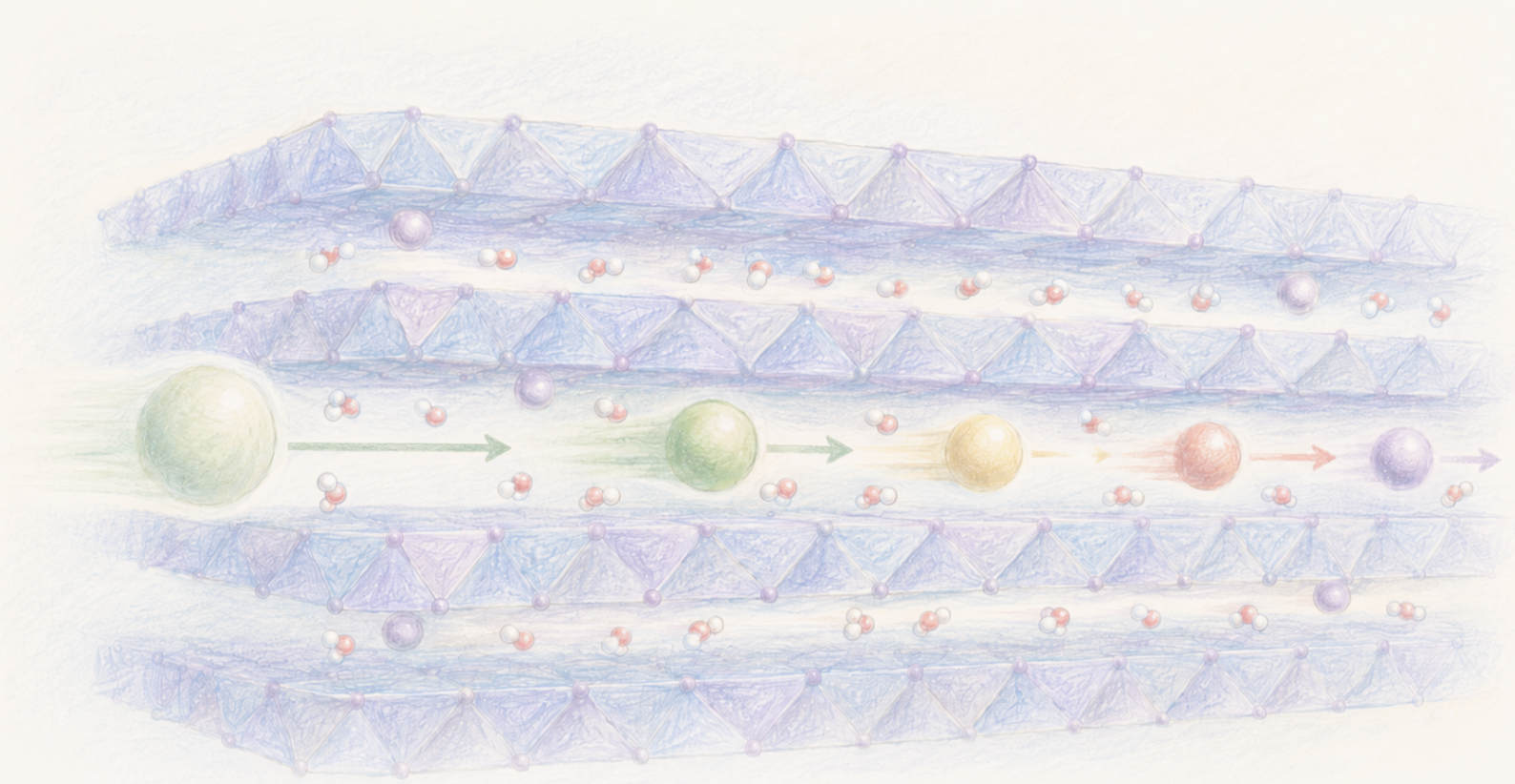


The Clean Paper

WHAT THE PAPER SAYS · WHAT IT DOESN'T · WHY IT MATTERS

تثبيت قناة معدنية مملوءة بالماء ساعد على فصل أيونات عناصر أرضية نادرة شديدة التشابه

أبقى المغنيسيوم بفوة مائية في أكسيد المنغنيز قرب عرض غلاف الماء المحيط بأيون لانثانيد، وحسن إثراء أزواج مختارة في اختبارات مخبرية. استخدم العمل المثبت مليلترات من المحلول ومليغرامات من المادة؛ أما التشغيل بالتدفق والعمر الطويل عبر الدورات والأداء البيئي التجاري فما تزال غير مثبتة.

Written by Laura Nesso · Cross-checked by Cinzia Vaglio · Edited by Michele Renda · Figures by Laura Nesso and Nova Vela · AI-assisted, human-reviewed

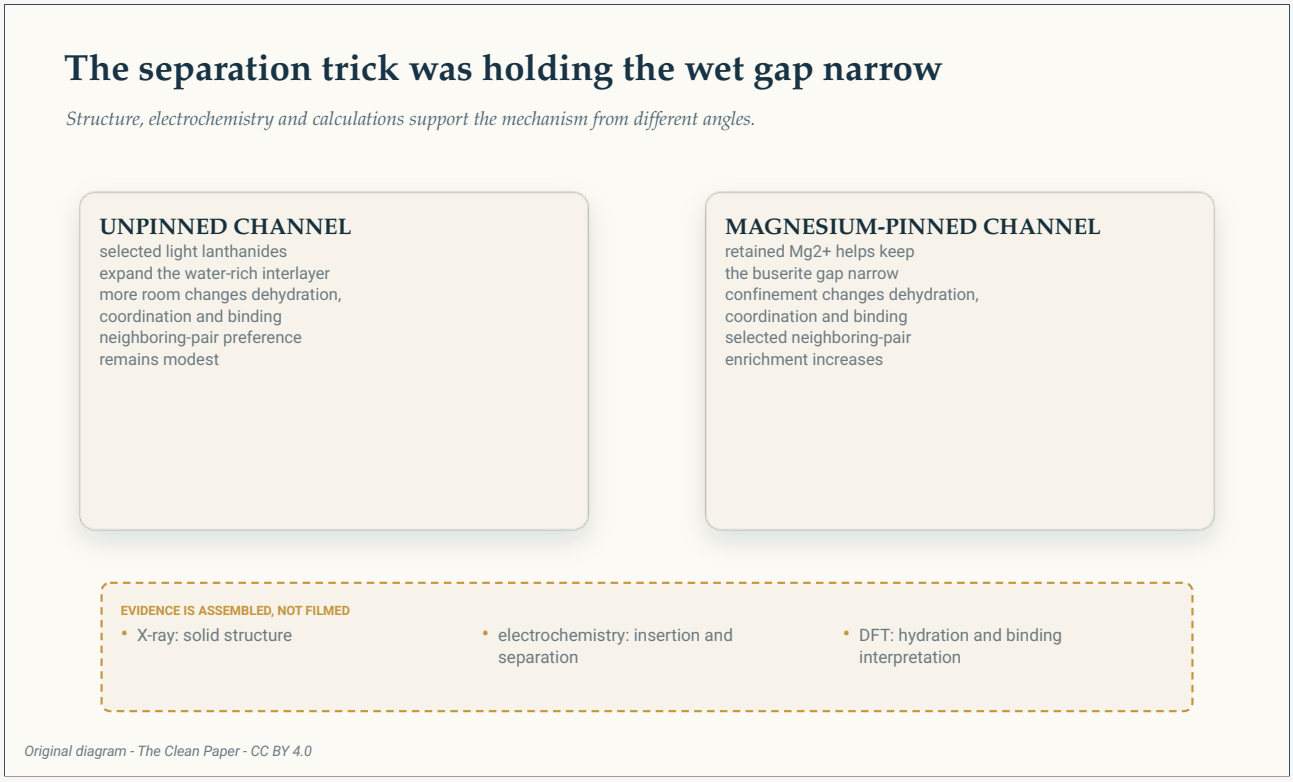
Paper: *Pinning angstrom-size solid ionic channels for rare-earth element separation*, Siqi Zou, Jiadong Liu, Woo Cheol Jeon, Maoyu Wang, Ronghui Wu, Yu Han, Gangbin Yan, Grant T. Hill, Xiaolin Yue, Hua Zhou, George C. Schatz & Chong Liu, Nature Chemical Engineering ,3 413-402 (2026) · DOI: 8-00418-026-s44286/1038.10

تثبيت قناة معدنية مملوءة بالماء ساعد على فصل أيونات عناصر أرضية نادرة شديدة التشابه

يصعب فصل أيونات العناصر الأرضية النادرة للسبب نفسه الذي يجعل التمييز بين الإخوة من بعيد صعباً: الفروق حقيقية، لكنها صغيرة.

تقع اللانثانيدات إلى جوار بعضها في الجدول الدوري وتشكل عادة أيونات بالشحنة نفسها. وتتغير أحجامها تدريجياً عبر السلسلة، بينما يبقى سلوكها الكيميائي متشابهاً. ولذلك يعتمد التكرير الصناعي على خطوات فصل متكررة كثيرة.

تناولت دراسة مخبرية جديدة المشكلة عبر الحصر. استخدم الباحثون صفائح مكدسة من أكسيد المنغنيز وبينها فجوة مملوءة بالماء. يقترب أيون الأرض النادرة من هذه الفجوة محاطاً بجزيئات ماء. من دون دعامة، يمكن للصفائح أن تتباعد لاستيعابه. عملت أيونات المغنيسيوم كدعامة: عندما بقيت بين الصفائح، ساعدت على إبقاء الفجوة ضيقة. عندها دفعت أيونات العناصر الأرضية النادرة المختلفة تكاليف طاقة مختلفة للتخلص من بعض الماء، ودخول القناة، والارتباط بذرات الأكسجين في الصلب.



القناتان غير المثبتة والمثبتة بالمغنيسيوم تفسيران آليان تدعمهما قياسات البنية والكيمياء الكهربائية والحسابات. لم ترصد أي تجربة واحدة التسلسل الجزيئي الكامل مباشرة.

The Clean Paper CC BY 0.4

بالنسبة إلى زوج واحد مختبر، اللانثانوم والنيوديميوم، رفع هذا **التثبيت** عامل الإثراء من 6.1 إلى **4.5**. وبالنسبة إلى اللانثانوم والبراسيوديميوم ارتفع من 5.1 إلى **2.4**. يقارن عامل الإثراء نسبة الأيونين بعد الفصل بنسبتهما قبل الفصل. قيمة 1 تعني عدم وجود تفضيل، وقيمة 4.5 تعني أن المادة المحتجزة فضلت النيوديميوم على اللانثانوم بقوة أكبر 4.5 مرات مما فعل الخليط الابتدائي.

هذه نتائج مخبرية مهمة ومحددة لأزواج بعينها. وليست دليلاً على أن كل العناصر الأرضية النادرة يمكن الآن فصلها بسهولة، أو أن عملية تدفق مستمرة قد أُثبتت، أو أن الاستخلاص بالمذيبات يمكن استبداله.

أقوى فكرة في الورقة أصغر من مصفاة: منع فجوة معدنية مبللة من الاتساع.

الأيون في الماء أكبر من الذرة العارية

تشمل العناصر الأرضية النادرة اللانثانيدات إضافة إلى السكانديوم والإيتريوم. اختبرت الدراسة اثني عشر أيون لانثانيد موجب الشحنة من اللانثانوم إلى الإيتربيوم. واستُبعد السيريوم لأنه يغير حالة الأكسدة بسهولة، واستُبعد البروميثيوم المشع.

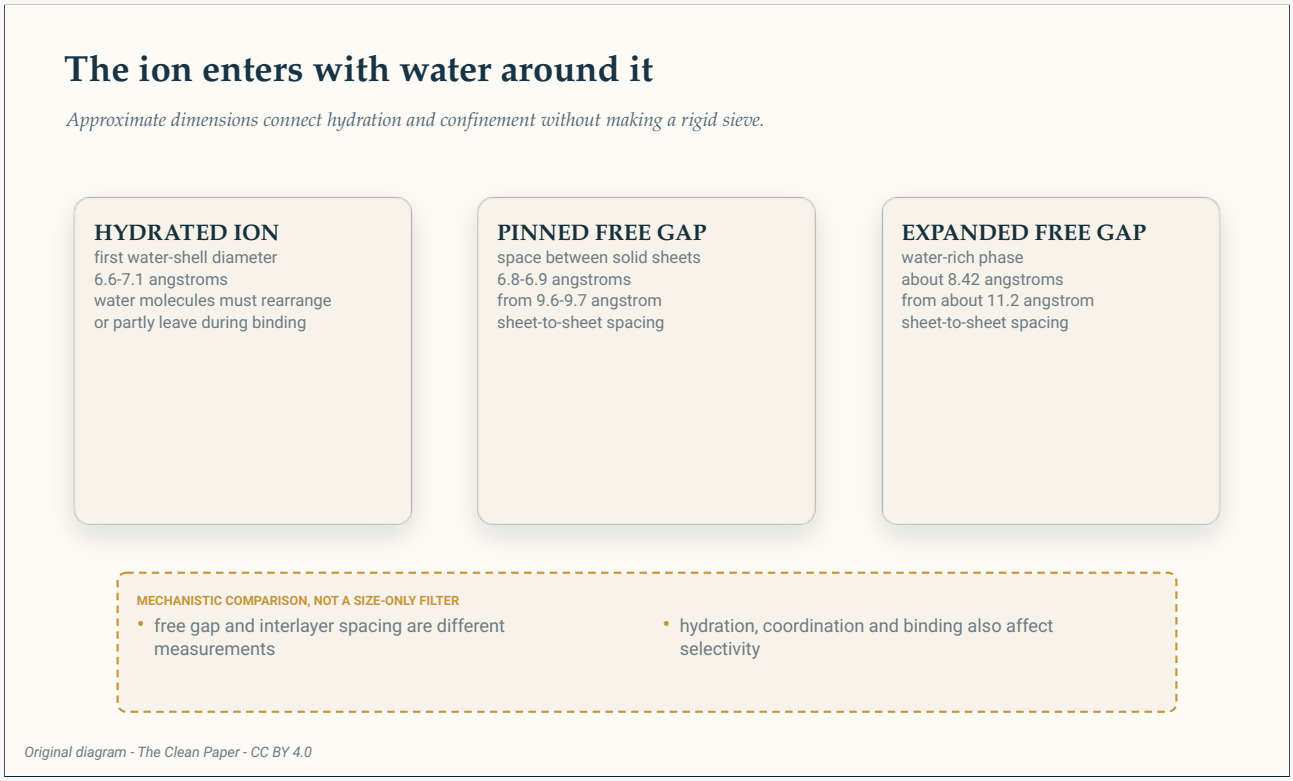
في الماء، لا يسافر الأيون وحده. ترتب جزيئات الماء نفسها حول شحنته لتشكل **غلاف إماهة**. ولكي يدخل قناة ضيقة ويرتبط بصلب، قد يحتاج الأيون إلى إعادة ترتيب جزء من طبقة الماء هذه أو التخلي عنه. وتعتمد الكلفة الطاقية على كل من الأيون وبيئته.

تقاس الأبعاد بـ**الأنغستروم (Å)**. الأنغستروم الواحد يساوي واحداً من عشرة مليارات من المتر (**1 Å** = 10^{-10} **m**). وأُبلغ أن أقطار أغلفة الإماهة الأولى للانثانيدات المختبرة تبلغ تقريباً **6.6 إلى 7.1 Å**.

استخدم الباحثون أكسيد منغنيز مائياً طبقياً يسمى buserite. كانت صفائحه المكدسة متباعدة بنحو **6.9 إلى 7.9 أنغستروم**، مقاسة من موضع صفيحة متكرر إلى التالي. لكن الصفيحة نفسها تشغل حيزاً. ولذلك لم تكن الفجوة الحرة المملوءة بالماء بين الصفائح سوى نحو **8.6 إلى 9.6 أنغستروم**.

هذا الفرق مهم. تباعد طبقي قدره 7.9 أنغستروم ليس قناة مفتوحة بعرض 7.9 أنغستروم.

سببت بعض اللانثانيدات الأخف تمدد البنية إلى طور أكثر غنى بالماء. وهناك بلغ التباعد بين الصفائح نحو **2.11 أنغستروم** والفجوة الحرة المقدرة نحو **42.8 أنغستروم**. أما بنية قريبة أضيق، هي birnessite، فكانت فجوتها الحرة نحو **42.4 أنغستروم**.



المقارنة بين القطر التقريبي لغلاف الإماهة والفجوة الحرة المملوءة بالماء، لا بين أيون عار والتباعد الكامل بين الصفائح. الحجم جزء من الآلية، لا التفسير كله.

The Clean Paper CC BY 0.4

المعدن يستطيع التكيف مع الأيون

من دون تثبيت بالمغنيسيوم، لا تكون القناة غربالاً صلباً: صفائحها المكدسة يمكن أن تتحرك. في التجارب، جعلت الأيونات الأخف — اللانثانوم والبراسيوديميوم والنيوديميوم — المادة تمتص ماءً أكثر وتتسع. أما الأيونات الأثقل من اليوروبيوم حتى الإيتربيوم فمالت إلى إبقاء القناة الأضيق كما هي. ووقع السماريوم بين هذين السلوكين.

تسمي الورقة الاستجابة الأولى **المجموعة I** والثانية **المجموعة II**. هذه تسميات للطريقة التي جعلت بها الأيونات هذه المادة تحديدا تستجيب، وليست أرقام مجموعات من الجدول الدوري. وقد يتغير الحد الفاصل أيضاً تحت ظروف تجريبية أخرى.

ساعد هذا الاختلاف البنيوي في فصل الأزواج الواقعة بين المجموعتين. ففي التبادل الأيوني المباشر، بلغ عامل الإثراء المبلغ عنه **8.7** للانثانوم مقابل الديسبروسيوم، و**7.5** للبراسيوديميوم مقابل الديسبروسيوم، و**5.4** للنيوديميوم مقابل الديسبروسيوم، و**6.2** للنيوديميوم مقابل اليوروبيوم.

وكانت معظم الأزواج المتجاورة أصعب بكثير، مع عوامل إثراء تقارب 1.1. عامل قريب من 1 يعني تفضيلاً ضعيفاً. استطاعت المادة التمييز بسهولة أكبر عندما فضل الأيونان بنيتين مختلفتين للقناة مقارنة بما يحدث عندما يقعان قريبين داخل مجموعة الاستجابة نفسها.

المغنيسيوم يثبت القناة

استخدم الباحثون بعد ذلك **الإخماد الكهروكيميائي**: تفاعل كهربائي يُدخل الأيونات بين طبقات الصلب. بقيت أيونات المغنيسيوم في القناة أثناء دخول أيونات العناصر الأرضية النادرة. وساعد المغنيسيوم المحتجز على منع تباعد buserite من الزيادة.

داخل هذه الفجوة المبللة الأضيق، تكون المساحة المتاحة للأيون المميه الداخل أقل. تجمع الآلية المقترحة بين الحصر، ونزع جزء من الإماهة، والتنسيق، والارتباط. **التنسيق** يعني الذرات القريبة، وغالباً الأكسجين، التي تحيط مباشرة بالأيون وتتفاعل معه.

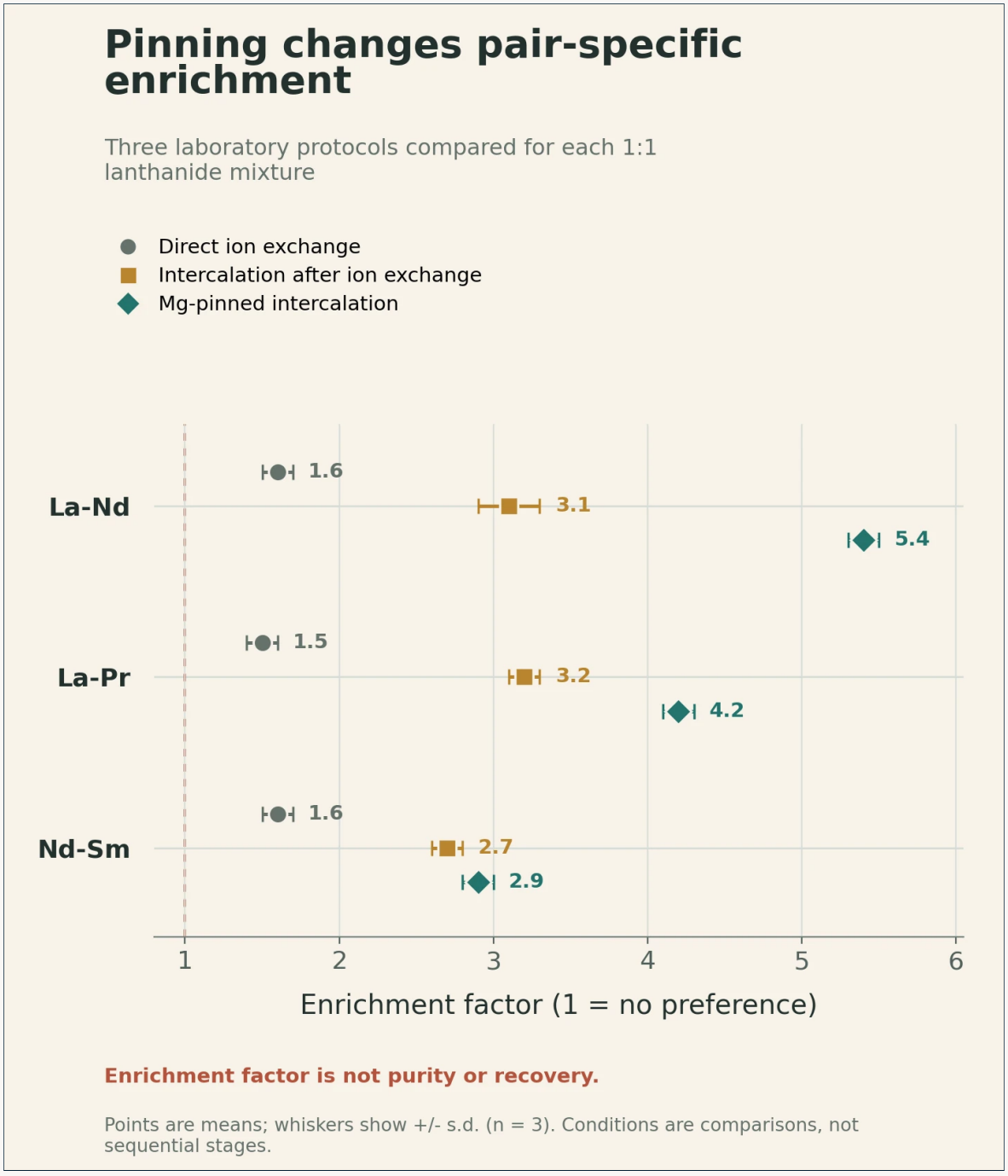
يأتي الدليل من عدة أنواع من العمل. تتبعت قياسات الأشعة السينية بنية الصلب. وقاست التجارب الكهروكيميائية الإدخال والفصل. وقارنت **نظرية دالة الكثافة**، وهي حساب كمومي ميكانيكي، البنى والإماهة والارتباط. تساعد الحسابات على تفسير الآلية؛ وليست فيلماً مباشراً لأيون واحد وهو يتحرك في القناة.

كما أن الآلية ليست ببساطة «تمر الأيونات الأصغر وتتوقف الأكبر». يساهم غلاف الماء، وكيفية استجابة الطبقات، وكلفة نزع الإماهة، وكيفية تنسيق الأيون مع الصلب جميعاً.

التثبيت حسن فصل أزواج متجاورة مختارة

كان أكبر تغير بارز للانثانوم والنيوديميوم: ارتفع الإثراء من **6.1** +/- **1.0** من دون تثبيت إلى **4.5** +/- **1.0** مع التثبيت بالمغنيسيوم. وارتفع اللانثانوم مقابل البراسيوديميوم من **5.1** +/- **1.0** إلى **2.4** +/- **1.0**. وارتفع النيوديميوم مقابل السماريوم من **6.1** +/- **1.0** إلى **9.2** +/-

.1.0



يقارن كل صف ثلاثة بروتوكولات مخبرية منفصلة، لا مراحل متتالية في عملية واحدة. عامل 1 يعني عدم وجود تفضيل؛ والقيم الأعلى تعني إثراءً أقوى خاصاً بالزوج. النقاط تمثل المتوسطات، والشوارب تمثل +/- الانحراف المعياري (n = 3).

The Clean Paper CC BY 0.4

عند pH يساوي 2، بلغت قيمة اللانثانوم-النيوديميوم **6.5** +/- **2.0**. ورفع المعدل الكهربائي خمسة أضعاف، من 1C.0 إلى 5C.0، خفضها من **4.5** +/- **1.0** إلى **3.4** +/- **4.0**. يقارن معدل C التيار الكهربائي المطبق بسعة المادة. ويمنح المعدل الأعلى الأيونات والصلب وقتاً أقل للاستجابة.

لا توجد قيمة واحدة تصف المادة عالمياً. يعتمد الإثراء على الزوج وبنية الصلب والحموضة ومعدل التشغيل.

كما تحدث الورقة المادة بأيونات وفيرة ليست من العناصر الأرضية النادرة. احتوت الخلائط الابتدائية على أيون أرضي نادر واحد لكل 1,000 أيون منافس. وبلغت قيم الانتقائية المبلغ عنها نحو **1,200** ضد الصوديوم، و**6,500** ضد الكالسيوم، و**1,700** ضد المغنيسيوم.

هذا دليل مفيد على أن الأيونات الشائعة لا تطغى تلقائياً على الفصل تحت هذه الظروف المخبرية. لكنه ليس اختباراً لسائل كامل مشتق من خام بكل معادنه وحموضته وملوثاته.

الإثراء والفصل والنقاء والاستنزاف والاسترداد نتائج مختلفة

تظهر في الورقة عدة مقاييس للأداء، ولا يمكن استبدال أحدها بالآخر.

يقارن **عامل الإثراء** نسبة أيونين بعد الفصل بنسبتهما قبل الفصل. قيمة 4.5 تعني أن المادة الملتقطة فضلت أحد عضوي الزوج 4.5 مرات أكثر مما فعل الخليط الابتدائي.

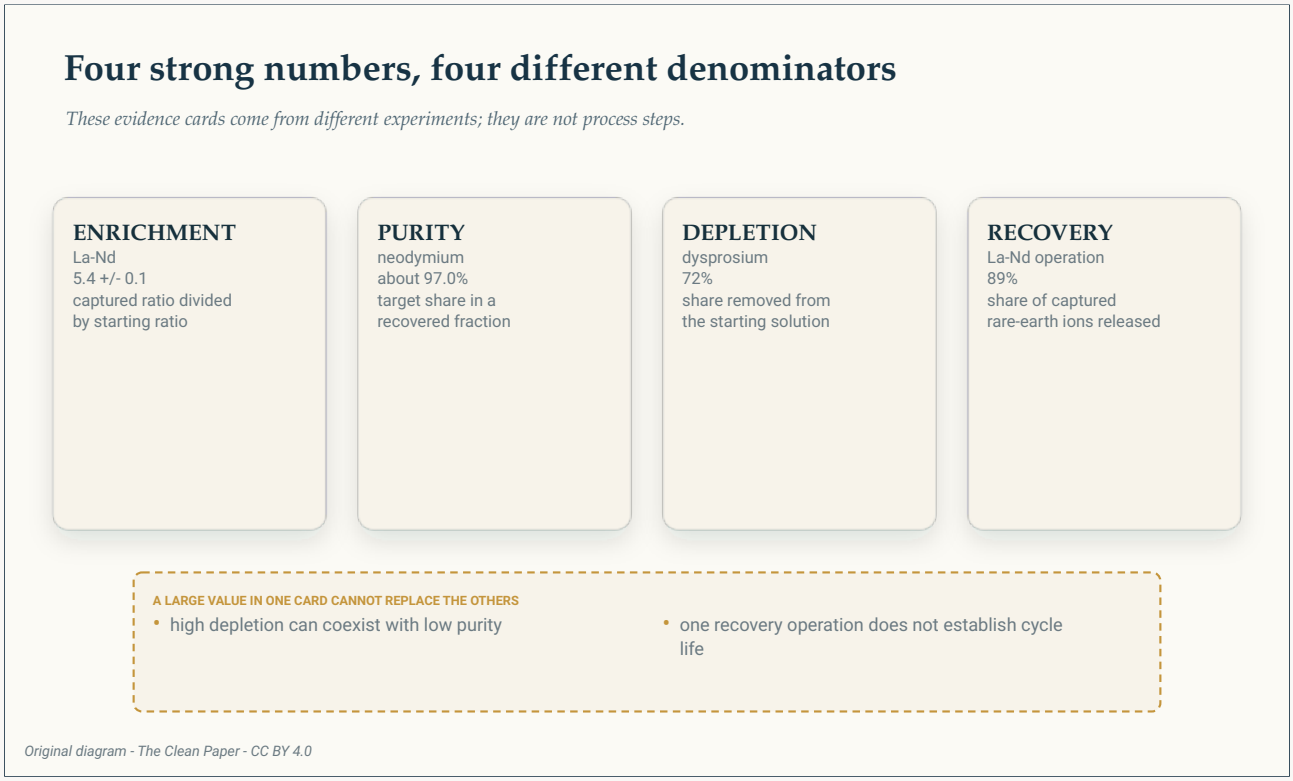
ويأخذ **عامل الفصل** في الحسبان أيضاً ما يبقى في السائل: يقارن كمية كل أيون الملتقطة بكمية غير الملتقطة منه، ثم يقارن الميزانين. ولذلك يمكن أن يرتفع مع إزالة مادة أكثر حتى عندما يتبع عامل الإثراء نمطاً مختلفاً.

النقاء هو حصة أيون مختار في جزء مستعاد. بلغت عروض من مرحلتين نحو **97.0% نقاء نيوديميوم** و**92.3% نقاء ديسبروسيوم** في المسارات المحددة.

الاستنزاف هو الجزء المُزال من المحلول الابتدائي. أزالت ثماني إضافات متتالية، كل منها 10 مليغرامات من المسحوق، **72% من الديسبروسيوم** في اختبار نيوديميوم-ديسبروسيوم وأنتجت عامل فصل تراكمي قدره 8.10.

الاسترداد يسأل كم يمكن تحريره لاحقاً من أيون جرى التقاطه. استعاد التبادل الأيوني العكسي **80%** في عملية نيوديميوم-ديسبروسيوم واحدة. واستعاد الإخراج الكهروكيميائي **89%** في عملية لانثانوم-نيوديميوم.

يُظهر الاسترداد قابلية العكس. لكنه لا يثبت عدد مرات إعادة استخدام قطب مع الحفاظ على الأداء.



أربعة مقاييس مبلغ عنها تستخدم مقامات مختلفة وتأتي من تجارب مختلفة. إنها بطاقات أدلة، لا مراحل متتالية لعملية واحدة.

The Clean Paper CC BY 0.4

لماذا يمكن لنسبتين مئويتين مثيرتين للإعجاب أن تعنيا شيئين مختلفين؟

غير كثيرة أيونات معه خرجت إذا لكن مرتفع. استنزاف هذا الابتدائي. السائل من ما أيون من 90% تزيل عملية أن افترض معظم تُرك إذا ضعيفاً استرداداً النقاء شديد صغير جزء يمثل قد وبالعكس، النقاء. منخفضة المستعادة المادة تظل فقد مرغوبة، فقط. رقم أكبر لا الموازنات، هذه كل إلى يحتاج العملية تقييم وراءه. الهدف

الجهاز المثبت ما يزال تجربة في كأس مخبري

بدأت الاختبارات الكهروكيميائية الموجهة للمقياس بـ**5 ملیلترات** من محلول يحتوي 25 مليمولاً لكل لتر من كل أيون. وحملت الأقطاب نحو **25 إلى 40 ملیغراماً** من المادة الفعالة.

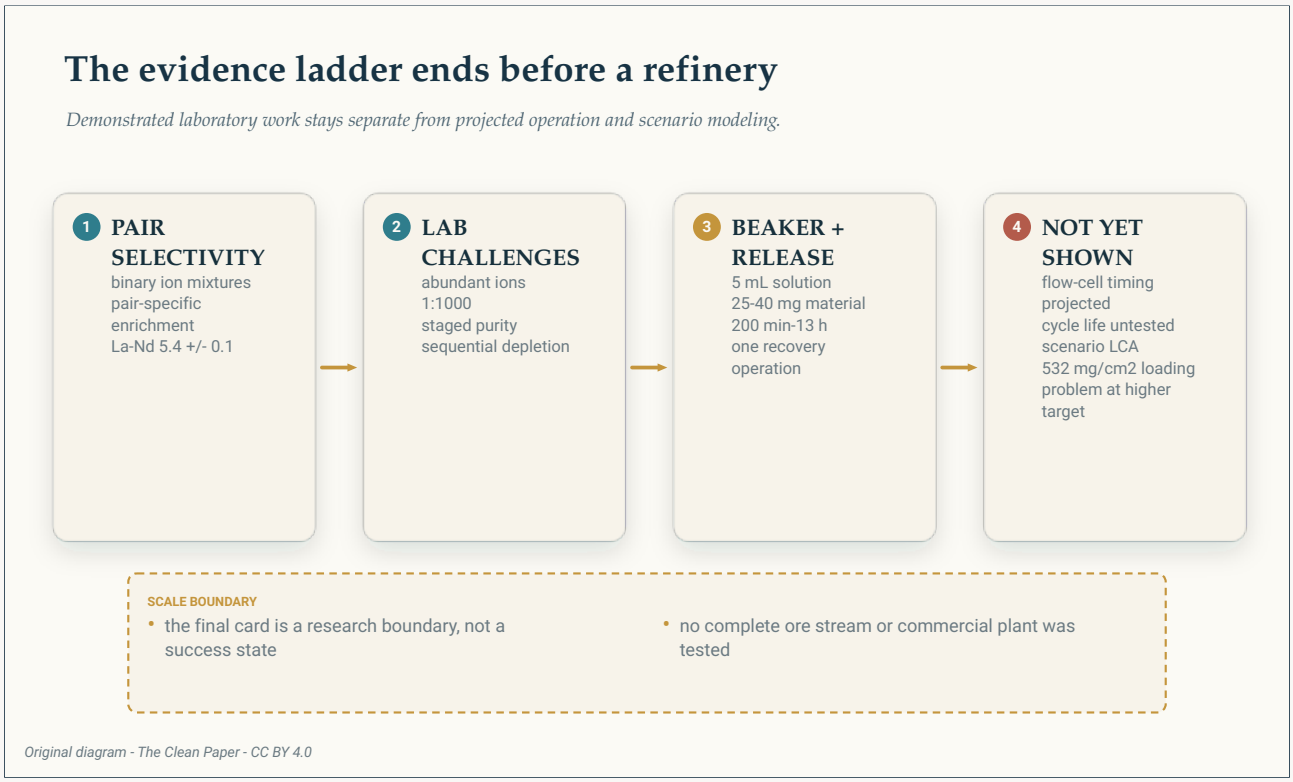
أزال قطب واحد نحو 40% من النيوديميوم. وبلغت ثلاثة أقطاب استُخدمت على التوالي نحو **90% استنزاف** وعامل فصل تراكمي **6.16 +/- 4.0**. وبحسب معدل التشغيل، استمرت التفاعلات من **200 دقيقة إلى 13 ساعة**.

ينبغي أن تكون هذه الأبعاد والأزمنة جزءاً من القصة الرئيسية لأنها تحدد ما أُثبت فعلاً.

ويحدد الملحق أيضاً حداً لنقل الكتلة. بالنسبة إلى هدف في كأس بتركيز أعلى، قُدر أن الوصول إلى 50% من الاستنزاف الكلي يحتاج إلى **قطب بكتلة 266 ملیغراماً، أو 532 ملیغراماً من المادة الفعالة لكل سنتيمتر مربع**. تعبئة هذا القدر من المادة على القطب الصغير ستجعل من

الصعب على الأيونات الذائبة الوصول إليها كلها. لذلك انتقل المؤلفون إلى محلول أكثر تخفيفاً في تجربة الكأس.

تظهر خلية تدفق افتراضية فقط كتوقع. فبالنسبة إلى خلية مفترضة بحجم 25.1 ملليتر مع قطب 5 × 5 سنتيمترات، يقدر الملحق نحو **20 دقيقة عند 1C** أو **40 دقيقة عند 5C.0** للوصول إلى نحو 90% استنزاف. ولم يُبلغ عن تجربة فعلية بهذه الخلية.



ينتهي السلم عند حد واضح: توجد أدلة مخبرية ثنائية ومتعددة المراحل، بينما تبقى أزمنة التدفق والأداء البيئي توقعات أو سيناريوهات لا عروضاً مثبتة على مقياس مصنع.

The Clean Paper CC BY 0.4

المقارنة البيئية سيناريو، لا نتيجة مصنع

يقارن تقييم دورة الحياة في الملحق خطوات فصل تنتهي بأكاسيد العناصر الأرضية النادرة، ويبلغ عن المدخلات لكل **1 كيلوغرام من أكسيد النيوديميوم**.

ولا يشمل التعدين أو المعالجة الأولية للخام أو سلسلة تكرير تجارية كاملة. تمثل العملية المخبرية بافتراضات مجمعة من مصادر متعددة. أعمار الأقطاب البالغة **10** و**20** و**100 دورة** قيم سيناريو وحساسية، لا متانة قيسَت في هذه الدراسة. ويفترض النموذج إمكان إعادة استخدام محلول استرداد المغنيسيوم حتى يتغير تركيزه 10%، ويفترض **إعادة تدوير 95% من الماء**، ويتضمن التكليس عند 450-600 درجة مئوية لساعتين رغم أن التكليس لم يُثبت تجريبياً هنا.

تقييم دورة الحياة يحسب الأعباء البيئية ضمن حد نظام معلن. ولا تكون إجابته أوسع من هذا الحد ولا أكثر موثوقية من جرد المدخلات وافتراضات التوسع.

يمكن للتحليل تحديد مواضع أهمية الطاقة والمواد وإعادة الاستخدام. لكنه لا يستطيع إثبات أن نسخة تجارية سيكون أثرها البيئي أقل من الاستخلاص الصناعي بالمذيبات.

آلية ومنصة وطريق هندسي طويل

تثبت الورقة أن تباعد وبيئة كيميائية لصلب طبقي مميه يمكن التحكم فيهما عمداً لتحسين فصل لانثانيدات مختارة. لم يضف تثبيت المغنيسيوم مجرد موقع ارتباط كيميائي آخر؛ بل قيد البنية التي كان على الأيونات المحاطة بالماء أن تتحرك خلالها.

تفتح النتيجة أسئلة عملية. هل يصمد الأداء أمام مخاليط حقيقية مشتقة من الخام؟ هل يمكن تصنيع الأقطاب بتحميل كتلي عملي؟ ما مدى استقرار أكسيد المنغنيز عبر دورات كثيرة من الإدخال والإطلاق؟ هل تستطيع خلية مستمرة الحفاظ على الانتقائية والإنتاجية وتوازن الماء؟ وكيف تبدو المقارنة البيئية مع جرد مقاس على مقياس تجريبي؟

لا تجيب التجربة عن هذه الأسئلة. لكنها تجعلها أكثر تحديداً.

الإنجاز ليس مصفاة أرضية نادرة مكتملة. بل دليل على أن بضعة أنغستروم من حيز مملوء بالماء ومضبوط يمكن أن تغير فصلاً صعباً.

الخلاصة الواضحة

استخدم الباحثون أكسيد منغنيز مائياً طبقياً لفصل أزواج مختارة من أيونات اللانثانيدات في الماء. بلغت الفجوة الحرة للمادة نحو 9.6-8.6 أنغستروم، قريبة من قطر أغلفة الإماهة الأولى المبلغ عنه للأيونات البالغ 1.7-6.6 أنغستروم. ساعد المغنيسيوم المحتجز على تثبيت القناة وحسن الإثراء الخاص بأزواج، بما في ذلك اللانثانوم-النيوديميوم من 6.1 إلى 4.5 واللانثانوم-البراسيوديميوم من 5.1 إلى 2.4. كما أبلغت الدراسة عن تحديات بأيونات وفيرة، ونقاء على مراحل، واستنزاف متسلسل، وعمليات استرداد. بقي المقياس المثبت عند اختبارات كأس بحجم 5 مليلترات مع 25-40 مليغراماً من المادة الفعالة وأزمنة تفاعل من 200 دقيقة إلى 13 ساعة. كانت أزمنة خلية التدفق توقعات، ولم يُختبر إعادة الاستخدام عبر دورات كثيرة، واعتمدت مقارنة دورة الحياة على افتراضات مقياس مخبري. تدعم الورقة آلية حصر ومنصة مخبرية، لا بديلاً صناعياً مثبتاً للاستخلاص بالمذيبات.

مراجعة بلا تهويل

ما الذي تُظهره الورقة: إبقاء فجوة مائية في أكسيد المنغنيز المميه قرب 9.6-8.6 أنغستروم باستخدام مغنيسيوم محتجز غيّر فصل أزواج لانثانيدات مختارة. وتدعم القياسات البنيوية والكيمياء الكهربائية والحسابات آلية تشمل الحصر ونزع الإماهة والتنسيق والارتباط.

ما الذي أدى أفضل أداء: تحت ظروف محددة، بلغ إثراء اللانثانوم-النيوديميوم 4.5 +/- 1.0 واللانثانوم-البراسيوديميوم 2.4 +/- 1.0. واختلفت قيم الأزواج الأخرى. وأبلغت تجارب منفصلة عن النقاء والاستنزاف والاسترداد، وهي تستخدم مقامات مختلفة.

ما الذي لا تُظهره: فاصل عالمي لكل العناصر الأرضية النادرة؛ التشغيل على تيار خام كامل؛ خلية تدفق مستمرة مثبتة؛ أقطاباً متينة عبر دورات كثيرة؛ استبدال الاستخلاص بالمذيبات؛ أو تفوقاً بيئياً تجارياً مثبتاً.

حدود المقياس الرئيسية: استخدمت الاختبارات المثبتة 5 ميليترات من المحلول ونحو 25-40 ملیغراماً من المادة الفعالة و200 دقيقة إلى 13 ساعة. وأظهر هدف أعلى تركيزاً مشكلة تحميل قدره 532 ملیغراماً لكل سنتيمتر مربع. أزمنة التدفق مستقرأة. وكان عمر القطب ومدخلات إعادة التدوير الرئيسية في تقييم دورة الحياة افتراضات.

ما مقدار الثقة المناسبة للقارئ العام؟ ثقة عالية في القياسات المخبرية المبلغ عنها للأزواج والظروف المسماة. وثقة متوسطة في التفسير الجزيئي المقترح لأنه يجمع بنية وكيمياء كهربائية مباشرة مع الحسابات. وثقة منخفضة في أن البيانات الحالية تتنبأ بالإنتاجية الصناعية أو العمر التشغيلي أو الأداء البيئي.

المصادر

Engineering Chemical Nature separation, element rare-earth for channels ionic solid angstrom-size Pinning al., et Zou
(2026) 413-402 ,3
https://doi.org/10.1038/s44286-026-00418-8