رباعي السطوح الممتدة على المحور C والمرتبطة من خلال قممها بحواف السلاسل المشتركة من MgO_6 و CaO_8 متعدد السطوح (الشكل 6-I). 	
		
	الشكل 6-I: يمثل بنية الديويسايد.	
[23]	$3.2 \text{ (g/cm}^3\text{)}$	الكثافة النظرية
[19]	اللون: الأخضر الفاتح أو الأزرق أو الأبيض أو المصفر أو البني الداكن وهذا حسب نوع الشوائب الموجودة فيه مثل: Fe و Cr و Mn و Zn و Al و Ti و Na و K.	اللون
[21]	$T_f = 1490^\circ\text{C}$ (طور نقي).	درجة الانصهار
[19]	تتراوح من 5.5 إلى 6.5 GPa .	الصلادة المجهرية
[20]		التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه
	الشكل 7-I: يمثل نتائج التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR) لعينة مستخرجة من الطبيعة.	

3.2.I. طرق تحضير مركب الديوبسايد:

الديوبسايد مركب نادر الوجود في الطبيعة، لذلك قام الباحثون باللجوء لتحضيره (بلورته) بتقنيات تجريبية مختلفة (الجدول 2-I) [18]، وهي مماثلة للتقنيات المتبعة لتحضير الخزفيات لكن التحدي المطروح هو تصنيع هذا الخزف الحيوي بمواد أولية أقل كلفة و باستخدام طاقة أقل.

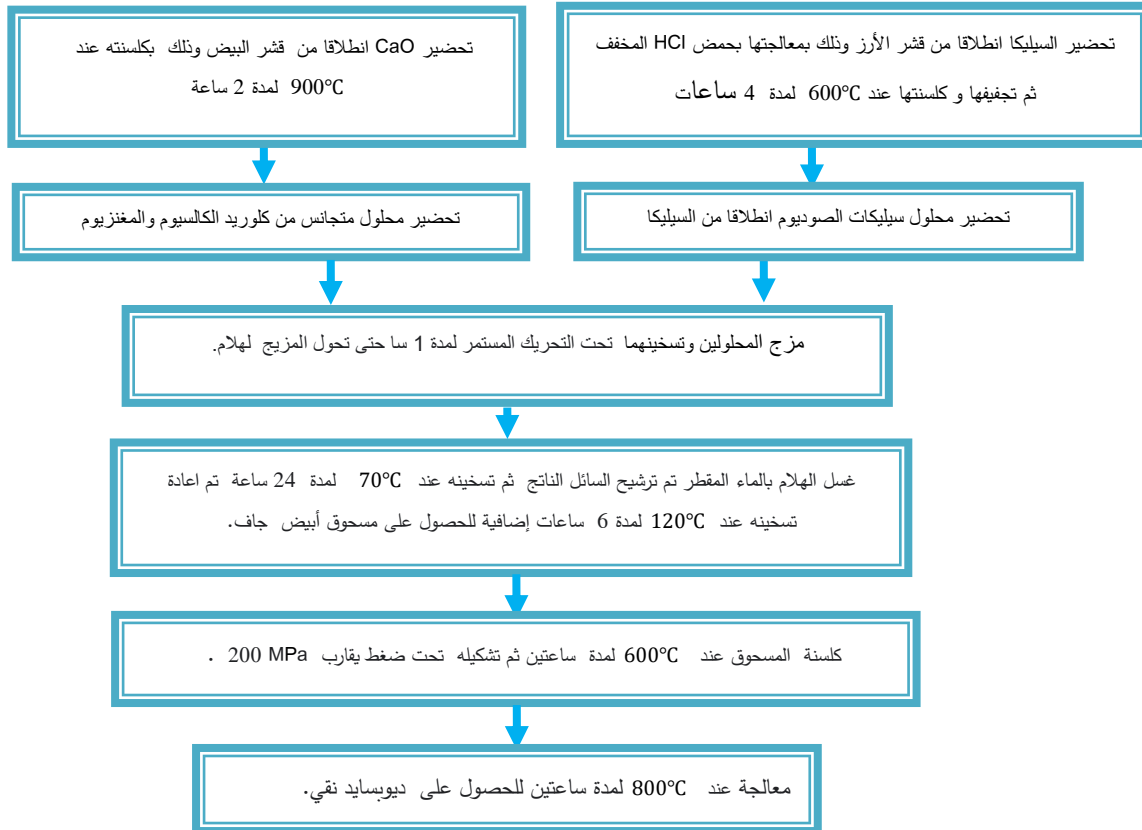
الجدول 2-I: يوضح درجة حرارة تبلور عينات محضرة من الديوبسايد باعتماد طرق تحضير ومواد أولية مختلفة.

المراجع	درجة حرارة التبلور °C	المواد الأولية	طريقة التحضير
[18]	766	رماد الأرز و قشور البيض و $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	هلام- محلول (Sol-Gel)
[24]	822	MgO و SiO_2 و $CaCO_3$	تلييد المواد الصلبة الأولية (Solid-State) (reaction)
[25]	845	$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ و $C_8H_{20}O_4Si$ و $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	طريقة الترسيب (Coprecipitation)
[26]	840	$Ca(OC_2H_5)_2 \cdot 4H_2O$ و $C_8H_{20}O_4Si$ و $Mg(OC_2H_4OC_2H_5)_2 \cdot 4H_2O$	هلام-محلول (Sol-Gel)
[27]	751	$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ و $C_8H_{20}O_4Si$ و $MgCl_2 \cdot 6H_2O$	هلام-محلول (Sol -Gel)
[28]	870	رماد الأرز و قشر البيض و MgO	تلييد المواد الصلبة الأولية (Solid-State) (reaction)

وقد اخترنا أحد الأبحاث الحديثة التي تعرض نتائج ومراحل إحدى طرق تحضير خزف الديوبسايد وهي :

• طريقة محلول - هلام رغوي:

قام الباحث بلاكورثي وزملاؤه [18] بتحضير الديوبسايد اعتمادا على النفايات الطبيعية (رماد قشر الأرز و قشر البيض)، و تعتمد هذه الطريقة على مجموعة مراحل موضحة في المخطط I-2.



المخطط I-2: يمثل خطوات تحضير الديوبسايد النقي انطلاقا من النفايات الطبيعية بطريقة

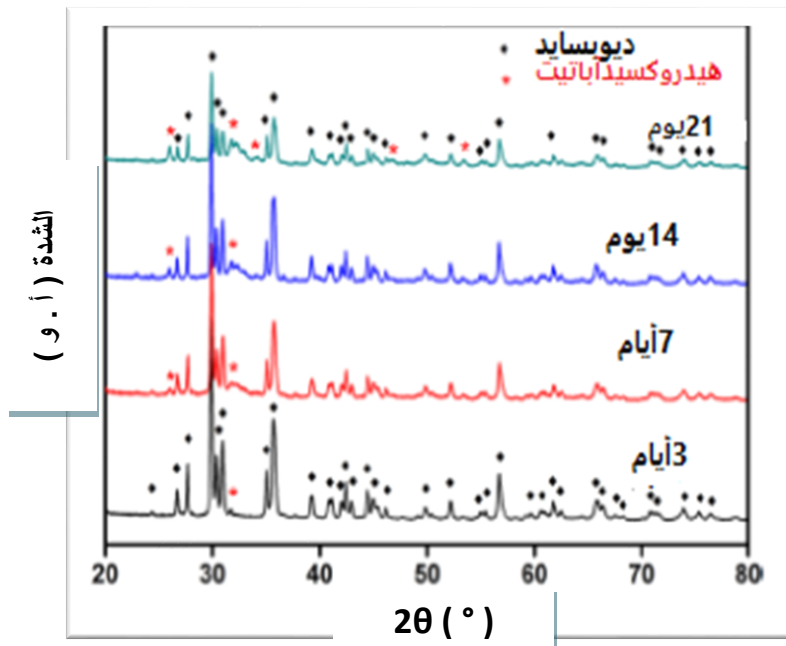
محلول - هلام رغوي من طرف الباحث بلاكورثي وزملاؤه.

العينات المحضرة عرضت للتحليل بواسطة انعراج الأشعة السينية (XRD). أظهرت النتائج أن الخزف المحضر عند درجة حرارة التلييد 800°C له قمم حادة ومكثفة وبلورية عالية تتوافق مع طور الديوبسايد النقي و بالتالي تم التأكد من وجود ديوبسايد أحادي الميل بثوابت بنيوية موضحة في الجدول I-3. أيضا تم فحص تبلور سطح خزف الديوبسايد المغموس في محلول الجسم المقاد (SBF) Simulated Body Fluidة خلال الفترات التالية: 3، 7، 14 و 21 يوما بواسطة تحليل XRD لتقييم ترسب الهيدروكسيد أباتيت (الشكل I-8) وقد بينت النتائج أنه و لمدة 3 أيام لم تظهر تغيرات واضحة في القمم البلورية للديوبسايد. ثم ظهر تناقص طفيف في قمم الديوبسايد بعد 7 أيام من الغمس، كما ظهرت شدة قمم متعلقة بالهيدروكسيد أباتيت بشدة ضعيفة في العينات التي تم غمسها

لمدة 14 يوماً حيث كانت مرحلة الديوبسايد لا تزال سائدة. عندما تم تحليل السطح بعد 21 يوماً من الغمس لوحظ أن ترسب الهيدروكسيد أباتيت وصل إلى ذروته وعليه تشير هذه النتائج إلى أن الديوبسايد المحضر من قشر البيض ورماد الأرز لديه القدرة على تكوين الهيدروكسيد أباتيت في المراحل المبكرة من وقت الغمس (14 يوم).

الجدول I-3: يبين خصائص عينة الديوبسايد المحضرة عند 800°C .

الخصائص	النتائج
الصيغة الكيميائية	$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$
البنية البلورية	أحادية الميل
ثوابت الشبكة البلورية (A°)	$a = 9.7415$ $b = 8.9323$ $c = 5.2504$ $\beta = 106.233^{\circ}$ $\delta = \alpha = 90^{\circ}$
حجم خلية الوحدة ($\text{A}^{\circ 3}$)	438.65

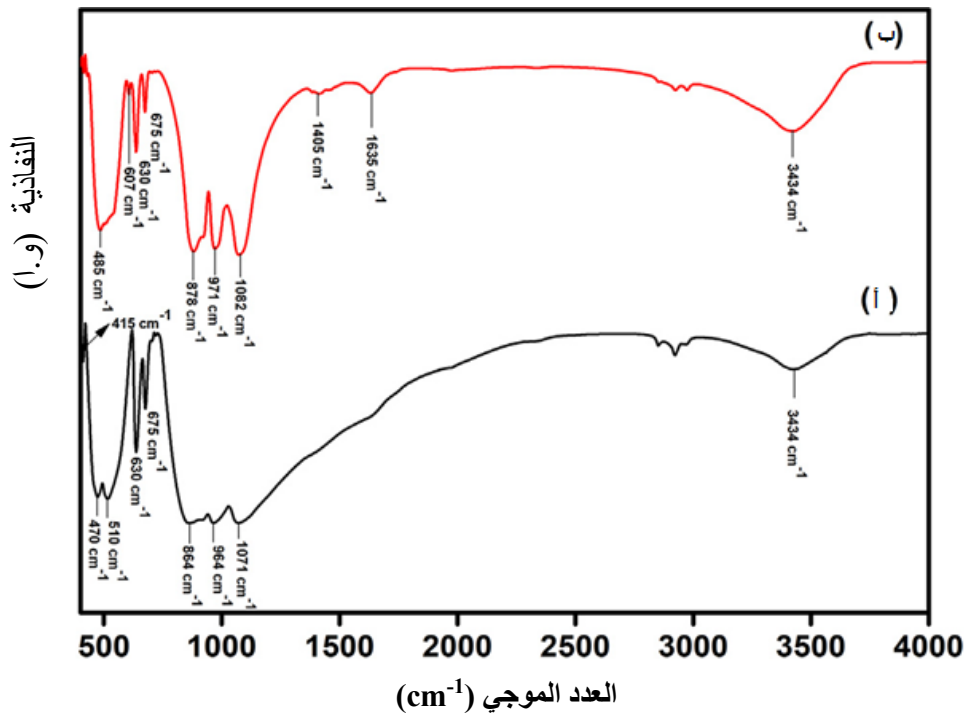


الشكل I-8: يبين نتائج حيود الأشعة السينية لعينة الديوبسايد المحضرة قبل وبعد

غمسها في سائل الجسم المقلد لمدة 3، 7 و 14 يوم.

أيضا تم تعريض العينات المحضرة لمقياس الطيف الضوئي بالأشعة تحت الحمراء (FTIR) لفحص المجموعات الوظيفية الموجودة قبل و بعد غمسها في سائل الجسم المقاد لمدة 14 يوم (الشكل 9-I)، وقد بينت النتائج تطابق مجالات ترددات اهتزاز الروابط بين أطيف العينات وأطيف الديوبسايد النقي و هذا قبل غمسها في محلول SBF (الشكل 9-I (أ)).

أما بعد غمسها في محلول SBF ولمدة 14 يوم (الشكل 9-I (ب)) فقد لوحظ تشكل هيدروكسيد أباتيت مكرين على سطحها، و قد تم الاستدلال على تشكله بتراجع الأنماط الخاصة بمركب الديوبسايد وظهور لقمم الفوسفات المميزة للهيدروكسيد أباتيت، وقد كان ظهور المجموعة المميزة للكربونات عند 1405cm^{-1} مؤشرا على أن الهيدروكسيد أباتيت المتشكل هو هيدروكسيد أباتيت مكرين.



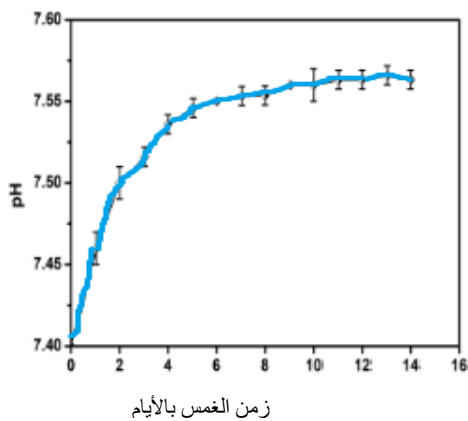
الشكل 9-I: يبين التحليل الطيفي لعينة الديوبسايد المحضرة قبل وبعد غمسها في سائل

الجسم المقاد لمدة 14 يوم

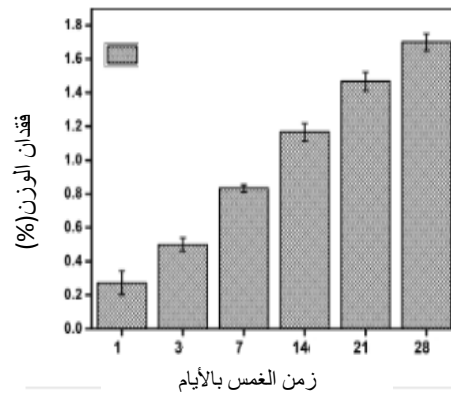
أيضا قام هذا الباحث بدراسة فقدان وزن العينات عند غمسها في محلول SBF (الشكل 10-I)، حيث أظهرت النتائج أن فقدان الوزن يزداد خطياً مع زيادة وقت الغمس، كما لوحظ أن فقدان الوزن الإجمالي كان بنسبة 1.7 % فقط بعد 28 يوماً من الغمس. ويعود انخفاض معدل التحلل لوجود Mg

في بنية البلورة، فوجود روابط Mg-O ذات الطاقة الأعلى في نظام الكريستال ديوبسايد يجعله أكثر استقرارًا ويمنع الأيون من الانطلاق من الشبكة البلورية مما يؤدي إلى تدهوره المنخفض، و قد أظهرت التقارير أن انخفاض معدل التحلل للخزف الحيوي يمكنه من البقاء مدة أطول في سائل الجسم قبل تحلله مما يساعد على تحفيز تشكيل العظم وبالتالي فخرزف الديوبسايد المحضّر بهذه التقنية له خصائص بيولوجية جيدة.

وبغرض معرفة قدرة الديوبسايد على تكوين الأباتيت وقابلية تحلله، قام الباحث بدراسة تغيير درجة حموضة سائل الجسم المقلّد SBF بدلالة زمن الغمس، حيث لوحظ ارتفاع قيمتها من 7.4 إلى 7.56 بعد 9 أيام ثم ثباته في هذه القيمة (الشكل I-10)، ويعود ذلك إلى انطلاق أيونات Ca^{2+} و Mg^{2+} من الديوبسايد إلى سائل الجسم المقلّد SBF مما يجعل أماكن هذه الوظائف الشاغرة تمتلئ بأيونات H^+ التي مصدرها محلول SBF، ويستمر هذا التبادل حتى تشبع سائل الجسم المقلّد مما يؤدي إلى ثبات قيمة الحموضة وقد أظهرت التقارير والأبحاث النظرية أن هذا مؤشر جيّد لإمكانية استعماله لزرع الخلايا العظمية في المخبر، كما أظهرت الدراسات البيولوجية أن الديوبسايد الذي تم تحضيره يحفّز بشكل جيد تشكل الأباتيت في SBF [18].



الشكل I-11: تأثير زمن غمس عينات الديوبسايد على حموضة سائل الجسم المقلّد [18].



الشكل I-10: يبين نسبة فقدان الوزن لعينة الديوبسايد المحضرة خلال غمسها في SBF.

3.2.I. دراسة مرجعية حول التلييد:

من الصعب جدًا إعطاء تعريف كامل و موجز يصف ظاهرة التلييد، ولكن نستطيع اعتبار أنها:

- أ- طريقة تعمل على تطوير نظام مكوّن من حبيبات أو تجمّعات ذات فراغات إلى حالة تكاثف مثالية أي غياب تام للفراغات.
- ب- عملية المعالجة الحرارية للمادة.
- ت- طاقة ضروريّة لإنتاج عيّنات في درجات حرارة مرتفعة، مع تقليص في المساحة على المستوى الخارجي.
- ث- التحام و التصاق ذرات المادة التي هي على شكل مساحيق ببعضها البعض عند درجة حرارة أقل من درجة حرارة الانصهار.

فالتلييد هو طريقة تقليدية في عملية تصنيع المواد الخزفية و أيضا في مجال تقنية المساحيق، حيث تحدث أثناءها تغيّرات على أبعاد و أشكال الفراغات أي تغيّرات هندسيّة في المواد وهذا حسب طبيعة المادة الملبّدة و شروط تلييدها، و تكون عملية التلييد مصحوبة بما يلي:

- نقص في الأبعاد الأوليّة للعيّنة ممّا يؤدي إلى زيادة كتلتها الحجميّة الظاهرية.
- زيّادة في عدد الروابط بين الحبيبات، و كذا شدة التماسك بينها.
- نقص في الطاقة الإجماليّة للمادّة الناتج عن نمو أو كبر الحبيبات.
- تحسين في الخصائص الميكانيكية [2، 29، 30] .



مفصل الثاني

الطرق التجارية والأجهزة المستعملة



الطرق التجريبية والأجهزة المستعملة

نتطرق في هذا الفصل للمواد الأولية المستخدمة في هذا البحث و المتمثلة في الدولوميت وثنائي أكسيد السيليسيوم، و كذلك الطريقة التجريبية المتبعة لتحضير الديوبسايد و غمسه في محلول الجسم المقاد، ثم التعريف بأهم الأجهزة المستخدمة.

1.1.II. المواد الأولية:

لتحضير مركب الديوبسايد انطلاقا من المواد الأولية الصلبة نحتاج لخلط الأكاسيد الأساسية الثلاثة المتمثلة في MgO و CaO (يتم استخلاصهما من حجر الدولوميت) و SiO₂.

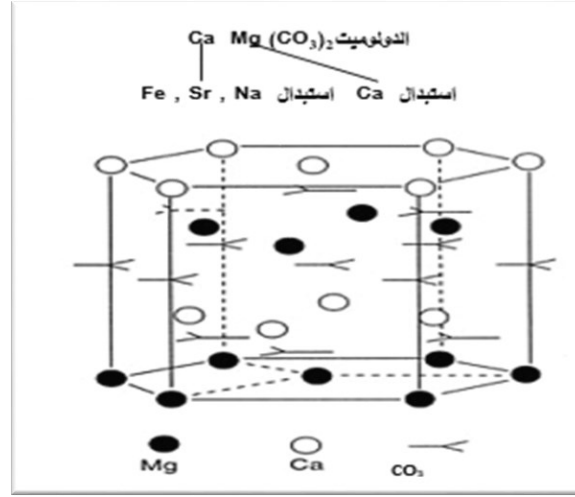
1.1.II.1. الدولوميت:

الدولوميت واحد من أكثر المواد انتشارا في القشرة الأرضية حيث تشكلت رواسبه منذ 500 و 600 مليون سنة، و هو صخر رسوبي لونه أبيض ووجود الشوائب فيه يعطيه ألوانا متعددة، يتكون في بيئات بحرية ضحلة دافئة من الصدف و العظام و الرواسب المرجانية التي تشكل في البداية طين كربونات الكالسيوم (CaCO₃) [31]، تم تعديل الكالسيت إلى دولوميت بواسطة المياه الجوفية الغنية بالمغنيزيوم عبر تغيير كيميائي يعرف باسم dolomitization.

1- خصائص الدولوميت:

- صيغته الكيميائية هي CaMg (CO₃)₂.
- يحتوي كيميائيا على 54.27 % وزنا من CaCO₃ و 45.73 % وزنا من MgCO₃.
- صلابته تتراوح بين 3.5 و 4 GPa.
- كثافته تتراوح بين 2.86 و 2.93 g/cm³.
- له شبكة بلورية ثلاثية متساوية الأحرف أي مؤشر سداسي (الشكل 1.II)، أبعادها كالتالي:

$$a = b = c = 6.02 \text{ \AA} \quad \text{و} \quad \alpha = \beta = \gamma = 47.7^\circ \quad [32].$$



الشكل 1.11: رسم تخطيطي للبنية البلورية للدولوميت.

2- تحضير الدولوما:

اعتمدنا في دراستنا هذه على الدولوميت المستخرج من ولاية باتنة (منطقة مروانة) كمادة انطلاق طبيعية لاستخلاص مركب الدولوما ، حيث أعطى التحليل الكيميائي له النتائج الموضحة في الجدول 1-II ، مع ملاحظة الضياع في الوزن نتيجة التسخين.

الجدول 1-II: يوضح التركيب الكيميائي للدولوميت المستخدم.

الأكسيد	CaO	MgO	SiO ₂	F ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	الفقد في الكتلة
الوزن (%)	30.41	21.86	0.00	0.27	0.07	0.02	46.91

و نتحصّل على مركب الدولوما من خلال كلسنة و هدرتة الدولوميت كالتالي:

أ – كلسنة الدولوميت :

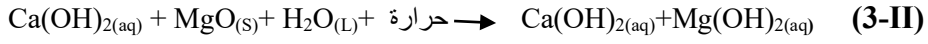
عندما يتم كلسنة الدولوميت تتحلّل الكربونات و تتحوّل إلى ما يسمّى بالدولوما [33]، وحسب الشكل 2.11 فإن الدولوميت يتفكك كلياً عند 900°C وهذا وفق المعادلة 1-II:



ب – هدرتة الدولوما:

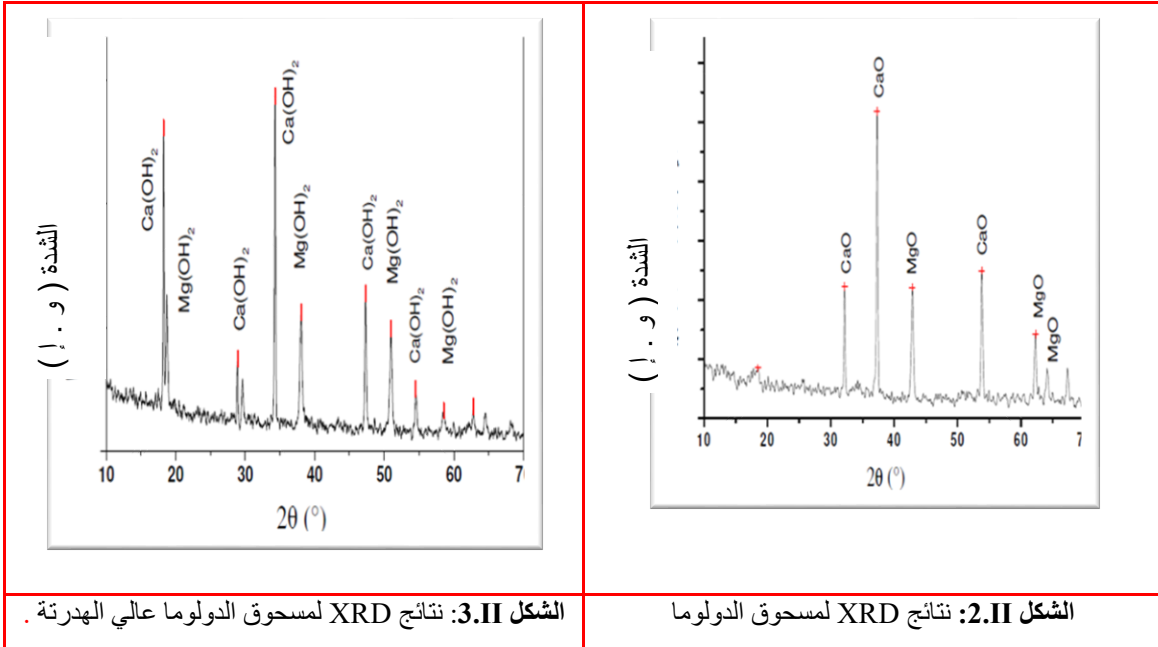
الهدف منها هو تغيير شكل حبيبات الدولوما بهدف تحسين التلييد، و تتم وفق المعادلات التالية:





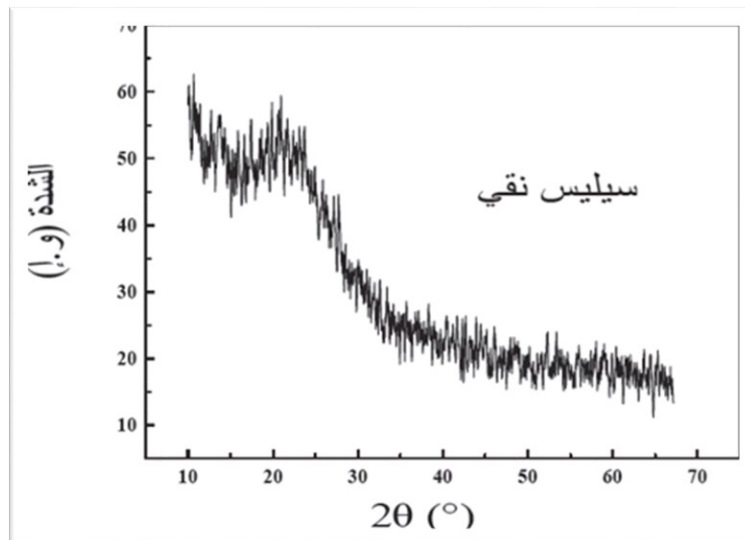
وننتج تحليل الدولوما عالي الهدرته بواسطة انعراج الأشعة السينية مبيّنة في الشكل 3.II.

و في الأخير نقوم بكلسنة الدولوما عالي الهدرته عند 600°C لمدة ساعتين بغرض تحويل الهيدروكسيد إلى أكسيد.



2.1.II. أكسيد السيليسيوم (SiO_2):

استعملنا في هذه الدراسة أكسيد السيليسيوم النقي في الحالة الأ بلّورية كما هو مبين في الشكل 4.II.

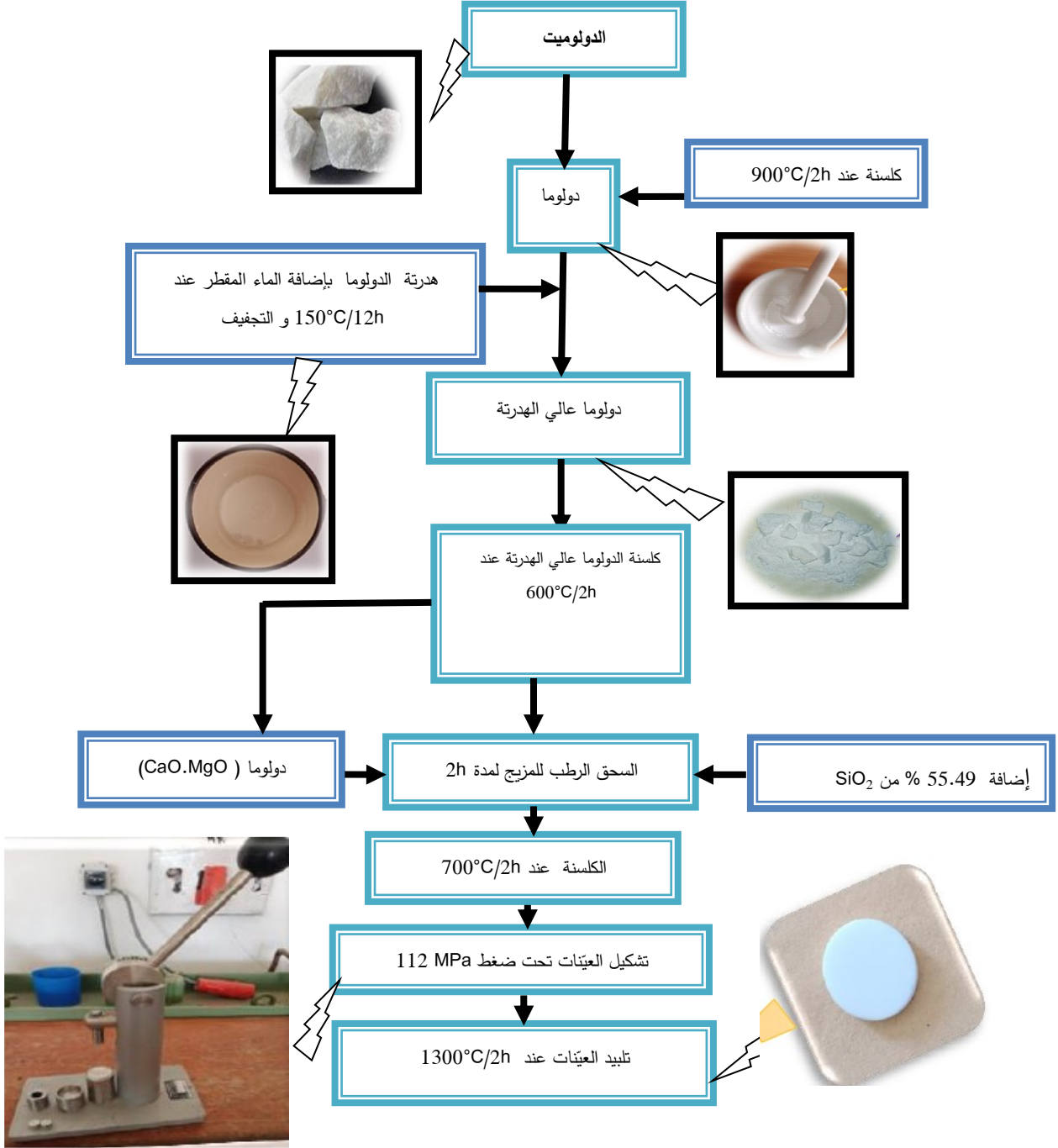


الشكل 4.II: يمثّل طيف XRD للسيليسيوم النقي.

2.II. الطرق التجريبية المتبعة لتحضير الديوبسايد:

1.2.II. تحضير الديوبسايد:

نلخص جميع المراحل المتبعة لتحضير و تشكيل عيّنات من الديوبسايد في المخطّط التالي:



المخطّط 1.II: يمثّل مراحل تحضير الديوبسايد.

2.2.II. دراسة تأثير زمن الغمس في سائل الجسم المقلد على الخصائص البلورية للديوبسايد:

لمعرفة مدى فاعلية و قدرة المادة المحضرة على تشكيل طبقة الأباتيت الشبيهة بالعظم قمنا بدراسة النشاط الحيوي و ذلك من خلال غمس عينات الديوبسايد المحضرة عند 1300°C في محلول SBF المقلد لبلازما الدم لفترات زمنية محددة (2، 7، 14 و 21 يوم).

1- التركيب الكيميائي و طريقة تحضير محلول SBF:

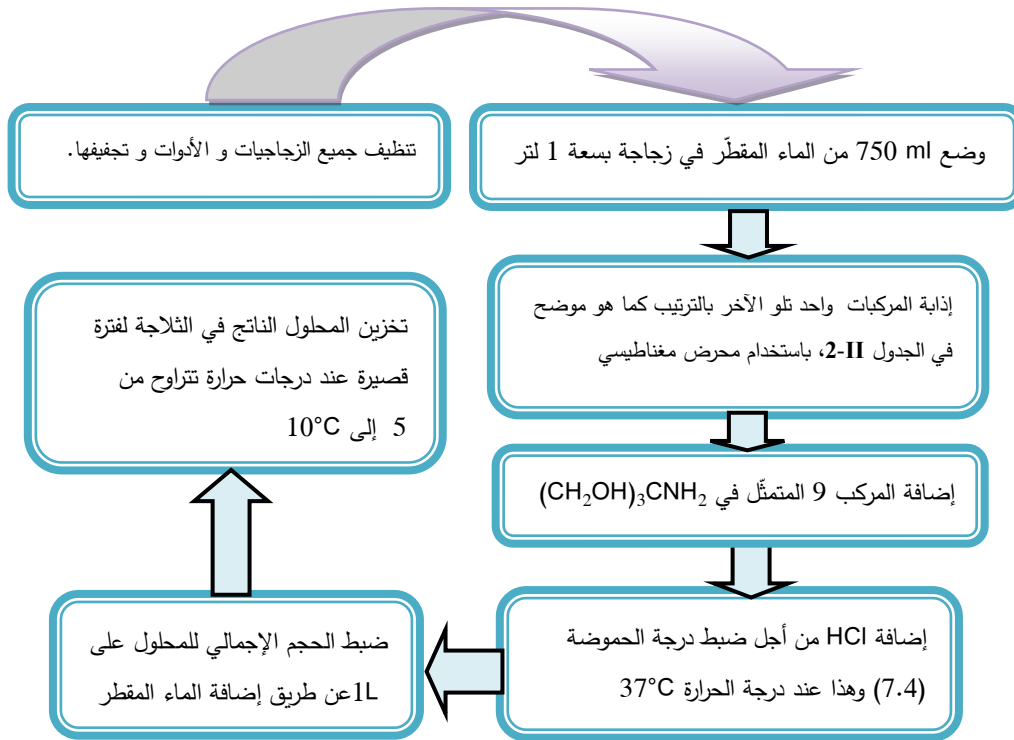
سائل الجسم المقلد (SBF) هو محلول اصطناعي يتم تحضيره مخبرياً بتراكيز أيونية و درجة حموضة قريبة من بلازما الدم البشري (الجدول 2-II) ويتم الاحتفاظ به في ظروف خاصة. و لتحضير سائل الجسم المقلد اتبعنا الطريقة المقترحة من من طرف العالم كوكيبو و زملائه [34] وذلك باستعمال المركبات الموضحة في الجدول 3-II، و أهم مراحلها ملخصة في المخطط 2-II.

الجدول 2-II: يمثل تركيز الأيونات في كل من SBF و بلازما الدم.

تركيز الأيون	محاكاة سوائل الجسم SBF	بلازما الدم
Na^+	142.0	142.0
K^+	5.0	5.0
Mg^{2+}	1.5	1.5
Ca^{2+}	2.5	2.5
Cl^-	148.8	103.0
HCO_3^-	4.2	27.0
HPO_4^{2-}	1.0	1.0
SO_4^{2-}	0.5	0.5

الجدول 3-II: يمثل المركبات المستعملة في تحضير محلول SBF (1 L، pH= 7.40) [34].

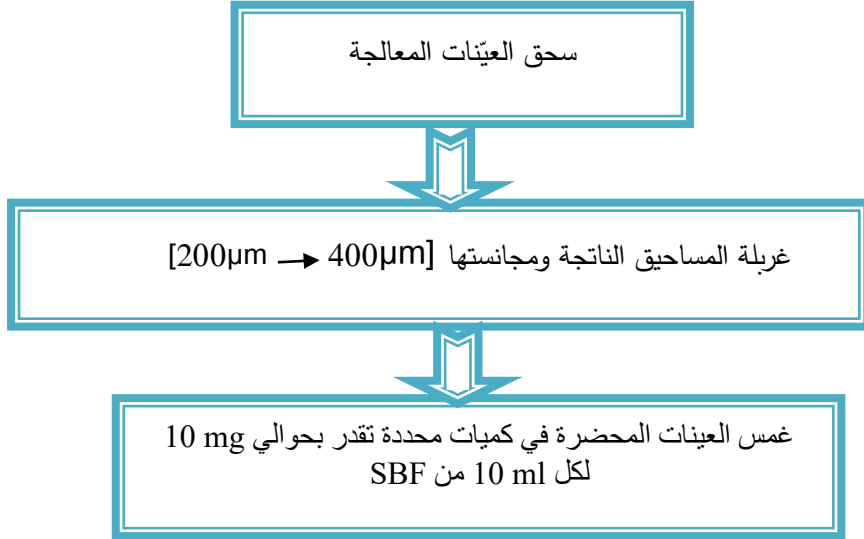
الترتيب	المركب الكيميائي	المقدار
1	NaCl	7.996 g
2	NaHCO ₃	0.350 g
3	KCl	0.224 g
4	K ₂ HPO ₄ ·3H ₂ O	0.228 g
5	MgCl ₂ ·6H ₂ O	0.305 g
6	IN-HCl	35 ml
يتم إضافة حوالي 90 % من كمية (HCl)		
7	CaCl ₂ ·H ₂ O	0.368g
8	Na ₂ SO ₄	0.071 g
9	(CH ₂ OH) ₃ CNH ₂	6.057 g



المخطط 2-II: يمثل مراحل تحضير سائل الجسم المقاد.

2- غمس العينات في SBF:

يتم تحضير العينات على شكل مسحوق للغمس في محلول SBF وفقا للخطوات التالية:



المخطط 3.II: يبيّن مراحل تحضير العينات للغمس في SBF .

3.II. أهم الأجهزة المستعملة:

استعملنا طرق التحليل الفيزيائية المعتمدة على أجهزة القياس والتحليل التالية:

1.3.II. جهاز حيود الأشعة السينية:

طرق التحليل باستعمال الأشعة السينية من أهم الطرق المستعملة في تحليل المواد وهي كثيرة نذكر منها طريقة المسحوق التي تتركز على قذف العينات بحزمة من الأشعة السينية أحادية اللون، حيث يتم فيها تسجيل طيف الانعراج بواسطة عدّاد خاص موصول بجهاز يرسم مخططاً شدة الانعراج بدلالة زوايا براغ 2θ . هذه التقنية تسمح بتأشير خطوط الانعراج من خلال معرفة قيمة الشدة I و المسافة بين المستويات البلورية d_{hkl} التي تعطى من خلال قانون براغ:

$$2dhkl \sin(\theta) = n\lambda \quad (1-II)$$

حيث: n تمثل رتبة الانعراج

λ : طول موجة الأشعة السينية.

كما يمكن تحديد حجم الحبيبات (grain size) للعينات من خلال علاقة Scherrer:

$$D = k \lambda / \beta \cos \theta \quad (2-II)$$

β : عرض القمة عند منتصف خط الانعراج

(FWHM) Half- full width half maximum of the diffraction band

حيث تحصلنا على عرض القمة عند منتصف الانعراج من البطاقات التجريبية للعينات.

جهاز حيود الأشعة المستعمل هو من نوع D8-Advanced من إنتاج شركة Beuker-Siemant (الشكل 5.II).



الشكل 5.II: يمثل جهاز حيود الأشعة السينية.

ملاحظة :

تم التعرف على العناصر والأطوار المتشكلة في بحثنا بواسطة برنامج (HighScore Plus) الخاص بحيود الأشعة السينية.

2.3.II. الفرن الكهربائي:

تتم عملية الكلسنة للعينات باستخدام فرن كهربائي من Firman Feredi (الشكل 6.II) ذو درجة حرارة قصوى تصل إلى حوالي 1100°C مزود بإمكانية البرمجة لسرعة التسخين ودرجة الحرارة وزمن المعالجة.

في عملية التليد تم استعمال فرن NABERTHERM من نوع KANTHALAPM ذو درجة حرارة قصوى تصل إلى حوالي 1400°C .



الشكل 6.ii: يمثل الفرن المستعمل.

3.3.ii. الميزان:

يستعمل ميزان من نوع SHIMADZU AUW220D وذي دقة قياس $d = 0.1 \text{ mg} / 0.01 \text{ mg}$ (الشكل 7.ii).



الشكل 7.ii: يمثل الميزان

4.3.ii. الغربال:

غالبًا ما يستخدم الغربال لتصفية الغازات والسوائل، حيث تقوم المسام بمجانسة الناتج .

5.3.ii. الحاضنة الكهربائية:

فرن الحاضنة الكهربائية المستعملة هو جهاز مبرمج على درجة حرارة 37°C باهتزاز دوراني يقدر بـ 50 دورة/دقيقة.

6.3.II. جهاز السحق:

اعتمدنا على السحق اليدوي باستعمال الهاون (الشكل 8.II).



الشكل 8.II: يمثل الهاون المستعمل في السحق اليدوي.

7.3.II. الضاغطة الميكانيكية:

تم استعمال ضاغطة من نوع Specac (الشكل 9.II).



الشكل 9.II: يمثل الضاغطة الميكانيكية.

8.3.II. المدفأة المزودة بالحركة المغناطيسية:

بغرض مزج ومجانسة المحاليل و المركبات الكيميائية المختلفة عند درجة حرارة محدّدة نستعمل

المدفأة المزوّدة بالحركة المغناطيسية (الشكل 10.II).



الشكل 10.11: يمثل المدفأة المزودة بالحركة المغناطيسية.

9.3.11. جهاز قياس تركيز الأيونات Inductively coupled plasma mass spectrometry:

استعملنا جهاز لقياس تراكيز أيونات سائل الجسم المقلّد (الشكل 11.11).



الشكل 11.11: يمثل جهاز قياس تركيز الأيونات.

11.10.3. جهاز قياس درجة الحموضة:

استعمل جهاز قياس درجة الحموضة من أجل قياس درجة حموضة المحاليل (الشكل 12.11).



الشكل 12.11: يمثل جهاز قياس درجة الحموضة.



الفصل الثالث

النتائج التجريبية و مناقشتها



النتائج التجريبية و مناقشتها

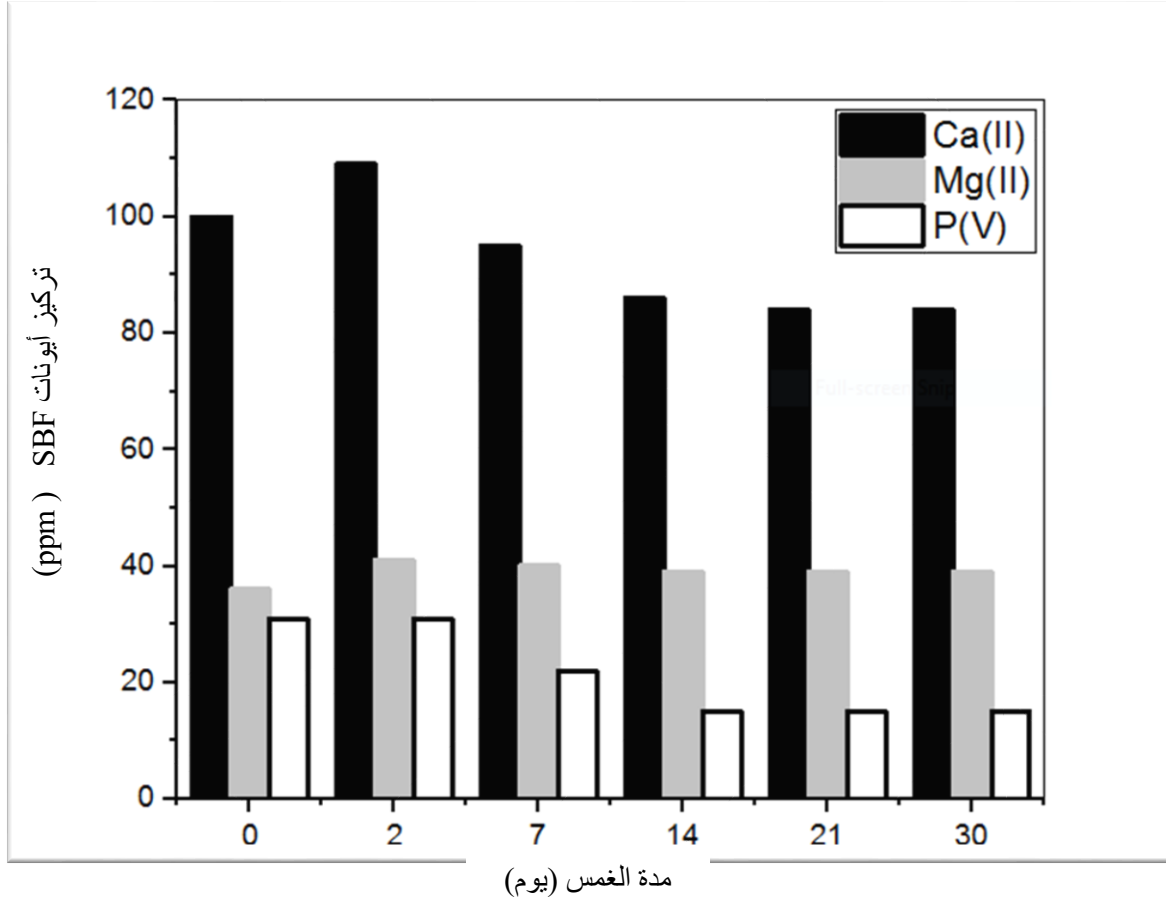
يشتمل هذا الفصل على النتائج التجريبية المتحصل عليها مع مناقشتها بالاستناد إلى الدراسة المرجعية. فبعد تحضيرنا للعيّنة عند درجة حرارة 1300°C لمدة ساعتين ثم سحقها و مجانسيتها في المجال $[200 - 400 \mu\text{m}]$ ، قمنا بغمس المساحيق المحضرة في كميات محددة (10 mg لكل 10 ml من سائل الجسم المقلد SBF) لفترات زمنية تصل إلى 30 يوماً و هذا عند درجة حرارة 37°C وفي وسط مزود باهتزاز بسيط، و ذلك بهدف دراسة تأثير زمن الغمس على الخصائص البلورية للعيّنة (تغير تركيز أيونات سائل الجسم المقلد، درجة حموضته وتتبع تغير التركيب البلوري).

III. 1. دراسة تغير تركيز أيونات سائل الجسم المقلد:

من أجل المتابعة الزمنية لمدى تغير التركيب البلوري للعيّنة المحضرة عند غمسها في سائل الجسم المقلد و التأكد من الانحلال الجزئي لها وتنوي طبقة الأباتيت على سطحها، قمنا بقياس تركيز أيونات سائل الجسم المقلد قبل وبعد عملية الغمس خلال فترات زمنية متباينة (2، 7، 14 و 21 يوم) وقد تحصلنا على النتائج المبينة في الجدول III.1 و الممثلة في الشكل III.2.

الجدول III.1: تغير تركيز أيونات الكالسيوم و المغنزيوم و الفوسفات بدلالة زمن الغمس في SBF.

30	21	14	07	02	00	مدة الغمس (يوم)
84	84	86	95	109	100	تركيز أيونات الكالسيوم Ca^{2+} (ppm)
39	39	39	40	41	36	تركيز أيونات المغنزيوم Mg^{2+} (ppm)
15	15	15	22	31	31	تركيز أيونات الفوسفات PO_4^{3-} (ppm)



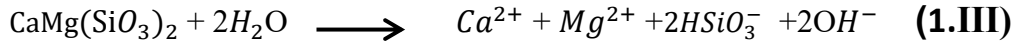
الشكل III.1: يمثل تغير تركيز أيونات الكالسيوم والمغنسيوم والفوسفات بدلالة زمن الغمس في سائل الجسم المقلد SBF.

لاحظنا عموماً من خلال النتائج الموضحة في المخطط أعلاه، أنّ هناك تزايد في قيم التركيز الأيوني لكل من أيونات Ca^{2+} و Mg^{2+} خلال اليومين الأولين من غمس العينات، يلي هذه الفترة مباشرة بداية لتناقص تركيز أيونات الفوسفات. وهذا ما يجعلنا نفترض أنّها مرحلة تنوّي طبقة الأباتيت التي تتم باستهلاك أيونات الفوسفات و تبدأ بعد انتهاء عملية الانحلال الجزئي للعينة التي تتم بتحرير كل من أيونات Ca^{2+} و Mg^{2+} في محلول SBF. وبالملاحظة الدقيقة لنتائج القياس يمكننا تقسيم مراحل تفاعل العينة مع سائل الجسم المقلد لأربع مراحل رئيسية:

• مرحلة الانحلال [0 - 2 يوم]:

وهي المرحلة الأولى من التفاعل في سائل الجسم المقلد والتي استغرقت يومين، والتي لاحظنا خلالها ارتفاع كل من تركيز أيونات Ca^{2+} و Mg^{2+} وذلك من 100 إلى 109 ppm و من 36 إلى 41 ppm على التوالي. وهذا مؤشر على أنّ هذه المرحلة هي مرحلة انحلال العينة التي يتم

خلالها تحرير هذه الأيونات وتعويضها بشوارد هيدرونيوم سائل الجسم المقلد وهذا وفق المعادلة 1.III [11]:



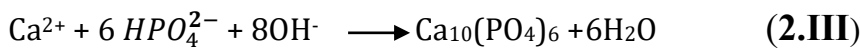
أيضا من خلال متابعتنا أيونات Ca^{2+} النافذة لسائل الجسم المقلد خلال التفاعل (9 ppm)، لاحظنا أن معدل انحلال العينة المحضرة كان منخفضا مقارنة بالدراسة التي قام بها الباحث نيوركي وزملاؤه (90 ppm) [35]. ويمكن إرجاع اختلاف معدّل الانحلال إلى زيادة مقاومة التآكل للعينة المحضرة الذي يمنحها حياة أطول داخل الجسم، ممّا يعطي مجالا زمنيا مناسباً لتحفيز وتشكل العظم [18].

إضافة لذلك لاحظنا أن معدل تركيز أيونات الكالسيوم خلال التفاعل كان محصورا بين 84 و 100 ppm و هو ينتمي للمجال [80 - 200 ppm] الذي أفادت التقارير أنه مناسب لتكاثر وتمايز الخلايا العظمية و أقل بكثير من القيمة الحرجة التي لوحظ عندها حدوث التسمم الخلوي والتي تقدر بـ 400 ppm [36، 37].

أيضا وجدنا أنّ معدل تركيز أيونات المغنزيوم خلال هذا التفاعل كان محصورا بين 36 و 41 ppm، ويعدّ هذا المعدل أقل بكثير من التركيز المسمّم للخلية و الذي تم تقديره بـ 486 ppm [38].

• مرحلة الترسيب [2 - 14 يوم]:

لاحظنا خلال هذه المرحلة من التفاعل و الممتدة من يومين إلى 14 يوم تناقص تركيز كل من أيونات الكالسيوم والفوسفات بصفة ملحوظة من 109 إلى 86 ppm ومن 31 إلى 15 ppm على التوالي، كما لاحظنا الثبات النسبي لتركيز أيونات المغنزيوم، ممّا يشير إلى أن هذه المرحلة من الغمس تمثل مرحلة تبلور طبقة الأباتيت على سطح أيونات السيليكات للديوبسايد. وتجدر الإشارة إلى إمكانية ظهور عدة صيغ للأباتيت وهذا يتعلق بنسبة أيونات الكالسيوم والفوسفور المتفاعلة حيث: $\text{Ca/P} = 1.667$ ، فإن الناتج هو الهيدروكسيد أباتيت الستيكوميترى، وهذا وفق المعادلة 2.III.



أما إذا كانت $\text{Ca/P} < 1.667$ فإن الناتج هو الهيدروكسيد أباتيت غير الستيكوميترى، وباعتبار أن الترسيب يتم في محلول SBF الذي يحتوي على أيونات الكربونات فإنه يتم

جذب أيونات الكربونات وهذا يؤدي لظهور أحد أنواع مركب كربونات الهيدروكسيد أباتيت وهذا وفق المعادلة 3.III:



حيث: $0 < X < 1$.

و قد أثبتت التجارب المخبرية والحيوية تميز هذا النوع من الأباتيت بالنسبة للخصائص الحيوية حيث يظهر توافقا حيويا جيدا، فيحفز تمايز الخلايا الجذعية و صنع ألياف الكولاجين و بالتالي نشاطا حيويا عاليا [39].

• مرحلة النمو [14- 21 يوم]:

خلال هذه المرحلة لاحظنا الثبات النسبي لتركيز أيونات الكالسيوم و الثبات التام في تركيز أيونات الفوسفات مع استمرار ثبات تركيز أيونات المغنزيوم، وهذا يجعلنا نقترح أن هذه الفترة تمثل فترة نمو طبقة الأباتيت.

• مرحلة اكتمال النمو [21 - 30 يوم]:

لاحظنا الثبات التام في تراكيز كل من أيونات الكالسيوم والمغنزيوم والفوسفات خلال هذه المرحلة، وهذا يشير إلى أن هذه المرحلة هي مرحلة اكتمال نمو طبقة الأباتيت.

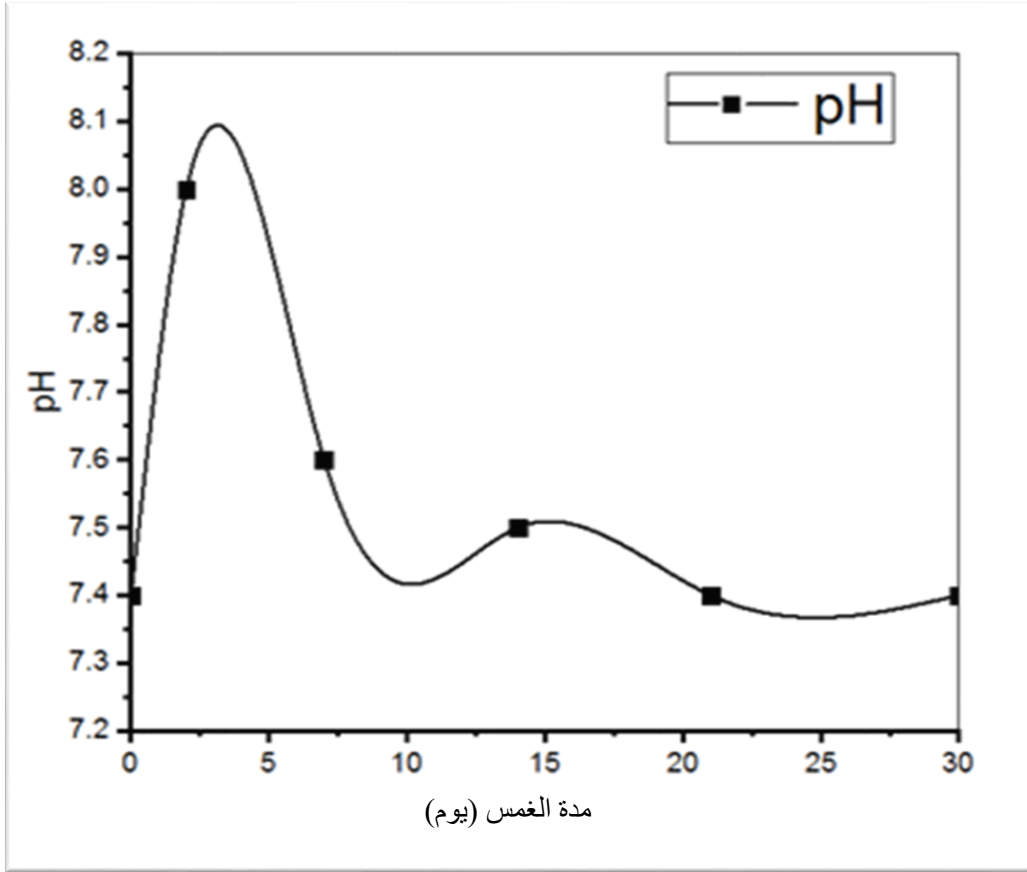
ونخلص إلى أن عينات الديوبسايد المحضرة لها قابلية للانحلال وتشكيل الأباتيت من خلال تفاعلها مع سائل الجسم المقلد.

2.III. دراسة تأثير زمن الغمس في درجة حموضة سائل الجسم المقلد SBF:

بغرض الوقوف أكثر على مراحل تفاعل العينات المحضرة مع سائل الجسم المقلد، قمنا بقياس درجة حموضة هذا الأخير عند درجة الحرارة 37°C ، ونتائج هذا القياس موضحة في الجدول 2.III و ممثلة في الشكل 2.III.

الجدول 2.III: تأثير زمن غمس العينات المحضرة على درجة حموضة SBF.

مدة الغمس (يوم)	0	2	7	14	21	30
pH	7.4	8	7.6	7.5	7.4	7.4



الشكل 2.III: يوضح تأثير زمن غمس العينات المحضرة على درجة حموضة SBF.

من خلال متابعتنا لتغير درجة حموضة سائل الجسم المقلد، لاحظنا التوافق المبدئي مع تغير التركيز الأيوني، حيث ارتفعت درجة حموضة سائل SBF بعد يومين من الغمس ثم تناقصت تدريجياً لتعود إلى قيمتها الابتدائية بعد 21 يوم، أين حافظت على هذه القيمة حتى نهاية التفاعل، وعليه افترضنا وجود ثلاث مراحل لتغير درجة الحموضة بدلالة زمن الغمس:

• المرحلة الأولى [0 - 2 يوم]:

استغرقت هذه المرحلة يومين، لاحظنا خلالها ارتفاع درجة حموضة SBF وذلك من 7.4 إلى 8. ويمكن إرجاع ذلك إلى تبادل أيونات Ca^{2+} و Mg^{2+} للديوبسايد مع أيونات H^+ لمحلول SBF وفق المعادلة 1.III، وهذا ما يدعم أن هذه المرحلة هي مرحلة انحلال العينة [18].

- المرحلة الثانية [2 - 21 يوم]:

لاحظنا خلال هذه المرحلة تناقص درجة الحموضة وهذا راجع لاستهلاك أيونات OH^- محلول SBF نتيجة تشكيل ونمو طبقة الأباتيت، وهذا وفق المعادلة 2.II.

- المرحلة الثالثة [21 - 30 يوم]:

لاحظنا خلال هذه المرحلة من الغمس ثبات درجة حموضة سائل الجسم المقلد، والذي يمكن إرجاعه لتوقف عملية التبادل الأيوني عبر طبقة الأباتيت الجديدة.

3.III. دراسة تغير البنية البلورية بدلالة زمن الغمس في SBF (التحليل باستعمال انعراج الأشعة السينية):

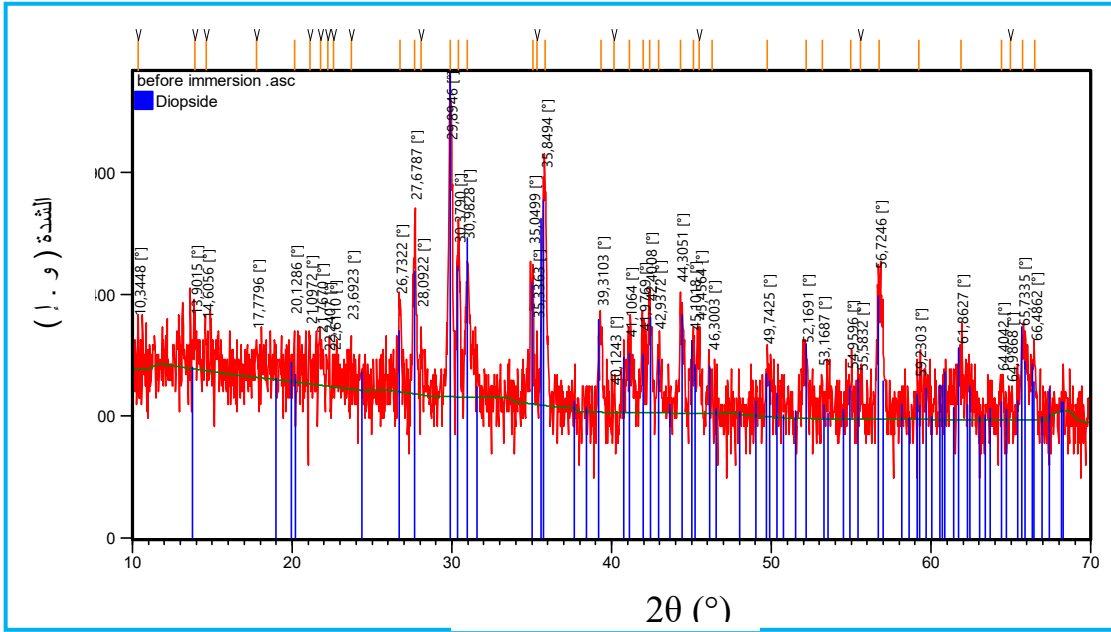
بهدف التحقق من تغير البنية البلورية للعينات المحضرة نتيجة غمسها في سائل الجسم المقلد، وكذا تتبع آلية نمو طبقة الأباتيت وتركيبها الكيميائي على سطح حبيباتها وأيضاً تحديد حجمها الحبيبي، قمنا بتعريض مساحيق العينات قبل وبعد الغمس لانعراج الأشعة السينية XRD، ومن ثم حاولنا تحليل النتائج المحصّل عليها اعتماداً على برنامج X'Pert High Score Plus المدعم بثلاث قواعد بيانات عالمية حديثة من بيانات حيود الأشعة السينية الذي مكّننا من رسم منحنيات طيف XRD والحصول على بطاقات تجريبية خاصة بالعينة ومن ثم تحديد بطاقة البيانات JCPDS التي تتوافق معها.

1.3.III. دراسة تغير البنية البلورية بدلالة زمن الغمس في SBF:

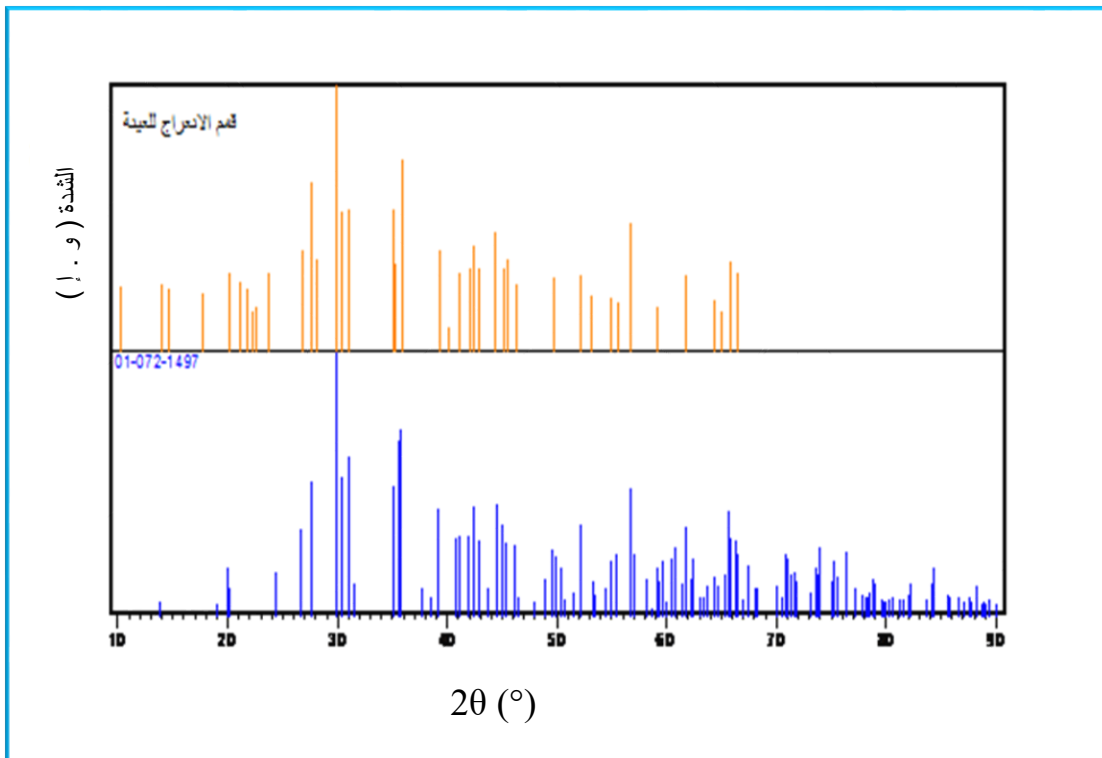
- قبل الغمس في محلول SBF:

من خلال ملاحظتنا لطيف XRD لعينة الديوبسايد المحضرة المبين في الشكل 3.III وكذا قوائم خطوط الانعراج الخاصة بها (من البطاقة التجريبية)، لاحظنا وجود معظم القمم الحادة التابعة لمركب الديوبسايد المعرف ببطاقة بيانات JCPDS (01-072-1497)، وأهمها قمم الانعراج عند الزوايا $2\theta = 29.89^\circ$ ، $2\theta = 35.84^\circ$ ، $2\theta = 27.67^\circ$ ، $2\theta = 30.89^\circ$ و $2\theta = 30.37^\circ$ وهذا ما يوضّحه

الشكل 4.III.



الشكل III.3: يوضح نتائج التحليل بواسطة انعراج الأشعة السينية لعينة الديوبسايد قبل الغمس.



الشكل III.4: يوضح التوافق بين مواضع قم الانعراج للعينة المحضرة وقم بطاقة بيانات JCPDS (01-072-1497).

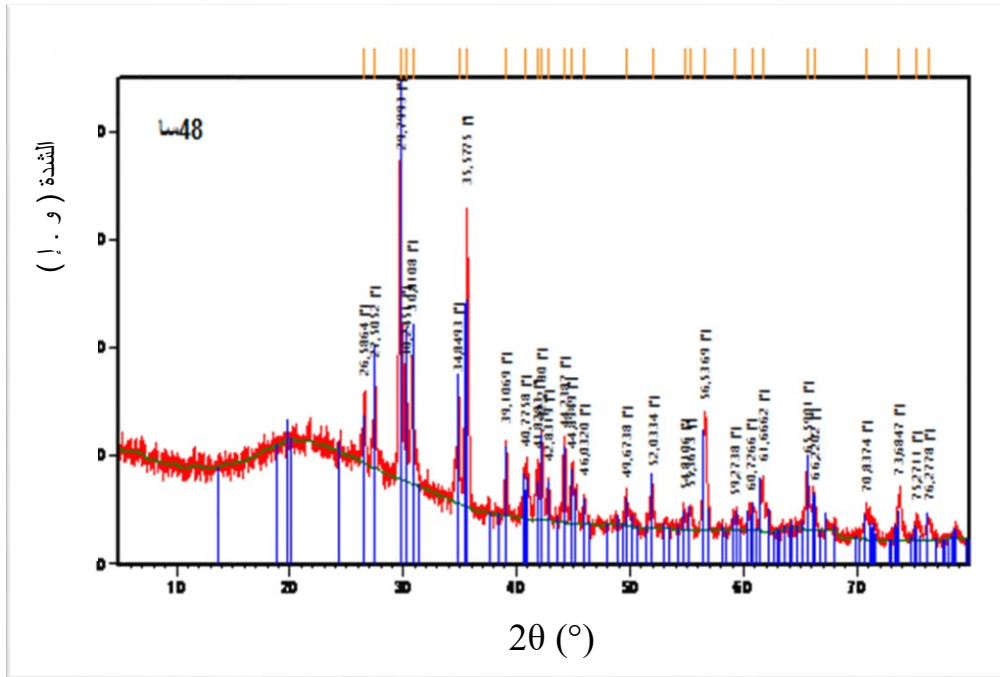
بعد الغمس في محلول SBF:

بناء على ملاحظتنا للبطاقات التجريبية للعينات خلال مختلف فترات الغمس قمنا بتحديد المراحل التالية:

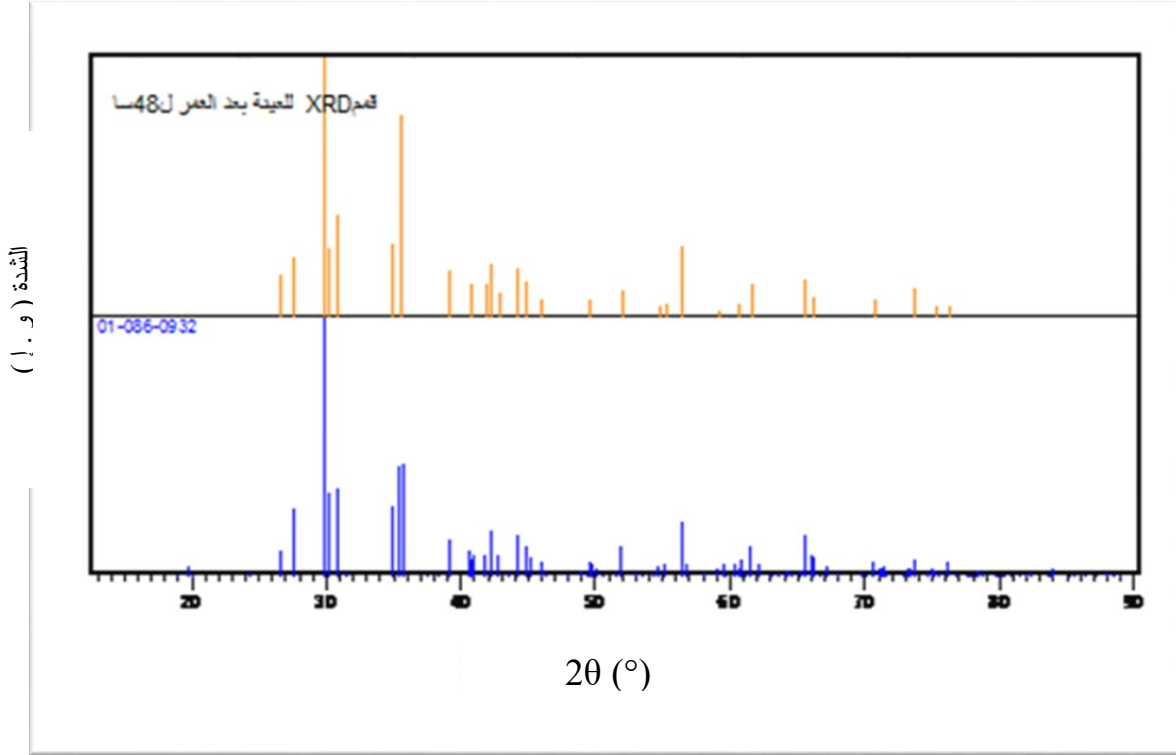
❖ المرحلة الأولى من الغمس [0 - 2 يوم]:

من خلال ملاحظتنا لقائمة قمم انعراج الأشعة السينية XRD للعينات المغموسة لمدة يومين (من البطاقة التجريبية)، سجلنا تراجعاً في شدة وارتفاع خطوط XRD المميزة لمركب الديوبسايد المعرف ببطاقة البيانات (01-072-1497) واطمئنان البعض الآخر منها. أيضاً توصلنا عند معالجتنا للبيانات التجريبية لهذه المرحلة بواسطة البرنامج أنّ جميع خطوط الانعراج تتوافق مع بيانات مركب الديوبسايد المعرف بالبطاقة المرجعية (01-086-0932) وهذا ما يوضحه الشكل 6.III، حيث لم يتم ظهور أي خطوط دخيلة عنه، وعليه يمكننا الجزم أنّ هذه المرحلة هي مرحلة انحلال فقط.

زيادة على ذلك من خلال الشكل 5.III لاحظنا ظهور الطور اللأ بلوري (خاصية الهضبة)، والذي يمكن إرجاعه إلى ظهور الفجوات بالعينات نتيجة الانحلال.



الشكل 5.III: يوضح نتائج التحليل بواسطة انعراج الأشعة السينية للعينات بعد الغمس لمدة يومين.

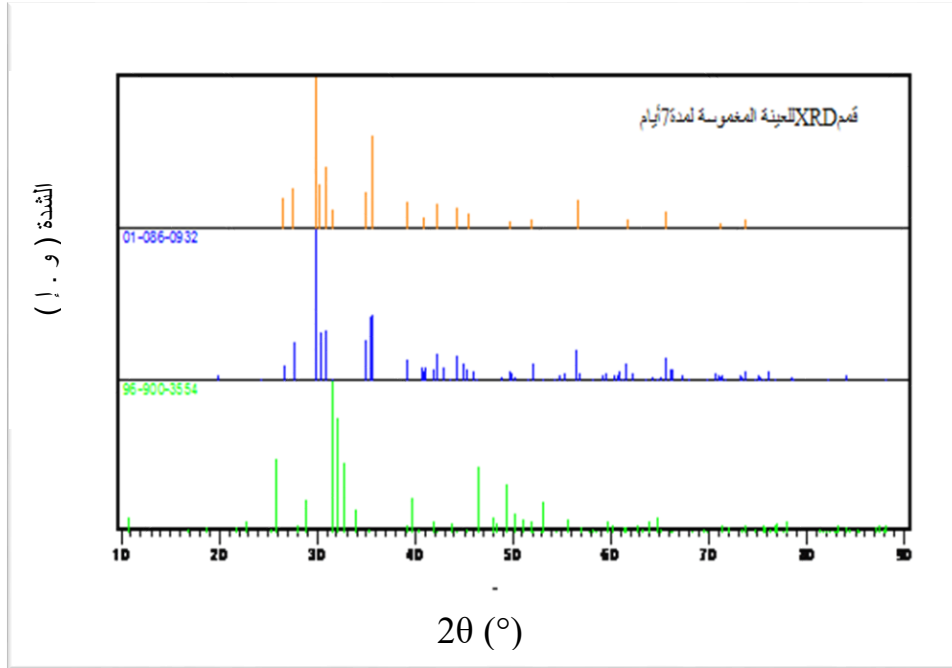


الشكل 6.III: يوضح التوافق بين مواضع قمم الانعراج للعينة المغموسة لمدة يومين وقمم بطاقة بيانات JCPDS (01-086-0932) .

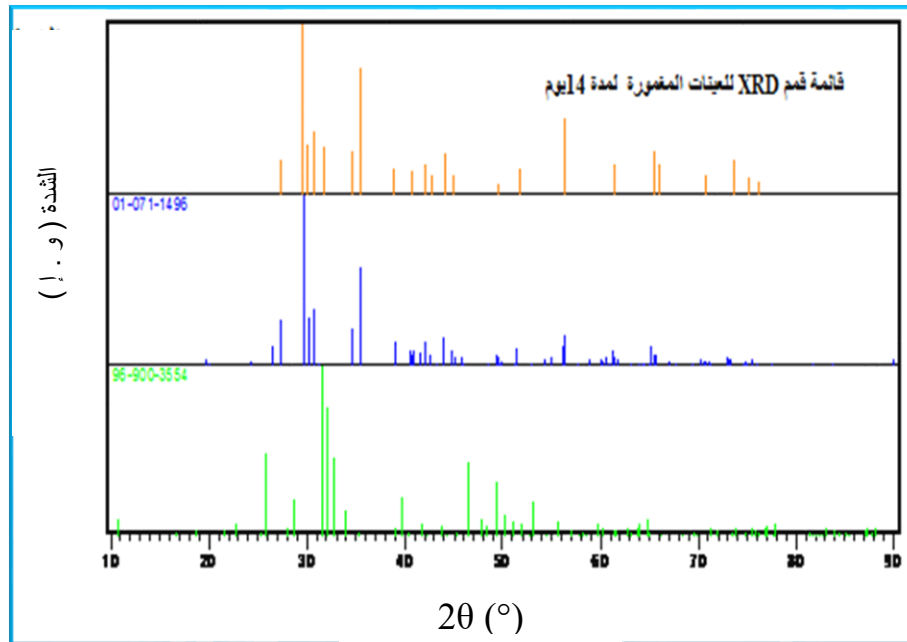
❖ المرحلة الثانية [2 - 14 يوم]:

- لاحظنا خلال هذه الفترة التباطؤ في تراجع القمم المميّزة لمركب الديوبسايد واضمحلال البعض منها بزيادة زمن الغمس، إضافة لظهور قمم مميّزة لمركّب كربونات الهيدروكسيد أباتيت التي تتوافق مع الصيغة الكيميائية $Ca_{10.00}P_{6.00}O_{26.14}H_{2.60}C_{0.02}$ عند 7 أيام ثم تطورها عند 14 يوم. حيث توافقت القمم المميزة لمركب الديوبسايد خلال الفترات 7 و 14 يوم مع البطاقات المرجعية (01-086-0932) و (01-071-1496) على التوالي وهذا ما بيّنه الشكلين 7.III (أ) و 8.III (أ).
- أما القمم المميزة لكربونات الأباتيت عند 7 و 14 يوم فقد توافقت مع البطاقة المرجعية (96-900-3554) (الشكلين 7.III (أ) و 8.III (أ)) إضافة لذلك ومن خلال منحنيات XRD للفترات 7 و 14 يوم التي بيّنها الشكلين 7.III (ب) و 8.III (ب) على التوالي لاحظنا استمرارية ظهور الطور اللأ بلوري، و الذي يمكن إرجاعه لترسب الأيونات التي تساهم في تشكيل ونمو طبقة الأباتيت على سطح العينة.

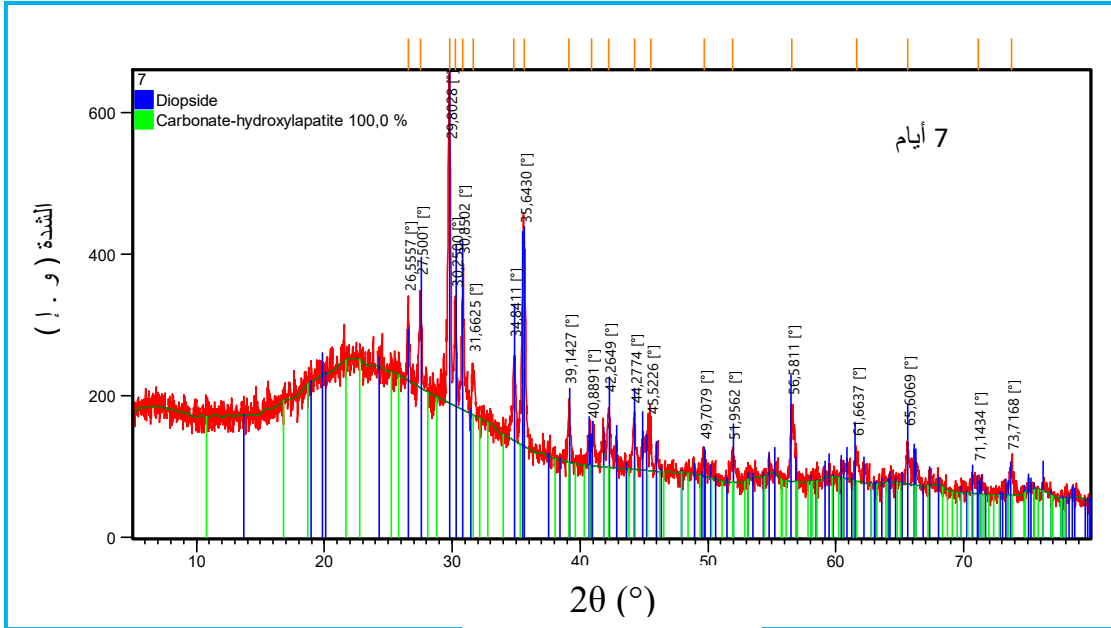
وعليه يمكن الجزم أن هذه المرحلة تمثل مرحلة ترسيب وبداية نمو لطبقة الأباتيت على سطح عينات الديوبسايد المحضرة.



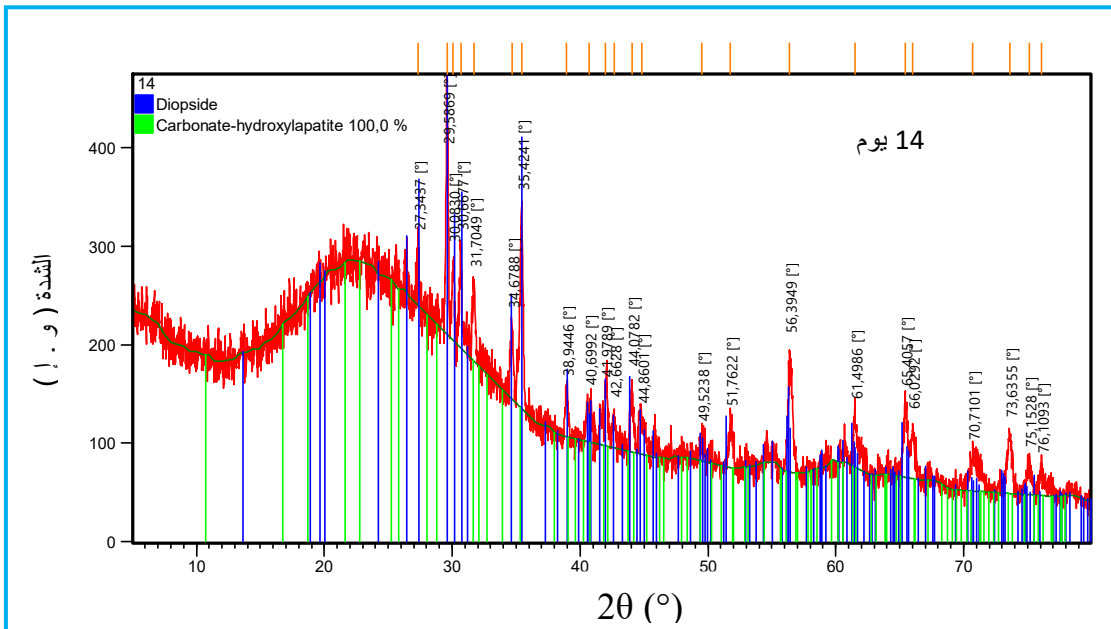
الشكل 7.III (أ): يوضح قائمة قمم الانعراج للعيينة المغموسة لمدة 7 أيام و قمم البطاقتين المرجعيتين (01-086-0932) و(96-900-3554).



الشكل 7.III (ب): يوضح قائمة قمم الانعراج للعيينة المغموسة لمدة 14 يوم و قمم البطاقتين المرجعيتين (01-071-1496) و (96-900-3554).



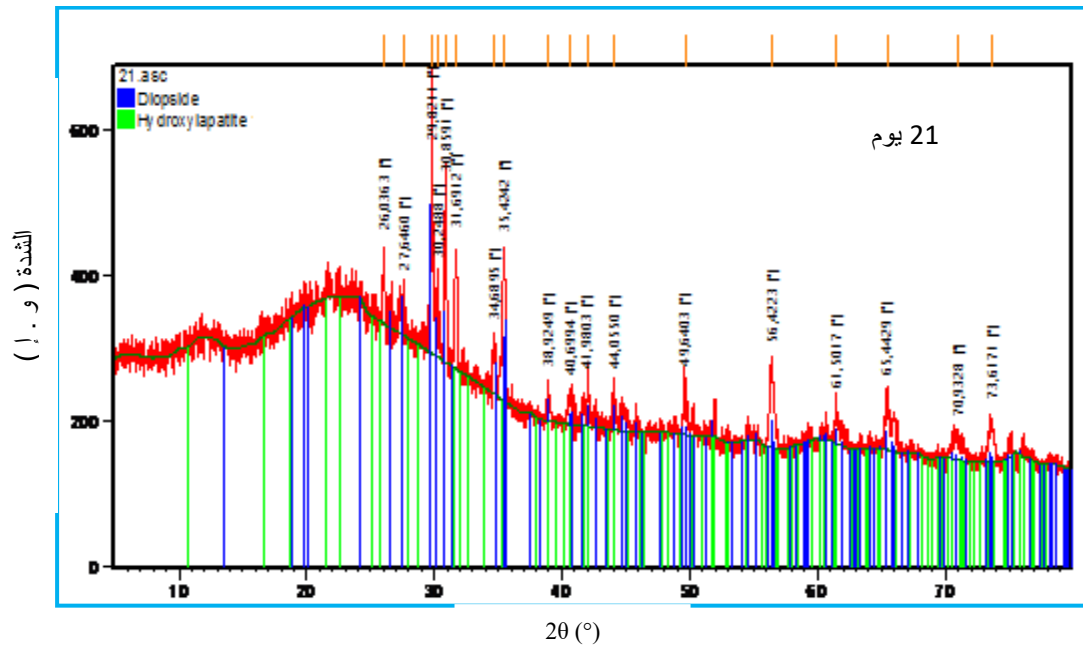
الشكل 8.III (أ): يوضح نتائج التحليل بواسطة انعراج الأشعة السينية للعينة المغموسة لمدة 7 أيام.



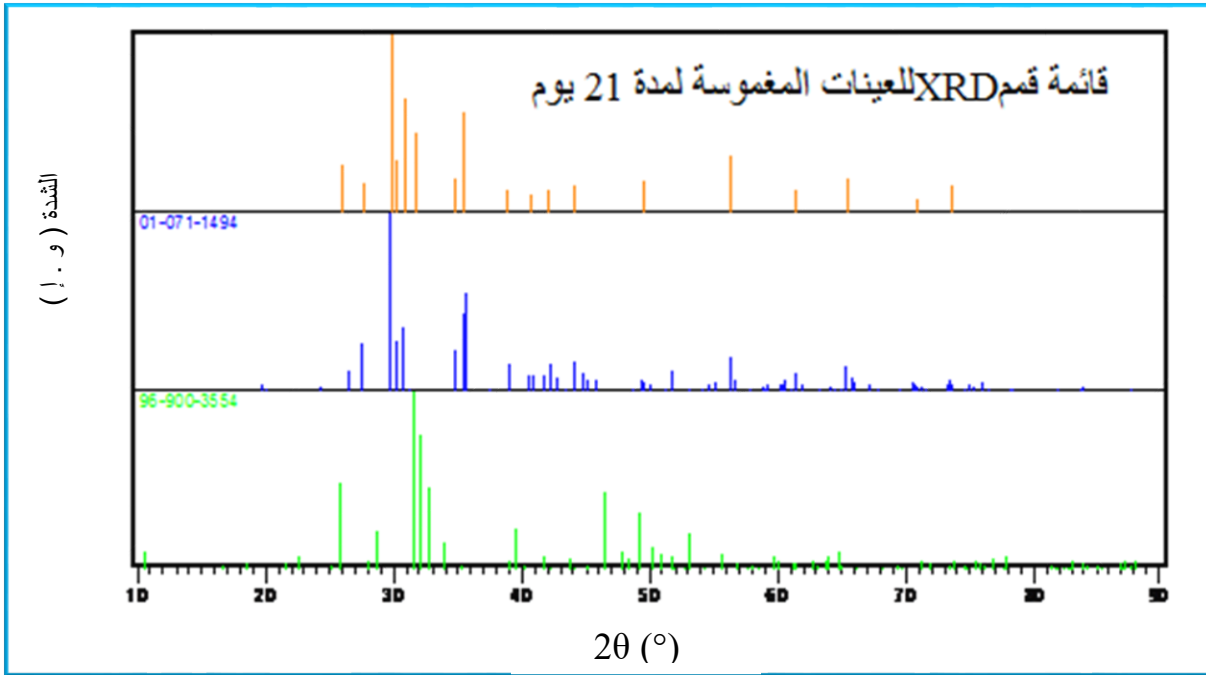
الشكل 8.III (ب): يوضح نتائج التحليل بواسطة انعراج الأشعة السينية للعينة المغموسة لمدة 14 يوم.

❖ المرحلة الثالثة [14- 21 يوم]:

من خلال بيانات البطاقات التجريبية وطيف XRD المبيّن في الشكل 9.III للعينات خلال هذه المرحلة، لاحظنا زيادة في شدة قمة الانعراج عند $2\theta=31.6^\circ$ والتي تميّز طور كربونات الهيدروكسيد أباتيت، كما سجّلنا ظهوراً لقمم جديدة لطور الأباتيت للعينات المغموسة لمدة 21 يوم، توافقت هذه القمم مع مركب كربونات الهيدروكسيد أباتيت المعرف بالبطاقة المرجعية (96-900-3554)، وهذا ما يوضّحه الشكل 10.III، كما سجّلنا ثباتاً نسبياً في شدة وارتفاع قمم XRD المميزة لطور الديوبسايد والتي توافقت مع البطاقة المرجعية (01-071-1494) لهذا الطور وهذا ما يوضّحه الشكل السابق. وعليه يمكن التأكيد على أن هذه المرحلة هي مرحلة نمو لطبقة الأباتيت على سطح العينات المحضرة.



الشكل 9.III: يوضح نتائج التحليل بواسطة انعراج الأشعة السينية للعيينة المغموسة لمدة 21 يوم.



الشكل 10.III: يوضح قائمة قمم الانعراج للعينة المغموسة لمدة 21 يوم و قمم البطاقتين المرجعيتين (01-071-1494) و (96-900-3554).

III. 2.3. تحديد الحجم الحبيبي لطبقة الأباتيت:

قمنا بتحديد الحجم الحبيبي D لطبقة الأباتيت المترسبة خلال الفترات (7، 14 و 21 يوم)، وهذا عند خط الانعراج $2\theta = 31.6^\circ$ المميّز لمركب كربونات الهيدروكسيد أباتيت اعتمادا على علاقة Scherrer (المعادلة 2.II)، حيث تحصلنا على عرض القمة عند منتصف الانعراج FWHM من البطاقات التجريبية للعينات (انظر الملاحق) والنتائج مبيّنة في الجدول 3.III.

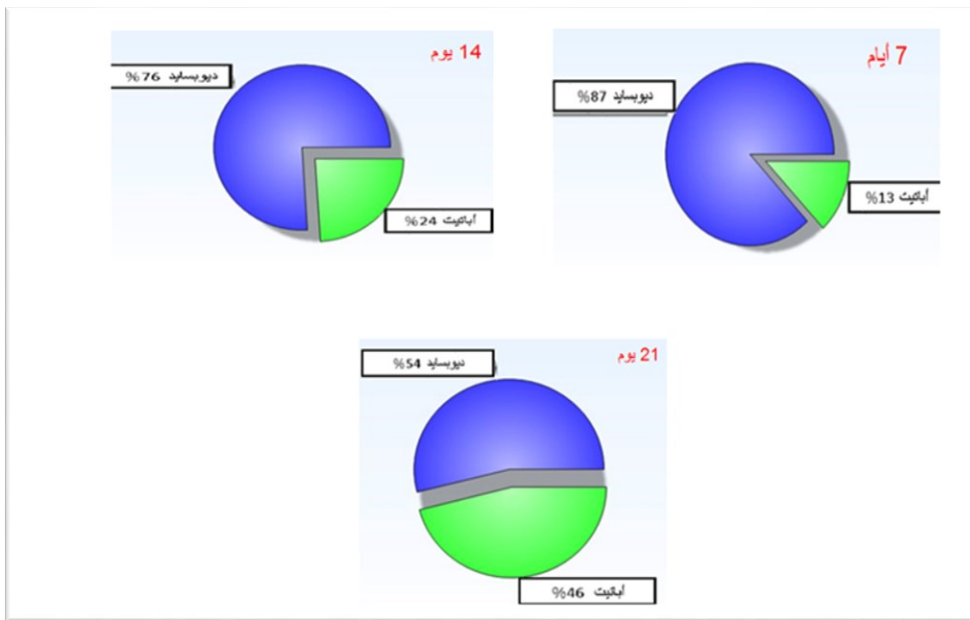
الجدول 3.III: نتائج تغير الحجم الحبيبي لطبقة الأباتيت خلال 7، 14 و 21 يوم من الغمس.

مدة الغمس (يوم)	7	14	21
D (nm)	102.96	117.66	205.94

من خلال مقارنة نتائج الحجم الحبيبي لطبقة الأباتيت المتشكلة مع النتائج التي أبلغ عنها الباحثون رمزاني و زملاؤها (اعتمدوا فيها طريقة هلام محلول لتحضير العينات ومن ثم تليدها عند درجة حرارة 1350°C لمدة ساعتين) والتي كانت في حدود 18.8 ± 2 nm اعتمادا على علاقة

Scherrer وفي حدود 150 nm اعتمادا على نتائج المجهر الالكتروني الماسح (SEM)، وجدنا أنّ هذه الأخيرة مقاربة لنتائجنا [40].

من خلال نتائج XRD تمّ إثبات تنوّي حبيبات طور الأباتيت ذو الصيغة الكيميائية $Ca_{10.00}P_{6.00}O_{26.14}H_{2.60}C_{0.02}$ ابتداء من 7 أيام من الغمس، وهذا ما تدعّمه نتائج تركيز طور الأباتيت المتحصّل عليها من خلال البرنامج المعتمد (الشكل 11.III).



الشكل 11.III: يبيّن نسبة طوري ديوبسايد / أباتيت للعينات المغموسة خلال فترات زمنية متباينة.

خلاصة عامة

يمكن تلخيص نتائج بحثنا في النقاط التالية:

- دراسة بعض الخصائص البلورية والحيوية المميزة لخزف الديوبسايد ذو الصيغة الكيميائية $CaMgSi_2O_6$ و المحضّر بطريقة غير مكلفة نسبيا (عملية التلييد) عند درجة الحرارة $1300^{\circ}C$ لمدة ساعتين اعتمادا على مواد أولية بسيطة ومتوفرة محليا.
- قمنا بدراسة النشاط الحيوي وذلك من خلال غمس عيّنات الديوبسايد في محلول الجسم المقلد SBF لفترات زمنية محدّدة (2، 7، 14 و 21 يوم)، ثمّ تتبع تغير تركيز أيونات محلول الجسم المقلد SBF و درجة حموضته بدلالة زمن الغمس، وقد أشارت النتائج إلى وجود تبادل أيوني بين حبيبات الديوبسايد المحضرة والسائل المقلد لبلازما الدم وهذا خلال فترتي الانحلال والترسيب.
- كما قمنا بدراسة تغير البنية البلورية للديوبسايد المحضّر بدلالة زمن الغمس في SBF لتأكيد ميزاته الحيوية وذلك بواسطة تحليل انعراج الأشعة السينية (XRD). وقد أكدت النتائج الانحلال الأولي للمادة الحيوية في سائل الجسم المقلد ثمّ تنوّي طور كربونات الهيدروكسيد أباتيت ($Ca_{10.00}P_6.00O_{26.14}H_{2.60}C_{0.02}$) على سطحها والذي يظهر نشاطا حيويا مميّزا.

المراجع

المراجع

- [1] L. Junqueira, J. Carneiro, R. Kelley, Basic Histology Appleton & Lange, Stamford, Connecticut, USA pp 369.(1995)
- [2] قرفة فتيحة، تحضير الخزفيات لمختلف التطبيقات: البورسلان و/أو الخزفيات الحيوية، باتنة، 2017.
- [3] C. Wu, J. Chang, S. Ni, J. Wang, Invitro bioactivity of akermanite ceramics, Journal of Biomedical Materials Research Part A: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials 76(1) (2006) 73-80.
- [4] H. El Feki, A.B. Salah, A. Daoud, A. Lamure, C. Lacabanne, Studies by thermally stimulated current (TSC) of hydroxy-and fluoro-carbonated apatites containing sodium ions, Journal of Physics: Condensed Matter 12(38) (20) .8331 00
- [5] L.L. Hench, An introduction to bioceramics, World scientific 1993.
- [6] M. O'Donnell, S. Watts, R. Hill, R. Law, The effect of phosphate content on the bioactivity of soda-lime-phosphosilicate glasses, Journal of Materials Science: Materials in Medicine 20(8) (2009) 1611-1618.
- [7] R. LeGeros, G. Daculsi, Handbook of Bioactive Ceramics; Yamamuro, T., Hench, LL, Wilson, J., Eds, CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 1990.
- [8] L. Ferrage, G. Bertrand, P. Lenormand, D. Grossin, B. Ben-Nissan, A review of the additive manufacturing (3DP) of bioceramics: alumina, zirconia (PSZ) and hydroxyapatite, Journal of the Australian Ceramic Society 53(1) (2017) 11-20.
- [9] G. Heness, B. Ben-Nissan, Innovative bioceramics, Materials forum, 2004.
- [10] M. Ueno, K. Ikeuchi, T. Nakamura, M. Akagi, Comparison of the wear properties of polyethylene plate in total knee prostheses (TKP) using different femoral component materials, Key engineering materials, Trans Tech Publ, 2003, pp. 801-804.
- [11] ز. سهيلة، دراسة الخزفيات الحيوية المكونة أساسا من الديوبسايد، قسنطينة، 2013.
- [12] J.R. Davis, Handbook of materials for medical devices, ASM international 2003.
- [13] L.L. Hench, P. Kemp, J.M. Polak, Future Strategies for Tissue and Organ Replacement, World Scientific 2002.
- [14] J. Ten Cate, J. Featherstone, Mechanistic aspects of the interactions between fluoride and dental enamel, Critical Reviews in Oral Biology & Medicine 2(3) (1991) 283-296.
- [15] D.F. Williams, Biocompatibility pathways and mechanisms for bioactive materials: The bioactivity zone, Bioactive materials 10 (2022) 306-322.
- [16] J.H. Choi, D.K. Kim, J.E. Song, J.M. Oliveira, R.L. Reis, G. Khang, Silk fibroin-based scaffold for bone tissue engineering, Novel Biomaterials for Regenerative Medicine, Springer 2018, pp. 371-387.
- [17] M. Vallet-Regí, E. Ruiz-Hernández, Bioceramics: from bone regeneration to cancer nanomedicine, Advanced Materials 23(44) (2011) 5177-5218.
- [18] P. Srinath, P.A. Azeem, K.V. Reddy, P. Chiranjeevi, M. Bramanandam, R.P. Rao, A novel cost-effective approach to fabricate diopside bioceramics: A promising ceramics for orthopedic applications, Advanced Powder Technology 32(3) (2021) 875-884.
- [19] F. Caucia, M. Scacchetti, L. Marinoni, M. Gilio, A. Langone, O. Bartoli, M. Vanotti, I. Foianini, An Attractive Blue Diopside from Sissone Valley, Western Alps, Italy, Minerals 11(8) (2021) 837.
- [20] E.V. Kalinkina, A.M. Kalinkin, W. Forsling, V.N. Makarov, Sorption of atmospheric carbon dioxide and structural changes of Ca and Mg silicate minerals during grinding: I. Diopside, International journal of mineral processing 61(4) (2001) 273-288.

- [21] I.-H. Jung, S.A. Deckerov, A.D. Pelton, Critical thermodynamic evaluation and optimization of the CaO–MgO–SiO₂ system, *Journal of the European Ceramic Society* 25(4) (2005) 313-333.
- [22] Q. Li, F. Liu, X. Zhang, H. Yang, X. Xue, X. Niu, The effect of strong magnetic field on the microstructure of pure diopside and diopside doped with Fe³⁺ or Mn²⁺, *Journal of Alloys and Compounds* 657 (2016) 152-156
- [23] B.N. Sherikar, B. Sahoo, A.M. Umarji, One-step synthesis of diopside (CaMgSi₂O₆) ceramic powder by solution combustion method, *Advanced Powder Technology* 31(8) (2020) 3492-3499.
- [24] N. Iwata, S. Tsunakawa, PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF SODIUM AND IRON-CONTAINING DIOPSIDE CRYSTAL BY SEVERAL METHODS FROM SOLUTION, *Solid-state Chemistry of Inorganic Materials II: Symposium Held November 30-December 4, 1998, Boston, Massachusetts, USA, Materials Research Society, 1999*, p. 243
- [25] T. Nonami, C. Takahashi, J. Yamazaki, Synthesis of diopside by alkoxide method and coating on titanium, *Journal of the Ceramic Society of Japan* 103(1199) (1995) 703-708.
- [26] N.Y. Iwata, G.-H. Lee, S. Tsunakawa, Y. Tokuoka, N. Kawashima, Preparation of diopside with apatite-forming ability by sol–gel process using metal alkoxide and metal salts, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 33(1) (2004) 1-6.
- [27] A. Kazemi, M. Abdellahi, A. Khajeh-Sharafabadi, A. Khandan, N. Ozada, Study of in vitro bioactivity and mechanical properties of diopside nano-bioceramic synthesized by a facile method using eggshell as raw material, *Materials Science and Engineering: C* 71 (2017) 604-610.
- [28] R. Choudhary, S.K. Venkatraman, I. Bulygina, F. Senatov, S. Kaloshkin, N. Anisimova, M. Kiselevskiy, M. Knyazeva, D. Kukui, F. Walther, Biomineralization, dissolution and cellular studies of silicate bioceramics prepared from eggshell and rice husk, *Materials Science and Engineering: C* 118 (2021) 111456.
- [29] J. Bacmann, G. Cizeron, Contribution a l'etude des mecanismes du debut de frittage du bioxyde d'uranium, *Journal of Nuclear Materials* 33(3) (1969) 271-285.
- [30] J.-M. Haussonne, *Céramiques pour l'électronique et l'électrotechnique*, PPUR presses polytechniques 2002.
- [31] H. SCHULZE-BERGKAMEN, L. Eric, C. EBNER, High Quality Doloma Refractories—Essential for Stainless Steel Production, *China's Refractories* 30(2) (2021) 22.
- [32] S.E. Kaczmarek, D.F. Sibley, On the evolution of dolomite stoichiometry and cation order during high-temperature synthesis experiments: an alternative model for the geochemical evolution of natural dolomites, *Sedimentary Geology* 240(1-2) (2011) 30-40.
- [33] A. Harabi, S. Zouai, « Un procédé d'élaboration du diopside bioactif, à partir de la dolomite locale et de SiO₂, en utilisant des fours conventionnel et micro-ondes », Patent, 6 pages, INAPI, N° 110726, ALGERIA, 20 octobre 2011.
- [34] T. Kokubo, H. Kushitani, S. Sakka, T. Kitsugi, T. Yamamuro, Solutions able to reproduce in vivo surface-structure changes in bioactive glass-ceramic A-W3, *Journal of biomedical materials research* 24(6) (1990) 721-734.
- [35] N. Y. Iwata, G. Lee, Y. Tokuoka, N. Kawashima, Sintering behaviour and apatite formation of diopside prepared by co-precipitation process, *J. Biointer.*, 2004, **34**, 239-245.
- [36] S. Yoshizawa, A. Brown, A. Barchowsky, C. Sfeir, Magnesium ion stimulation of bone marrow stromal cells enhances osteogenic activity, simulating the effect of magnesium alloy degradation, *Acta biomaterialia* 10(6) .2842-2834 (2014)
- [37] M. Nabiyouni, T. Brückner, H. Zhou, U. Gbureck, S.B. Bhaduri, Magnesium-based bioceramics in orthopedic applications, *Acta biomaterialia* 66 (2018) 23-43.
- [38] S. Maeno, Y. Niki, H. Matsumoto, H. Morioka, T. Yatabe, A. Funayama, Y. Toyama, T. Taguchi, J. Tanaka, The effect of calcium ion concentration on osteoblast viability,

proliferation and differentiation in monolayer and 3D culture, *Biomaterials* 26(23) (2005) 4847-4855.

[39] A. Boyer, Synthèse, caractérisation et évaluation biologique d'apatites phosphocalciques carbo silicatées, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2014.

[40] S. Ramezani, R. Emadi, M. Kharaziha, F. Tavangarian, Synthesis, characterization and in vitro behavior of nanostructured diopside/biphasic calcium phosphate scaffolds, *Materials chemistry and physics* 186 (2017) 415-425.

الملاحق

الملاحق

البطاقة التجريبية للعينة قبل الغمس:

Peak List: (Bookmark 3)

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	Tip Width	Matched by
10,3448	80,40	0,0886	8,55141	5,97	0,1063	
13,9015	85,93	0,3542	6,37054	6,38	0,4251	
14,6056	79,08	0,1771	6,06496	5,87	0,2125	
17,7796	68,08	0,1771	4,98876	5,05	0,2125	
20,1286	114,91	0,0886	4,41158	8,53	0,1063	01-072-1497
21,0972	92,83	0,0590	4,21117	6,89	0,0708	
21,7670	73,76	0,2952	4,08309	5,48	0,3542	
22,2407	31,42	0,1181	3,99717	2,33	0,1417	
22,6110	37,67	0,2952	3,93254	2,80	0,3542	
23,6923	114,72	0,0886	3,75546	8,52	0,1063	
26,7322	195,24	0,1181	3,33490	14,49	0,1417	01-072-1497
27,6787	541,05	0,2066	3,22297	40,17	0,2480	01-072-1497
28,0922	160,85	0,1181	3,17647	11,94	0,1417	
29,8946	1346,94	0,1476	2,98893	100,00	0,1771	01-072-1497
30,3790	376,22	0,1771	2,94237	27,93	0,2125	01-072-1497
30,9828	389,05	0,1181	2,88639	28,88	0,1417	01-072-1497
35,0499	382,79	0,0886	2,56022	28,42	0,1063	01-072-1497
35,3363	148,48	0,0886	2,54013	11,02	0,1063	
35,8494	704,76	0,2066	2,50494	52,32	0,2480	01-072-1497
39,3103	195,80	0,1771	2,29201	14,54	0,2125	01-072-1497
40,1243	12,04	0,1771	2,24737	0,89	0,2125	
41,1064	114,35	0,2362	2,19592	8,49	0,2834	01-072-1497
41,9769	128,39	0,2362	2,15237	9,53	0,2834	01-072-1497

42,4008	211,08	0,2362	2,13183	15,67	0,2834	01-072-1497
42,9372	134,23	0,1771	2,10643	9,97	0,2125	01-072-1497
44,3051	268,68	0,0886	2,04453	19,95	0,1063	01-072-1497
45,1018	131,63	0,2362	2,01024	9,77	0,2834	01-072-1497
45,4564	158,95	0,1771	1,99538	11,80	0,2125	
46,3003	87,19	0,0886	1,96096	6,47	0,1063	01-072-1497
49,7425	103,79	0,1771	1,83303	7,71	0,2125	01-072-1497
52,1691	109,28	0,2362	1,75334	8,11	0,2834	01-072-1497
53,1687	60,43	0,0886	1,72271	4,49	0,1063	01-072-1497
54,9596	53,17	0,2362	1,67073	3,95	0,2834	01-072-1497
55,5832	48,61	0,2362	1,65346	3,61	0,2834	
56,7246	318,97	0,2362	1,62287	23,68	0,2834	01-072-1497
59,2303	38,65	0,5904	1,56006	2,87	0,7085	01-072-1497
61,8627	109,48	0,2952	1,49985	8,13	0,3542	01-072-1497
64,4042	51,16	0,2362	1,44666	3,80	0,2834	01-072-1497
64,9868	31,43	0,1771	1,43510	2,33	0,2125	
65,7335	154,64	0,1771	1,42059	11,48	0,2125	01-072-1497
66,4862	115,19	0,1181	1,40633	8,55	0,1417	01-072-1497

Identified Patterns List: (Bookmark4)

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2Th.]	Scale Factor	Chemical Formula
*	01-072-1497	67	Calcium Magnesium Silicate	0,071	0,729	Ca Mg Si2 O6

البطاقة التجريبية للعينة بعد الغمس لمدة 2 يوم:

Peak List: (Bookmark 3)

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	Tip Width	Matched by
26,5864	121,35	0,1673	3,35286	16,96	0,2007	01-086-0932
27,5052	166,17	0,1338	3,24292	23,22	0,1606	01-086-0932
29,7993	715,67	0,1506	2,99828	100,00	0,1807	01-086-0932
30,2451	190,87	0,1171	2,95509	26,67	0,1405	01-086-0932
30,8108	280,88	0,1171	2,90212	39,25	0,1405	01-086-0932
34,8493	201,00	0,1673	2,57450	28,09	0,2007	01-086-0932
35,5775	554,49	0,1004	2,52346	77,48	0,1204	01-086-0932
39,1069	129,57	0,1338	2,30346	18,11	0,1606	01-086-0932
40,7758	92,52	0,2676	2,21296	12,93	0,3212	01-086-0932
41,8283	89,64	0,1338	2,15968	12,53	0,1606	01-086-0932
42,2180	146,41	0,2007	2,14064	20,46	0,2409	01-086-0932
42,8319	69,50	0,1338	2,11137	9,71	0,1606	01-086-0932
44,2387	135,43	0,2342	2,04744	18,92	0,2810	01-086-0932
44,8949	100,05	0,2007	2,01903	13,98	0,2409	01-086-0932
46,0320	51,88	0,2676	1,97177	7,25	0,3212	01-086-0932
49,6738	49,65	0,2676	1,83540	6,94	0,3212	01-086-0932
52,0334	74,32	0,2342	1,75759	10,39	0,2810	01-086-0932
54,8106	33,27	0,2676	1,67492	4,65	0,3212	01-086-0932
55,3673	36,73	0,2007	1,65939	5,13	0,2409	01-086-0932
56,5369	198,42	0,3011	1,62781	27,73	0,3613	01-086-0932
59,2738	22,68	0,6691	1,55902	3,17	0,8029	01-086-0932
60,7266	35,14	0,5353	1,52516	4,91	0,6424	01-086-0932
61,6662	90,13	0,2676	1,50415	12,59	0,3212	01-086-0932
65,5901	102,18	0,2676	1,42335	14,28	0,3212	01-086-0932
66,2202	55,40	0,3346	1,41133	7,74	0,4015	01-086-0932
70,8374	48,14	0,6691	1,33024	6,73	0,8029	01-086-0932
73,6847	81,00	0,4015	1,28572	11,32	0,4818	01-086-0932

75,2711	30,80	0,4015	1,26251	4,30	0,4818	01-086-0932
76,2778	34,80	0,4015	1,24834	4,86	0,4818	01-086-0932

Identified Patterns List: (Bookmark 4)

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2Th.]	Scale Factor	Chemical Formula
*	01-086-0932	84	Calcium Magnesium Silicate	-0,037	0,834	Ca Mg Si2 O6

البطاقة التجريبية للعينة بعد الغمس لمدة 7 أيام:

Peak List: (Bookmark 3)

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	Tip Width	Matched by
26,5557	97,93	0,1338	3,35667	20,89	0,1606	01-086-0932
27,5001	129,92	0,1673	3,24350	27,71	0,2007	01-086-0932
29,8028	468,87	0,1506	2,99793	100,00	0,1807	01-086-0932
30,2500	140,32	0,1338	2,95462	29,93	0,1606	01-086-0932
30,8502	192,06	0,1338	2,89850	40,96	0,1606	01-086-0932
31,6625	60,84	0,2676	2,82597	12,98	0,3212	01-086-0932; 96-900-3554
34,8411	117,74	0,2342	2,57509	25,11	0,2810	01-086-0932
35,6430	287,57	0,2676	2,51897	61,33	0,3212	01-086-0932
39,1427	83,07	0,1338	2,30144	17,72	0,1606	01-086-0932; 96-900-3554
40,8891	38,37	0,4015	2,20708	8,18	0,4818	01-086-0932; 96-900-3554
42,2649	77,13	0,2007	2,13837	16,45	0,2409	01-086-0932; 96-900-3554
44,2774	65,20	0,2007	2,04574	13,91	0,2409	01-086-0932; 96-900-3554
45,5226	50,78	0,2676	1,99264	10,83	0,3212	96-900-3554
49,7079	24,30	0,4015	1,83423	5,18	0,4818	01-086-0932
51,9562	31,22	0,4015	1,76002	6,66	0,4818	01-086-0932; 96-900-3554
56,5811	93,87	0,3346	1,62664	20,02	0,4015	01-086-0932
61,6637	35,27	0,2676	1,50421	7,52	0,3212	01-086-0932; 96-900-3554
65,6069	54,09	0,2676	1,42303	11,54	0,3212	01-086-0932

71,1434	18,01	0,8029	1,32527	3,84	0,9635	01-086-0932; 96-900-3554
73,7168	35,68	0,2676	1,28524	7,61	0,3212	01-086-0932; 96-900-3554

Identified Patterns List: (Bookmark 4)

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2Th.]	Scale Factor	Chemical Formula
*	01-086-0932	63	Calcium Magnesium Silicate	0,010	0,904	Ca Mg Si2 O6
*	96-900-3554	No Matching Lines	Carbonate-hydroxylapatite	-0,037	0,000	Ca10.00 P6.00 O26.14 H2.60 C0.02

البطاقة التجريبية للعينة بعد الغمس لمدة 14 يوم:

Peak List: (Bookmark 3)

Pos. [$^{\circ}$ 2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [$^{\circ}$ 2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	Tip Width	Matched by
27,3437	56,48	0,2007	3,26170	21,00	0,2409	01-071-1496
29,5869	268,98	0,1004	3,01931	100,00	0,1204	01-071-1496
30,0830	79,56	0,2007	2,97065	29,58	0,2409	01-071-1496
30,6677	99,67	0,1338	2,91533	37,05	0,1606	01-071-1496
31,7049	75,28	0,2342	2,82228	27,99	0,2810	96-900-3554
34,6788	71,81	0,2676	2,58676	26,70	0,3212	01-071-1496
35,4241	201,64	0,2342	2,53403	74,96	0,2810	01-071-1496; 96-900-3554
38,9446	41,10	0,2342	2,31269	15,28	0,2810	01-071-1496; 96-900-3554
40,6992	37,99	0,4015	2,21694	14,13	0,4818	01-071-1496; 96-900-3554
41,9789	49,99	0,4015	2,15228	18,58	0,4818	01-071-1496; 96-900-3554
42,6628	31,18	0,2007	2,11934	11,59	0,2409	01-071-1496
44,0782	66,97	0,2342	2,05452	24,90	0,2810	96-900-3554
44,8601	31,06	0,4015	2,02051	11,55	0,4818	01-071-1496
49,5238	20,17	0,4015	1,84061	7,50	0,4818	01-071-1496; 96-900-3554
51,7622	41,67	0,3346	1,76616	15,49	0,4015	96-900-3554
56,3949	121,18	0,2342	1,63157	45,05	0,2810	01-071-1496; 96-900-3554
61,4986	48,53	0,2676	1,50785	18,04	0,3212	01-071-1496; 96-900-3554
65,4057	71,84	0,2342	1,42692	26,71	0,2810	01-071-1496; 96-900-3554
66,0292	50,66	0,2676	1,41495	18,83	0,3212	96-900-3554
70,7101	30,40	0,6691	1,33232	11,30	0,8029	01-071-1496; 96-900-3554
73,6355	56,98	0,3346	1,28646	21,18	0,4015	96-900-3554
75,1528	27,81	0,4015	1,26421	10,34	0,4818	01-071-1496; 96-900-3554
76,1093	23,25	0,4015	1,25068	8,64	0,4818	01-071-1496; 96-900-3554

Identified Patterns List: (Bookmark4)

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2Th.]	Scale Factor	Chemical Formula
*	01-071-1496	47	Calcium Magnesium Silicate	0,084	0,927	Ca Mg Si2 O6
*	96-900-3554	No Matching Lines	Carbonate-hydroxylapatite	-0,065	0,000	Ca10.00 P6.00 O26.14 H2.60 C0.02

البطاقة التجريبية للعينة بعد الغمس لمدة 21 يوم:

Peak List: (Bookmark 3)

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	Tip Width	Matched by
26,0363	96,82	0,1004	3,42243	26,86	0,1204	96-900-3554
27,6460	61,28	0,1004	3,22671	17,00	0,1204	01-071-1494
29,8211	360,45	0,0669	2,99614	100,00	0,0803	01-071-1494
30,2488	107,73	0,0669	2,95474	29,89	0,0803	01-071-1494
30,8591	231,37	0,1673	2,89768	64,19	0,2007	01-071-1494
31,6912	165,05	0,1338	2,82347	45,79	0,1606	96-900-3554
34,6895	72,21	0,2676	2,58599	20,03	0,3212	01-071-1494
35,4242	202,58	0,1673	2,53403	56,20	0,2007	01-071-1494; 96-900-3554
38,9249	44,79	0,2676	2,31381	12,43	0,3212	01-071-1494; 96-900-3554
40,6994	37,21	0,4015	2,21693	10,32	0,4818	01-071-1494; 96-900-3554
41,9803	48,45	0,4015	2,15221	13,44	0,4818	01-071-1494; 96-900-3554
44,0550	53,82	0,2676	2,05555	14,93	0,3212	01-071-1494; 96-900-3554
49,6403	64,60	0,2676	1,83656	17,92	0,3212	01-071-1494; 96-900-3554
56,4223	114,49	0,2676	1,63085	31,76	0,3212	01-071-1494
61,5017	46,08	0,4015	1,50778	12,78	0,4818	01-071-1494; 96-900-3554
65,4429	71,99	0,2007	1,42619	19,97	0,2409	01-071-1494
70,9328	28,54	0,8029	1,32869	7,92	0,9635	01-071-1494; 96-900-3554

73,6171	54,89	0,3346	1,28673	15,23	0,4015	01-071-1494; 96-900-3554
---------	-------	--------	---------	-------	--------	--------------------------

Identified Patterns List: (Bookmark 4)

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2Th.]	Scale Factor	Chemical Formula
*	01-071-1494	33	Calcium Magnesium Silicate	-0,021	0,300	Ca Mg Si2 O6
*	96-900-3554	No Matching Lines	Carbonate-hydroxylapatite	-0,148	0,000	Ca10.00 P6.00 O26.14 H2.60 C0.02

البطاقة المرجعية الموافقة للعينة قبل الخمس:

Name and formula

Reference code: 01-072-1497
Mineral name: Diopside
Compound name: Calcium Magnesium Silicate
ICSD name: Calcium Magnesium Silicate
Empirical formula: $\text{CaMgO}_6\text{Si}_2$
Chemical formula: $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	0	6,46519	13,686	0,3
2	2	0	0	4,68849	18,913	0,2
3	0	2	0	4,46300	19,878	3,3
4	-1	1	1	4,40379	20,148	1,2
5	1	1	1	3,65869	24,308	2,9
6	0	2	1	3,34422	26,634	10,9
7	2	2	0	3,23259	27,571	25,7
8	-2	2	1	2,99120	29,846	100,0
9	3	1	0	2,95002	30,273	27,5
10	-3	1	1	2,89391	30,874	35,8
11	1	3	0	2,83599	31,521	1,5
12	-1	3	1	2,56517	34,950	24,2
13	0	0	2	2,52505	35,524	42,9
14	-1	1	2	2,51539	35,665	49,3
15	1	3	1	2,38967	37,610	1,1
16	4	0	0	2,34424	38,367	0,6
17	3	1	1	2,30125	39,112	16,2
18	1	1	2	2,21455	40,710	8,6
19	0	2	2	2,19769	41,036	9,3
20	3	3	0	2,15506	41,886	9,2
21	-3	3	1	2,13290	42,342	16,9
22	-4	2	1	2,10771	42,873	8,1
23	4	2	0	2,07537	43,575	1,1
24	0	4	1	2,04111	44,345	17,4
25	-4	0	2	2,01519	44,946	11,9

26	2	0	2	2,00556	45,174	7,4
27	-1	3	2	1,96862	46,069	7,1
28	-2	4	1	1,95224	46,479	0,6
29	-5	1	1	1,89581	47,947	0,3
30	3	3	1	1,85939	48,947	1,9
31	-4	2	2	1,83532	49,632	6,3
32	2	2	2	1,82934	49,806	5,1
33	1	3	2	1,81275	50,293	3,3
34	2	4	1	1,79994	50,676	0,4
35	4	2	1	1,77425	51,463	0,9
36	1	5	0	1,75370	52,111	12,0
37	-5	1	2	1,72002	53,211	1,7
38	3	1	2	1,71204	53,479	0,7
39	-1	5	1	1,68360	54,456	1,2
40	-2	4	2	1,67211	54,861	4,4
41	-3	1	3	1,65825	55,359	5,6
42	-5	3	1	1,62400	56,631	22,6
43	4	4	0	1,61630	56,925	5,3
44	5	3	0	1,58653	58,094	1,9
45	0	2	3	1,57505	58,558	0,1
46	6	0	0	1,56283	59,061	3,3
47	1	1	3	1,55884	59,227	1,8
48	3	5	0	1,55018	59,592	4,3
49	-3	5	1	1,54187	59,946	0,3
50	-6	0	2	1,52958	60,477	4,7
51	-6	2	1	1,52602	60,633	4,8
52	4	0	2	1,52256	60,785	6,8
53	-5	3	2	1,51027	61,333	1,5
54	-1	3	3	1,50327	61,650	11,3
55	2	4	2	1,49165	62,183	1,9
56	0	6	0	1,48767	62,368	4,7
57	-1	5	2	1,47501	62,964	0,5
58	-3	3	3	1,46793	63,303	0,6
59	4	4	1	1,46133	63,622	1,4
60	-6	2	2	1,44696	64,330	2,3
61	4	2	2	1,44101	64,628	1,3
62	0	6	1	1,42704	65,339	2,5

63	5	3	1	1,42227	65,585	15,6
64	2	6	0	1,41800	65,808	8,7
65	-3	5	2	1,40921	66,271	8,3
66	1	5	2	1,40701	66,388	5,4
67	1	3	3	1,39763	66,892	0,4
68	2	2	3	1,38941	67,340	3,8
69	-7	1	1	1,37615	68,077	1,2
70	-2	4	3	1,37389	68,204	1,2
71	0	4	3	1,34387	69,947	1,4
72	2	6	1	1,33668	70,378	0,5
73	-7	1	2	1,33076	70,738	5,5
74	6	2	1	1,32655	70,997	4,8
75	3	1	3	1,32229	71,260	2,5
76	-5	3	3	1,31691	71,596	2,9
77	-6	4	1	1,31303	71,840	1,7
78	-4	4	3	1,29441	73,039	0,8
79	-3	1	4	1,28732	73,507	3,3
80	-1	1	4	1,28564	73,619	2,4
81	-2	6	2	1,28175	73,880	6,8
82	-4	0	4	1,26572	74,975	1,7
83	0	0	4	1,26253	75,197	4,3
84	-2	2	4	1,25939	75,417	2,2
85	3	5	2	1,24766	76,252	6,1
86	-1	7	1	1,23653	77,064	1,1
87	-3	5	3	1,22620	77,835	0,7
88	2	4	3	1,22295	78,081	0,5
89	5	3	2	1,22185	78,165	0,6
90	-4	2	4	1,21770	78,482	0,8
91	1	7	1	1,21521	78,674	2,0
92	-7	1	3	1,21291	78,852	1,5
93	7	1	1	1,20383	79,565	0,4
94	-5	1	4	1,20140	79,758	0,3
95	5	5	1	1,19938	79,919	0,3
96	-8	0	2	1,19558	80,225	0,4
97	-3	3	4	1,19197	80,518	0,6
98	-1	3	4	1,19063	80,627	0,3
99	1	5	3	1,18448	81,133	0,4

100	3	7	0	1,18067	81,450	0,3
101	6	4	1	1,17908	81,583	0,4
102	4	2	3	1,17467	81,954	0,7
103	8	0	0	1,17212	82,171	1,6
104	-8	2	2	1,15486	83,673	0,4
105	-6	4	3	1,15063	84,051	1,5
106	-6	0	4	1,14776	84,309	3,4
107	-5	5	3	1,13414	85,561	0,7
108	-7	3	3	1,13217	85,746	0,6
109	7	3	1	1,12477	86,448	0,2
110	-5	3	4	1,12279	86,638	0,5
111	1	3	4	1,11945	86,961	0,3
112	0	6	3	1,11474	87,421	0,6
113	-6	2	4	1,11159	87,732	0,3
114	2	2	4	1,10727	88,162	1,3
115	5	1	3	1,10208	88,686	0,2
116	-4	4	4	1,10095	88,801	0,3
117	0	4	4	1,09885	89,015	0,2
118	-6	6	1	1,09694	89,212	0,4
119	0	8	1	1,08948	89,988	0,2

البطاقة المرجعية الموافقة لطور الديوبسايد بعد الغمس لمدة 21 يوم :

Name and formula

Reference code:	01-071-1494
Mineral name:	Diopside
Compound name:	Calcium Magnesium Silicate
ICSD name:	Calcium Magnesium Silicate
Empirical formula:	CaMgO ₆ Si ₂
Chemical formula:	CaMgSi ₂ O ₆

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	0	6,49288	13,627	0,3
2	2	0	0	4,70006	18,866	0,1
3	0	2	0	4,48950	19,759	3,6
4	-1	1	1	4,42067	20,070	1,0
5	1	1	1	3,66998	24,232	2,9
6	0	2	1	3,35953	26,510	11,3
7	2	2	0	3,24644	27,452	26,5
8	-2	2	1	3,00427	29,713	100,0
9	3	1	0	2,95841	30,185	27,4
10	-3	1	1	2,90334	30,771	35,3
11	1	3	0	2,85193	31,340	1,5
12	-1	3	1	2,57856	34,763	23,0
13	0	0	2	2,53224	35,420	43,6
14	-1	1	2	2,52421	35,536	56,3
15	1	3	1	2,40095	37,426	1,0
16	4	0	0	2,35003	38,269	0,6
17	3	1	1	2,30720	39,007	15,6
18	0	4	0	2,24475	40,139	0,2
19	1	1	2	2,22087	40,589	8,6
20	0	2	2	2,20559	40,883	9,3
21	3	3	0	2,16429	41,699	8,6
22	-3	3	1	2,14245	42,144	15,8
23	-4	2	1	2,11513	42,715	7,5
24	4	2	0	2,08204	43,428	1,1
25	0	4	1	2,05220	44,092	17,0

26	-4	0	2	2,02144	44,799	10,7
27	2	0	2	2,01060	45,054	6,4
28	-1	3	2	1,97710	45,861	6,4
29	-2	4	1	1,96253	46,221	0,7
30	-5	1	1	1,90130	47,800	0,3
31	3	3	1	1,86636	48,753	1,9
32	5	1	0	1,84012	49,494	5,9
33	2	2	2	1,83499	49,642	5,5
34	1	3	2	1,81976	50,086	3,1
35	2	4	1	1,80838	50,423	0,5
36	4	2	1	1,77941	51,303	0,9
37	1	5	0	1,76390	51,787	11,3
38	-5	1	2	1,72540	53,032	1,6
39	3	1	2	1,71642	53,331	0,6
40	-1	5	1	1,69308	54,126	1,0
41	0	4	2	1,67976	54,591	4,1
42	-3	1	3	1,66364	55,164	5,1
43	1	5	1	1,63876	56,075	0,8
44	-5	3	1	1,62963	56,417	18,7
45	4	4	0	1,62322	56,660	5,9
46	5	3	0	1,59201	57,875	1,5
47	0	2	3	1,58014	58,351	0,1
48	6	0	0	1,56668	58,902	2,9
49	1	1	3	1,56322	59,045	1,7
50	3	5	0	1,55805	59,260	3,7
51	-3	5	1	1,54984	59,606	0,3
52	-6	0	2	1,53408	60,281	4,0
53	-6	2	1	1,53071	60,428	3,9
54	4	0	2	1,52618	60,626	5,8
55	-5	3	2	1,51596	61,078	1,3
56	3	3	2	1,50888	61,396	10,1
57	2	4	2	1,49650	61,959	4,3
58	-1	5	2	1,48367	62,555	0,2
59	6	2	0	1,47920	62,766	0,4
60	-3	3	3	1,47356	63,033	0,5
61	4	4	1	1,46700	63,348	1,3
62	-6	2	2	1,45167	64,096	2,0

63	4	2	2	1,44497	64,429	1,2
64	0	6	1	1,43516	64,923	1,9
65	5	3	1	1,42678	65,352	13,7
66	-3	5	2	1,41610	65,907	7,3
67	1	5	2	1,41360	66,039	5,3
68	-2	6	1	1,40241	66,634	0,2
69	2	2	3	1,39347	67,118	3,3
70	-7	1	1	1,37991	67,866	1,7
71	0	4	3	1,34920	69,630	1,2
72	2	6	1	1,34370	69,957	0,3
73	-7	1	2	1,33468	70,500	4,8
74	6	2	1	1,33010	70,779	3,7
75	5	1	2	1,32810	70,901	2,3
76	-5	3	3	1,32177	71,293	2,8
77	-6	4	1	1,31804	71,525	1,4
78	-4	4	3	1,29972	72,693	0,7
79	-3	1	4	1,29141	73,236	3,2
80	-2	6	2	1,28834	73,439	7,0
81	6	4	0	1,28472	73,680	3,4
82	-4	0	4	1,26971	74,699	1,9
83	0	0	4	1,26612	74,947	3,8
84	4	6	0	1,26211	75,226	2,1
85	3	5	2	1,25282	75,882	5,0
86	-1	7	1	1,24366	76,542	0,9
87	-3	5	3	1,23185	77,411	0,2
88	-7	3	2	1,23036	77,523	0,5
89	2	4	3	1,22735	77,748	0,3
90	5	3	2	1,22546	77,891	0,5
91	1	7	1	1,22205	78,150	1,9
92	0	2	4	1,21859	78,414	1,0
93	-7	1	3	1,21667	78,562	0,8
94	7	1	1	1,20676	79,333	0,4
95	-5	1	4	1,20527	79,451	0,2
96	5	5	1	1,20413	79,541	0,3
97	1	1	4	1,20047	79,832	0,2
98	-8	0	2	1,19896	79,953	0,3
99	-3	3	4	1,19622	80,173	0,5

100	-1	3	4	1,19471	80,295	0,2
101	6	0	2	1,19368	80,379	0,2
102	1	5	3	1,18937	80,730	0,3
103	3	7	0	1,18710	80,916	0,2
104	4	6	1	1,18450	81,131	0,3
105	4	2	3	1,17802	81,672	0,5
106	8	0	0	1,17501	81,926	1,3
107	-8	2	2	1,15837	83,363	0,3
108	-6	4	3	1,15540	83,625	0,8
109	6	2	2	1,15360	83,785	1,4
110	-6	0	4	1,15139	83,983	2,3
111	2	0	4	1,14604	84,465	0,1
112	-5	5	3	1,13898	85,111	0,4
113	-7	3	3	1,13609	85,379	0,6
114	7	3	1	1,12801	86,139	0,2
115	-5	3	4	1,12679	86,255	0,3
116	0	6	3	1,11984	86,923	0,4
117	2	2	4	1,11043	87,847	1,0
118	-4	4	4	1,10517	88,373	0,3
119	-7	5	1	1,10183	88,711	0,3
120	0	8	1	1,09579	89,330	0,2
121	2	8	0	1,09168	89,758	0,3

البطاقة المرجعية الموافقة لطور الأباتيت في العينات المغموسة للفترات 7 يوم، 14 و 21 يوم:

Name and formula

Reference code: 96-900-3554

Mineral name: Carbonate-hydroxylapatite

Compound name: Carbonate-hydroxylapatite

Common name: Carbonate-hydroxylapatite

Chemical formula: $\text{Ca}_{10.00}\text{P}_6.00\text{O}_{26.14}\text{H}_{2.60}\text{C}_{0.02}$

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	0	0	8,18134	10,805	9,4
2	0	1	1	5,26606	16,822	2,7
3	1	1	0	4,72350	18,771	3,1
4	0	2	0	4,09067	21,708	3,9
5	1	1	1	3,89426	22,817	8,0
6	0	2	1	3,51624	25,309	1,5
7	0	0	2	3,44050	25,875	48,8
8	1	0	2	3,17148	28,114	4,9
9	1	2	0	3,09226	28,849	20,9
10	1	2	1	2,82054	31,698	100,0
11	1	1	2	2,78099	32,161	75,5
12	0	3	0	2,72711	32,814	45,5
13	0	2	2	2,63303	34,022	14,8
14	3	0	1	2,53526	35,376	2,7
15	2	2	0	2,36175	38,071	0,3
16	1	2	2	2,29985	39,137	4,7
17	3	1	0	2,26910	39,690	22,7
18	2	2	1	2,23383	40,343	1,7

19	0	1	3	2,20852	40,826	0,2
20	3	1	1	2,15495	41,888	6,9
21	0	3	2	2,13716	42,253	0,7
22	1	1	3	2,06328	43,843	6,3
23	0	4	0	2,04534	44,248	0,7
24	0	2	3	2,00063	45,291	2,5
25	0	4	1	1,96056	46,270	0,2
26	2	2	2	1,94713	46,608	42,8
27	3	1	2	1,89422	47,990	10,6
28	3	2	0	1,87693	48,461	5,9
29	1	2	3	1,84221	49,434	31,3
30	2	3	1	1,81077	50,352	12,7
31	4	1	0	1,78531	51,121	8,8
32	0	4	2	1,75812	51,970	8,1
33	0	3	3	1,75536	52,058	0,8
34	1	4	1	1,72810	52,943	0,6
35	0	0	4	1,72025	53,203	20,5
36	1	0	4	1,68344	54,462	0,7
37	2	3	2	1,64769	55,745	8,4
38	2	2	3	1,64541	55,829	0,0
39	5	0	0	1,63627	56,168	0,0
40	1	1	4	1,61639	56,921	0,1
41	1	3	3	1,61311	57,048	3,0
42	0	5	1	1,59188	57,880	1,1
43	0	2	4	1,58574	58,125	0,1
44	1	4	2	1,58467	58,169	1,5
45	3	3	0	1,57450	58,581	1,3
46	4	2	0	1,54613	59,764	6,7
47	3	3	1	1,53483	60,249	4,4
48	0	4	3	1,52655	60,610	0,0
49	4	2	1	1,50852	61,412	3,9
50	2	1	4	1,50329	61,649	3,8
51	5	0	2	1,47767	62,838	5,4
52	1	5	0	1,46941	63,232	2,4
53	0	3	4	1,45497	63,934	5,4
54	2	3	3	1,45257	64,052	7,7
55	1	5	1	1,43701	64,829	10,2

56	3	3	2	1,43170	65,100	2,3
57	2	4	2	1,41027	66,214	1,0
58	4	1	3	1,40884	66,290	0,9
59	2	2	4	1,39050	67,280	0,0
60	1	3	4	1,37084	68,377	0,5
61	0	6	0	1,36356	68,793	0,2
62	1	0	5	1,35713	69,165	0,0
63	1	5	2	1,35133	69,505	1,8
64	3	4	0	1,34500	69,879	0,4
65	6	0	1	1,33755	70,326	0,0
66	5	0	3	1,33205	70,659	0,1
67	1	1	5	1,32126	71,324	0,3
68	3	4	1	1,32002	71,401	5,1
69	0	4	4	1,31652	71,621	0,2
70	2	5	0	1,31006	72,029	3,4
71	0	2	5	1,30436	72,393	0,1
72	3	3	3	1,29809	72,799	0,3
73	2	5	1	1,28695	73,532	1,9
74	4	2	3	1,28205	73,859	4,9
75	3	2	4	1,26818	74,804	1,6
76	0	6	2	1,26763	74,842	0,9
77	1	2	5	1,25731	75,564	4,8
78	4	3	2	1,25268	75,892	3,6
79	1	6	0	1,24764	76,254	1,5
80	4	1	4	1,23876	76,900	4,6
81	1	5	3	1,23728	77,009	5,6
82	3	0	5	1,22862	77,653	0,1
83	6	1	1	1,22763	77,728	0,4
84	5	2	2	1,22431	77,978	7,3
85	2	2	5	1,18906	80,755	0,3
86	5	0	4	1,18559	81,040	0,3
87	4	4	0	1,18087	81,432	2,7
88	3	1	5	1,17670	81,783	0,7
89	6	1	2	1,17290	82,104	0,7
90	6	0	3	1,17208	82,174	0,0
91	5	3	0	1,16876	82,458	0,6
92	4	4	1	1,16386	82,882	1,2

93	3	3	4	1,16145	83,092	1,0
94	3	4	3	1,16023	83,199	4,7
95	3	5	1	1,15226	83,905	0,1
96	4	2	4	1,14992	84,114	3,4
97	0	0	6	1,14683	84,393	1,9
98	0	4	5	1,14180	84,852	0,1
99	2	5	3	1,13758	85,241	1,4
100	1	0	6	1,13573	85,413	0,1
101	6	2	0	1,13455	85,523	0,4
102	2	6	1	1,11943	86,962	0,1
103	1	5	4	1,11729	87,171	3,3
104	4	4	2	1,11692	87,207	0,4
105	1	1	6	1,11446	87,449	5,4
106	3	2	5	1,10983	87,906	2,0
107	5	3	2	1,10665	88,224	4,0
108	0	2	6	1,10426	88,465	0,1
109	6	1	3	1,09599	89,310	0,3
110	1	4	5	1,08996	89,938	0,1