

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АТОМОВ Co, Mn, Fe С КАЛЬЦИТОМ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

© 2019 г. Т.Т. Магкоев^{a, b*}, В.Б. Заалишвили^a, О.Г. Бурдзиева^a,
Г.Э. Туаев^a, Г.С. Григоркина^b

^a Геофизический институт Владикавказского научного центра РАН
Россия, 362002 Владикавказ, ул. Маркова, 93а

^b Северо-Осетинский государственный университет им. К.Л. Хетагурова,
Россия, 362025 Владикавказ, ул. Ватутина, 44-46

*e-mail: t_magkoev@mail.ru

Поступила в редакцию 09.10.2017 г.

После доработки 17.01.2018 г.

Принята к публикации 27.02.2018 г.

Адсорбция атомов Co, Mn, Fe на поверхности кальцита в условиях сверхвысокого вакуума, а также взаимодействие сформированных адсорбционных систем с водой исследованы методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Показано, что атомы Mn и Fe на поверхности кальцита образуют твердые растворы $\text{CaCO}_3/\text{Mn}(\text{Fe})\text{CO}_3$, в то время как преимущественными соединениями при адсорбции Co являются CoO и Co_3O_4 . При взаимодействии с водой поверхностные соединения Mn и Fe не претерпевают существенных изменений в отличие от оксидов кобальта, которые частично превращаются в растворимые гидроксिलированные комплексы.

Ключевые слова: кальцит, кобальт, марганец, железо, адсорбция металлов, межфазные границы раздела, растворимость ионов, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

DOI: 10.31857/S0016-752564189-95

ВВЕДЕНИЕ

Оксиды и карбонаты металлов в той или иной модификации являются основными составляющими земной коры (минералы). С ними взаимодействуют присутствующие в воде ионы, органические вещества и другие соединения. Такие частицы могут быть адсорбированы на поверхности минералов, в результате чего может иметь место ряд превращений, таких как, например, ионообменные реакции. Изучение особенностей видоизменения поверхности минералов в результате таких реакций может позволить определить закономерности взаимодействия с ними находящихся в воде ионов и соединений. Установление особенностей молекулярных взаимодействий на границе раздела минерал/раствор позволит определить и характер распространения загрязнений в земной коре (в частности, тяжелых металлов). Получение достаточно полной картины явлений на границе раздела требует необходимости определения скоростей адсорбции, десорбции, реакций осаждения и растворения

в разнообразных внешних условиях, а также детального описания свойств взаимодействующих частиц и адсорбционных центров поверхности минерала (Hochella, White, 1990).

Приблизительно 1/6 часть осадочных пород Земли состоит из карбонатных минералов (Garrels, Mackenzie, 1971). При этом кальцит, ромбоэдрическая модификация карбоната кальция (CaCO_3), является основным компонентом таких пород, в связи с чем имеется довольно обширная литература по исследованию закономерностей взаимодействия жидких, твердых и газообразных фаз с его поверхностью (Гаськова и др., 2009; Файзиев, Гафуров, 2010; Reeder, 1983; Callagon et al., 2017). Показано, в частности, что двухвалентные катионы металлов в одном случае образуют поверхностные гидратированные комплексы, в другом — проникают в решетку кальцита с образованием поверхностных слоев карбонатов. В недавних работах (Xu et al., 2017; Xu et al., 2015) показано, например, что при адсорбции Mn^{2+} , Cd^{2+} из водного раствора на поверхности CaCO_3 (1014) образуется

структурно согласованный с подложкой упорядоченный тонкий слой карбонатов металлов, несмотря на несогласованность постоянных решеток подложки и адсорбата. Формирование таких упорядоченных структур происходит в результате релаксации напряжений при росте пленки из раствора и образовании твердых растворов на границе раздела, имеющих состав, отличающийся от термодинамически стабильных фаз соответствующих массивных материалов. Особенность для кобальта заключается в том, что рост поверхностных соединений не происходит вдоль какого-либо кристаллографического направления. Это, по мнению авторов (Xu et al., 2015), свидетельствует о том, что твердый раствор $(Ca, Co)CO_3$ на поверхности не образуется. Вместо этого происходит образование смешанной гидроксид-карбонатной кобальтовой фазы $Co_2(OH)_2CO_3$ на кальцитовом субстрате. При изучении взаимодействия кальцита с водным раствором Co^{2+} авторы (Kornicker et al., 1985) пришли к выводу, что происходит только процесс адсорбции кобальта на поверхности без образования $CoCO_3$. В водном растворе Co^{2+} с высокой концентрацией ионов происходит растворение поверхности кальцита с переходом ионов Ca^{2+} в раствор, сопровождающееся адсорбцией Co^{2+} (González-López et al., 2017). При этом образуется слой толщиной 12 нм, первоначально формируемый гидроксогруппой $Co-OH$, переходящей в копреципитат. Подавляющее большинство исследований взаимодействия металлов с поверхностью кальцита используют водные растворы, содержащие соответствующие ионы. При этом молекулы воды и другие растворенные частицы могут существенно влиять на процесс взаимодействия непосредственно самих металлов с поверхностью минерала, маскируя фундаментальные физико-химические закономерности, лежащие в основе таких взаимодействий (Wang et al., 2016; Henderson, 2002). Это определяет необходимость проведения подобных исследований в условиях сохранения атомной чистоты исследуемых объектов. В связи с этим целью настоящей работы являлось установить закономерности взаимодействия атомов Co , Mn , Fe с поверхностью кальцита в условиях сверхвысокого вакуума и поведения образующихся адсорбционных систем при взаимодействии с водой.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследования проведены с использованием рентгеновского фотоэлектронного спектрометра (РФЭС) Escalab 250Xi (Thermo Scientific), установленного в Институте индустриальной

науки Университета Токио, обладающего полусферическим анализатором с двойной фокусировкой, позволяющей получать энергетическое разрешение на уровне 0,1 эВ. Высокое разрешение обеспечивалось также использованием монохроматизированного рентгеновского излучения $AlK_{\alpha 1}$ с энергией 1486,6 эВ. Давление остаточных газов в процессе измерений было на уровне 10^{-10} мбар, в процессе термического напыления Co , Mn , Fe на поверхность кальцита – не выше 10^{-8} мбар. Поверхностный заряд образца, накапливаемый в процессе измерений, нейтрализовался с помощью специальных ионной и электронной пушек. Основная сверхвысоковакуумная камера спектрометра сопряжена через систему шлюзов с электрохимической ячейкой, которая служит для погружения образца, извлеченного из измерительной камеры, в водный раствор. Для удаления растворенного углекислого газа, и тем самым, исключения его неконтролируемого влияния на результаты измерений, использована N_2 -барботированная деионизованная вода с удельным сопротивлением порядка 15 МОм×см. Высокочистый монокристалл кальцита, приобретенный в Sigma-Aldrich, скалывался вдоль плоскости {10-14} для получения кристаллов размером $10 \times 7 \times 7$ мм³. Поверхность кристалла соответствующей ориентации очищалась в сверхвысоковакуумной камере бомбардировкой ионами аргона с энергией 1000 эВ в течение 10 мин. По данным панорамного спектра РФЭС, на поверхности очищенного кальцита не наблюдаются линии, соответствующие чужеродным атомам (рис. 1). Атомы Co , Mn , Fe наносились на поверхность кальцита термическим напылением сверхчистых массивных материалов (99,998 %) в сверхвысоком ва-

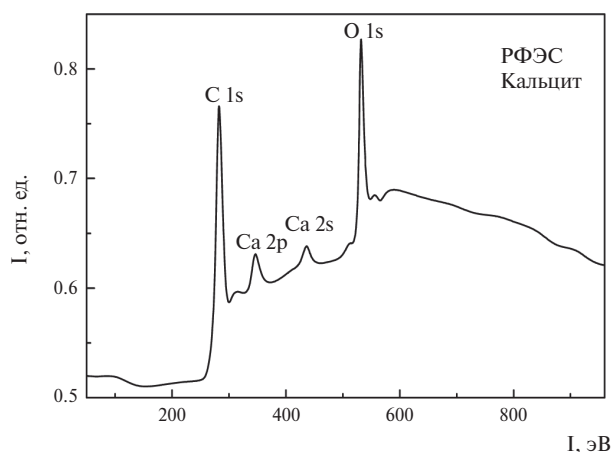


Рис. 1. Обзорный рентгеновский фотоэлектронный спектр очищенного кальцита, свидетельствующий об отсутствии чужеродных примесей.

кууме из ячейки Кнудсена. Плотность потока напыляемых атомов и, следовательно, поверхностная концентрация адсорбированных слоев металлов определялась с помощью термостатированного кварцевого резонатора и оценивалась по ослаблению фотоэлектронного сигнала подложки в процессе напыления атомов. За покрытие (Θ), равное 1 монослою (ML) принималась поверхностная концентрация адатомов равная $1,5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$.

Для реализации процессов в водном растворе кальцит с нанесенными на его поверхность атомами Co и Mn перемещался из сверхвысоковакуумной камеры через систему шлюзов в электрохимическую ячейку и после выдерживания определенного интервала времени в растворе вновь перемещался в камеру РФЭС спектрометра для проведения измерений. Для сопоставления фотоэлектронных спектров Co, Mn, Fe на поверхности кальцита со спектрами соответствующих металлических материалов использовались пленки Co, Mn, Fe, нанесенные на поверхность монокристаллической меди Cu(111). Более подробно техника проведения экспериментов рассматриваемого типа описана нами ранее (Magkoev et al., 2002; Magkoev, 2007; Григоркина и др., 2017; Grigorkina et al., 2017).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сопоставление РФЭС спектров кислорода O 1s очищенного кальцита (*спектр 1*) и кальцита с нанесенными атомами Co при покрытии 0,16 (*спектр 2*) и 0,30 (*спектр 3*) монослоев, приведено на рис. 2. Видно, что адсорбция атомов Co приводит к изменению формы фотоэлектронной линии — появлению особенностей линии O 1s со стороны меньших энергий связи. Сопоставляя известные соотношения энергий связи уровня 1s кислорода в различных соединениях (Moulder et al., 1992), можно предположить, что происходит формирование оксида Co и частичное восстановление приповерхностной области кальцита. Из анализа формы линии в низкоэнергетической области можно предположить, что реализуется несколько электронных состояний кислорода, скорее всего, связанных с формированием не одной, а нескольких стехиометрий оксида кобальта. С учетом глубины выхода фотоэлектронов можно считать, что процесс окисления адсорбируемых атомов Co происходит в приповерхностном слое кальцита толщиной порядка 5–7 нм. Сопоставление интенсивностей (площади под пиком) компонент разложения низкоэнергетической и основной областей линии O 1s

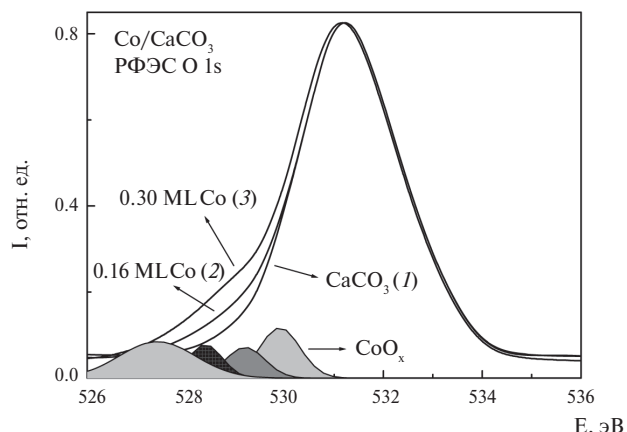


Рис. 2. Рентгеновская фотоэлектронная линия O 1s чистого кальцита (*спектр 1*), кальцита с нанесенными в сверхвысоком вакууме атомами Co при покрытии 0,16 ML (*спектр 2*) и 0,30 ML (*спектр 3*). Для последнего случая приведен компонентный анализ линии O 1s, указывающий на формирование оксидов кобальта разной стехиометрии.

позволяет качественно оценить долю кислорода кальцита, участвующего в образовании оксида Co, которая составляет приблизительно 21% (при покрытии Co 0,30 ML).

Для более однозначного определения состояния атомов Co на поверхности кальцита регистрировались фотоэлектронные линии Co 2p на поверхности кальцита (рис. 3). Для сравнения приведен спектр субмонослойного

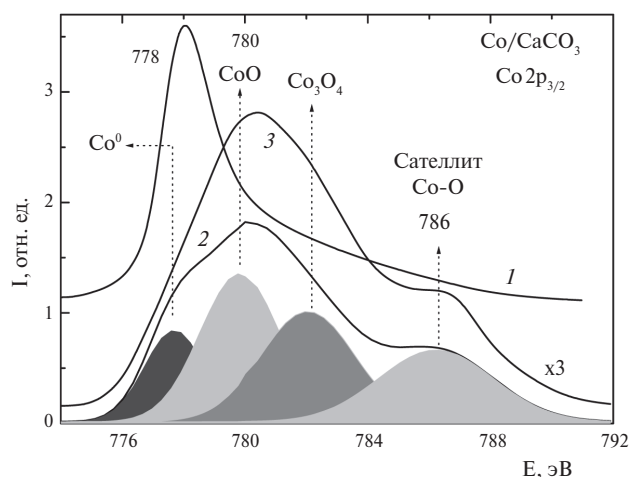


Рис. 3. Рентгеновские фотоэлектронные линии Co $2p_{3/2}$ при адсорбции Co на поверхности атомно-чистого кристалла Cu(111) (*спектр 1*), поверхности кальцита (*спектр 2*) и после погружения Co/CaCO₃ в воду в течение 400 секунд (*спектр 3*). Покрытие Co составляет 0,30 ML. Спектр 1 можно в хорошем приближении считать соответствующим металлическому Co.

металлического слоя Co, адсорбированного на поверхности Cu(111). Сопоставляя пик металлического Co и кобальта, адсорбированного на поверхности кальцита, видно, что в последнем случае часть атомов металла находится в состояниях, соответствующих CoO и Co₃O₄. Это следует из того, что особенности линии Co 2p_{3/2} при 780 и 782 эВ, появляющиеся для адсорбированных атомов и отсутствующие у металлического кобальта на поверхности меди, соответствуют именно этим соединениям (Chuang et al., 1976). При этом следует отметить, что в работе (Xu et al., 1996) при адсорбции Co из раствора на поверхности кальцита преимущественным соединением является карбонат кобальта. Такое различие может быть связано с тем, что при взаимодействии с раствором происходит гидроксидирование поверхности кальцита, что может существенно менять состояние и реакционную способность поверхности по сравнению с атомно чистой поверхностью кальцита (Henderson, 2002; de Leeuw and Parker, 1998). В то же время, как показано в работе (González-López et al., 2017), исходным соединением при взаимодействии Co с кальцитом, является Co-OH. В условиях сверхвысокого вакуума в отсутствие водорода либо в малых его дозах вместо Co-OH можно ожидать формирование комплексов Co-O, что и иллюстрируется на рис. 3. Следует предполагать, что формирование оксидов кобальта на поверхности кальцита происходит за счет частичного восстановления/замещения кальция кобальтом, несмотря на неблагоприятное для этого соотношение активностей данных металлов. Однако на поверхности в условиях пониженной размерности системы, а также влияния локальных неоднородностей (дефектов) термодинамические параметры, характерные для массивных материалов, могут существенно трансформироваться (Rusanov, 2005). Например, возможность замещения Ca менее активным Co демонстрируется результатами работы (González-López et al., 2017). Подобным же образом возможность замещения щелочного металла (K) в минерале мусковит (калиевая слюда) целым рядом менее активных металлов показана в работе (de Poel, 2017).

Подобное кобальту поведение наблюдается и при адсорбции Mn на поверхности кальцита при комнатной температуре. При этом в отличие от Co, наряду с оксидами, следует предположить образование и карбоната марганца. Как видно из рис. 4, фотоэлектронные линии Mn 2p при адсорбции на поверхности кальцита (спектр 1) существенно отличаются от таковых для металлической пленки Mn, сформирован-

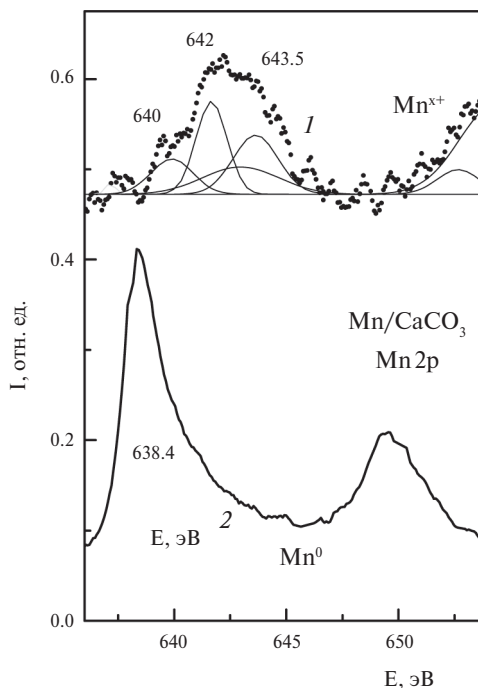


Рис. 4. Фотоэлектронные линии Mn 2p при адсорбции марганца на поверхности кальцита (спектр 1, $\Theta=1,2$ ML) и Cu(111) (спектр 2, $\Theta=0,23$ ML).

ной на поверхности Cu(111). Это указывает на то, что в данном случае, как и для Co, на поверхности кальцита образуются катионы марганца. Положение компонент фотоэлектронной линии Mn 2p_{3/2} при 640 эВ, 642 эВ и 643,5 эВ, согласно (Peng et al., 2013; Pton et al., 2016), соответствует MnCO₃ и MnO. Образование карбоната марганца наблюдалось и при адсорбции Mn²⁺ из водного раствора на поверхности кальцита (Xu et al., 2017). Наблюдаемое отличие от Co, в случае которого образуется не карбонат, а оксиды CoO и Co₃O₄ (рис. 3), можно связать с особенностями электронного строения атомов Mn и Co. Атом Mn имеет полузаполненную 3d-оболочку (3d⁵), которая обладает большей устойчивостью по сравнению с d-оболочкой с другой степенью заполнения. Данная особенность усиливается при адсорбции атома на поверхности адсорбента, когда нарушены координационное окружение и симметрия внешнего поля, действующего на атом (Lang, 1994). Это позволяет предположить, что в образовании связей между атомами марганца и поверхностью кальцита ключевую роль играют 4s² электроны, обуславливая наблюдаемую степень окисления Mn²⁺ в соединениях MnCO₃ и MnO. В случае же атомов кобальта вследствие большей поляризуемости 3d-оболочки следует ожидать помимо Co²⁺ и другие степени окисления (Co₃O₄).

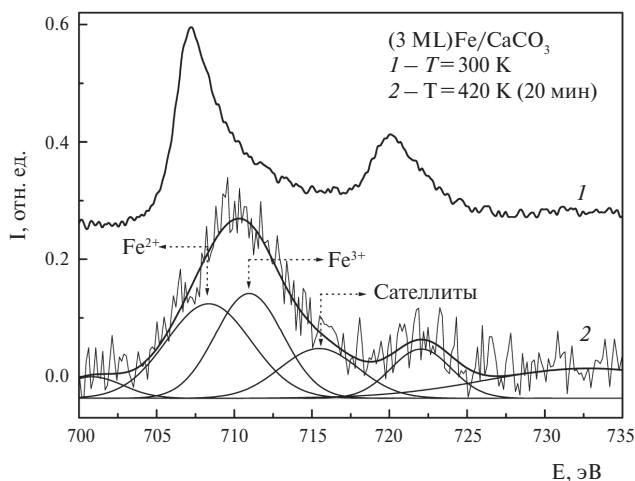


Рис. 5. Фотоэлектронные спектры Fe 2p для 3 монослоев железа на поверхности кальцита при комнатной температуре (спектр 1) и после отжига при температуре 420 К в течение 20 минут (спектр 2).

Качественно подобное поведение наблюдается и для атомов Fe на поверхности кальцита. На рис. 5 приведены фотоэлектронные спектры Fe 2p для 3 монослоев железа на поверхности кальцита при комнатной температуре (спектр 1) и после отжига при температуре 420 К в течение 20 минут (спектр 2). Эффективное уменьшение интенсивности линии Fe 2p и одновременное ее энергетическое смещение и уширение следует приписать диффузии железа с поверхности кальцита в его объем, сопровождаемой образованием ионов Fe. Динамика спада интенсивности фотоэлектронной линии Fe 2p со временем позволяет оценить величину энергии активации диффузии атомов железа в решетке кальцита, которая составляет примерно 0,6 эВ. С учетом подробного анализа компонент фотоэлектронной линии Fe 2p (Таусон и др., 2012; Grosvenor et al., 2004) спектр 2, приведенный на рис. 5, можно интерпретировать как суперпозицию состояний, соответствующих Fe²⁺ и Fe³⁺ и соответствующих мультиплетов, а также сателлитов встряски. Это свидетельствует о том, что в процессе отжига системы Fe/CaCO₃ происходит довольно активное химическое взаимодействие металлического железа с кальцитом, сопровождаемое его диффузией с поверхности в объем минерала. При этом смешанно-валентное состояние Fe может свидетельствовать о формировании нескольких соединений, в частности оксидов и карбонатов железа.

Представлялось информативным установить влияние воздействия воды на свойства получаемых адсорбционных систем металл/кальцит. Для этого формируемые в сверхвысоковакуумной системе комплексы адсорбат/кальцит погружались

в деионизованную воду, где выдерживались в течение определенного времени (30–400 сек), после чего вновь перемещались через систему шлюзов в сверхвысоковакуумную камеру для проведения измерений. При этом интересно отметить, что фотоэлектронная линия O 1s после погружения в воду кальцита с нанесенной пленкой Co при покрытии 0,30 ML практически полностью совпадает с таковой для чистого кальцита. Вместе с тем наблюдается довольно интенсивная линия Co 2p, по порядку величины соответствующая 0,25 ML Co (рис. 3, спектр 3), что исключает возможность полного растворения адсорбированного Co в воде. Более того, исчезновение в спектре фотоэлектронных линий, связанных с металлическим Co⁰ при 778 эВ, и наличие компонент линии, связанных только с ионным состоянием Co, свидетельствует о том, что в воде происходит практически полное окисление Co на поверхности кальцита. Сопоставляя полученный спектр со спектром Co(OH)₂, приведенным в работе (Babar et al., 2018), можно предположить, что в спектре 3 (рис. 3) появляются компоненты, соответствующие гидроксиду кобальта: максимум линии эффективно смещается в сторону больших энергий связи на 0,5 эВ с одновременным ее уширением с высокоэнергетической стороны и усилением сателлита встряски. Процесс гидроксидирования поверхности оксидов металлов при взаимодействии с водой часто реализуется для большинства исследованных в этом плане металлов (Henderson, 2002). В то же время, как следует из некоторых слабо выраженных особенностей РФЭС спектра, нельзя исключить и формирование CoCO₃, хотя и в меньшем количестве. Помимо формирования новых соединений, кобальт и марганец, адсорбированные на поверхности кальцита, после взаимодействия с водой частично в ней растворяются. Об этом свидетельствует уменьшение интенсивности фотоэлектронных линий металлов после взаимодействия исследуемых образцов с водой. На рис. 6 приведены зависимости количества Co и Mn, оставшегося на поверхности кальцита, от времени взаимодействия с водой. Линейно аппроксимируя эти зависимости можно оценить скорости растворения адсорбированных на поверхности кальцита металлов, которые оказались равными 0,0015 ML/сек и 0,0030 ML/сек для Mn и Co соответственно. Таким образом, скорость удаления ионов Mn с поверхности кальцита в воде происходит вдвое медленнее, чем для Co. Следует заметить, что для железа аналогичный процесс практически не наблюдается. Последнее, по-видимому, связано с высоким сродством ионов Fe к CaCO₃, которые, как показано выше,

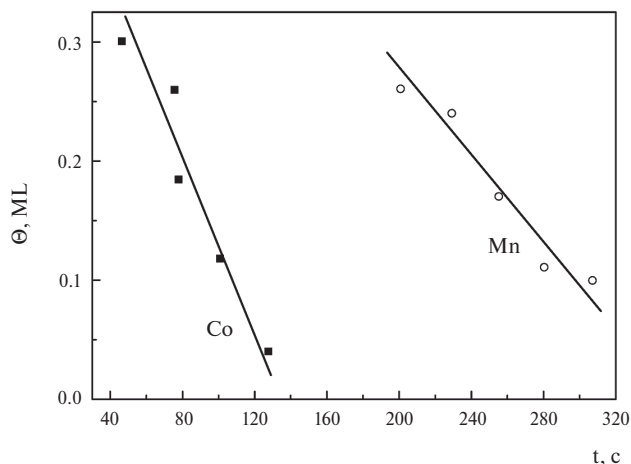


Рис. 6. Зависимости покрытия Co и Mn, нанесенных в сверхвысоком вакууме на поверхности кальцита, от времени контакта с водой.

довольно эффективно диффундируют с поверхности в объем кальцита (рис. 5). При этом тот факт, что происходит кардинальное изменение фотоэлектронных линий Fe 2p, свидетельствует о том, что диффузия Fe происходит не в виде нейтральных атомов, например, вдоль дефектов кристаллической решетки кальцита, а с образованием новых соединений с ним — оксидов, карбонатов и др. С другой стороны, сопоставление РФЭС-результатов для Co и Mn на поверхности кальцита указывает на их разное поведение при взаимодействии с водой. Формирование карбоната марганца на поверхности кальцита (рис. 4) свидетельствует об образовании твердого поверхностного раствора $MnCO_3(t) - CaCO_3(t)$ — в результате проникновения Mn в решетку кальцита, в то время как в случае кобальта преимущественно происходит гидроксидирование. Это и определяет меньшую растворимость Mn по сравнению со слабосвязанным с поверхностью гидратированным комплексом кобальта.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенного исследования показана эффективность метода РФЭС при изучении значимых для геохимии модельных процессов взаимодействия атомов металлов с поверхностью кальцита в «идеальных» условиях сверхвысокого вакуума. Его применение оказалось информативным в плане идентификации электронного состояния металлических комплексов, взаимодействующих с кальцитом. Установлено, в частности, что взаимодействие атомов Co, Mn, Fe с атомно-чистой поверхностью кальцита происходит различным способом: для Mn и Fe наблюдается бо-

лее прочная связь с образованием поверхностных твердых растворов $CaCO_3 - Mn(Fe)CO_3$, слабо взаимодействующих с водой, в то время как для Co образуются поверхностные соединения CoO и Co_3O_4 , которые при взаимодействии с водой преимущественно превращаются в гидроксидированные комплексы кобальта, легко растворимые в воде. Проведена оценка величин растворимостей металлических ионов на поверхности кальцита в воде. Изучение модельных процессов в «идеальных» условиях сверхвысокого вакуума может предоставить дополнительную информацию для моделирования процессов, реализующихся в условиях реальной геохимической среды.

Авторы выражают благодарность профессору Katzuuki Fukutani за предоставление доступа к оборудованию и господину Daiichiro Sekiba за техническую помощь.

Работа выполнена при поддержке Российскойского фонда фундаментальных исследований (гранты 16-02-00138-а, 17-42-150110-р_а) и государственного задания Министерства образования и науки РФ СОГУ (проект № 3.9281.2017).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Гаськова О.Л., Букаты М.Б., Широносова Г.П., Кабанник В.Г. (2009) Термодинамическая модель сорбции двухвалентных тяжелых металлов кальцитом в природно-техногенных обстановках. *Геология и Геофизика* **50**(2), 115–126.
- Григоркина Г.С., Рамонова А.Г., Кибизов Д.Д., Fukutani K., Магкоев Т.Т. (2017) Взаимодействие молекул CO, NO и H₂ на поверхности металлооксидной системы Ni/MgO(111). *Письма ЖТФ* **43**(13), 43–50.
- Таусон В.Л., Бабкин Д.Н., Пастушкова Т.М., Акимов В.В., Краснощекова Т.С., Липко С.В., Белозерова О.Ю. (2012) Двойственные коэффициенты распределения микроэлементов в системе «минерал–гидротермальный раствор». II. Золото в магнетите. *Геохимия* **3**, 251–270.
- Файзиев А.Р. и Гафуров Ф.Г. (2010) Элементы-примеси в кальцитах Дарайпиезского щелочного массива. *Геохимия* (12), 1339–1344.
- Babar P.T., Lokhande A.C., Pawar B.S., Gang M.G., Jo E., Go C., Suryawanshi M.P., Pawar S.M., Kim J.H. (2018) Electrocatalytic performance evaluation of cobalt hydroxide and cobalt oxide thin films for oxygen evolution reaction. *Appl. Surf. Sci.* **427**(A), 253–259.
- Callagon J.E.R., Lee S.S., Eng P.J., Laanait N., Sturchioe N.C., Nagy K.L., Fenter P. (2017) Heteroepitaxial growth of cadmium carbonate at dolomite and calcite surfaces: Mechanisms and rates. *Geochim. Cosmochim. Acta* **205**, 360–380.
- Chuang T.J., Brundle C.R., Rice D.W. (1976) Interpretation of the X-ray photoemission spectra of cobalt oxides and cobalt oxide surfaces. *Surf. Sci.* **59**(2), 413–429.
- Garrels R.M. and Mackenzie F.T. (1971) Evolution of Sedimentary Rocks. New York: Norton, 397 p.

- González-López J., Fernández-González A., Jiménez A., Godelitsas A., Ladas S., Provatas G., Lagogiannis A., Pasiás I.N., Nikolaos S. Thomaidis N.S., Prieto M. (2017) Dissolution and sorption processes on the surface of calcite in the presence of high Co^{2+} concentration. *Minerals*. **7**(23), 1–10.
- Grosvenor A.P., Kobe B.A., Biesinger M.C., McIntyre N.S. (2004) Investigation of multiplet splitting of Fe 2p XPS spectra and bonding in iron compounds. *Surf. Interface Anal.* **36**, 1564–1574.
- Grigorkina G.S., Ramonova A.G., Kibizov D.D., Kozyrev E.N., Zaalishvili V.B., Fukutani K., Magkoev T.T. (2017) Probing specific oxides as potential supports for metal/oxide model catalysts: MgO(111) polar film. *Solid State Commun.* **257**, 16–19.
- Henderson M.A. (2002) The interaction of water with solid surfaces: fundamental aspects revisited. *Surf. Sci. Reports*. **46**, 1–308.
- Hochella M.F. and White A.F. (1990) Mineral-Water Interface Geochemistry. Anaheim: American Mineralogical Society, 374 p.
- Ilton E.S., Post J.E., Heaney P.J., Ling F.T., Kerisit S.N. (2016) XPS determination of Mn oxidation states in Mn (hydr)oxides. *Appl. Surf. Sci.* **366**, 475–485.
- Kornicker, W.A.; Morse, J.W.; Damasceno, R.N. (1985), The chemistry of Co^{2+} interaction with calcite and aragonite surfaces. *Chem. Geol.* **53**, 229–236.
- Lang N.D. (1994) Density-functional studies of metal surfaces and metal-adsorbate systems. *Surf. Sci.* **299/300**, 284–297.
- de Leeuw N.H, Parker S.C. (1998) Surface structure and morphology of calcium carbonate polymorphs calcite, aragonite, and vaterite: an atomistic approach. *J. Phys. Chem. B*. **102**, 2914–2922.
- Magkoev T.T. (2007) Interaction of carbon monoxide and oxygen at the surface of inverse titania/Au model catalyst. *Surf. Sci.* **601**, 3143–3148.
- Magkoev T.T., Christmann K., Moutinho A.M.C., Murata Y. (2002) Alumina vapour condensation on Mo(110) surface and adsorption of copper and gold atoms on the formed oxide layer. *Surf. Sci.* **515**, 538–552.
- Moulder J.F., Stickle W.F., Sobol P.E., Bornben K.D. (1992) Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. Eden Prairie: Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, 261 p.
- Peng M., Yin X., Tanner P.A., Liang C., Li P., Zhang Q., Qiu J. (2013) Orderly-layered tetravalent manganese-doped strontium aluminate $\text{Sr}_4\text{Al}_4\text{O}_{25}:\text{Mn}^{4+}$. *J. Am. Ceram. Soc.* **96**, 2870–2876.
- Petitto S.C., Marsh E.M., Carson G.A., Langell M.A. (2008) Cobalt oxide surface chemistry: The interaction of $\text{CoO}(1\ 0\ 0)$, $\text{Co}_3\text{O}_4(1\ 1\ 0)$ and $\text{Co}_3\text{O}_4(1\ 1\ 1)$ with oxygen and water. *J. Molec. Catal. A: Chemical*. **281**, 49–58.
- de Poel W., Vaessen S.L., Drnec J., Engwerda A.H.J., Townsend E.R., Pinteá S., de Jong A.E.F., Jankowski M., Carlà F., Felici R., Elemans J.A.A.W., van Enckevort W.J.P., Rowan A.E., Vlieg E. (2017) Metal ion-exchange on the muscovite mica surface. *Surf. Sci.* **665**, 56–61.
- Reeder R.J. (1983) Carbonates: Mineralogy and Chemistry, Reviews in Mineralogy. Anaheim: American Mineralogical Society, 273 p.
- Rusanov A.I. (2005) Surface thermodynamics revisited. *Surf. Sci. Reports*. **58**, 111–239.
- Wang S., Zhou G., Ma Y., Gao L., Song R., Jiang G., Lu G. (2016) Molecular dynamics investigation on the adsorption behaviors of H_2O , CO_2 , CH_4 and N_2 gases on calcite (1 1- 0) surface. *Appl. Surf. Sci.* **385**, 616–621.
- Xu M., Riechers S.L., Ilton E.S., Du Y., Kovarik L., Varga T., Arey B.W., Qafoku O., Kerisit S. (2017) Manganese-calcium intermixing facilitates heteroepitaxial growth at the (1014) calcite-water interface. *Chem. Geol.* **470**, 152–163.
- Xu M., Ilton E.S., Engelhard M.H., Qafoku O., Felmy A.R., Kevin M. Rosso K.M., Kerisit S. (2015) Heterogeneous growth of cadmium and cobalt carbonate phases at the (1014) calcite surface. *Chem. Geol.* **397**, 24–36
- Xu N., Hochella M.F., Jr., Brown G.E., Jr., Parks G.A. (1996) Co (II) sorption at the calcite-water interface: I. X-ray photoelectron spectroscopic study. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **60**, 2801–2815.

INVESTIGATION OF INTERACTION OF Co, Mn AND Fe ATOMS WITH THE CALCITE BY X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY

T.T. Magkoev^{a,b,*}, V.B. Zaalishvili^a, O.G. Burdzieva^a, G.E. Tuaevev^a, G.S. Grigorkina^b

^a Geophysical Institute of the Vladikavkaz Scientific Center of Russian Academy of Sciences, Markova 93a, Vladikavkaz 362002, Russian Federation

^b Department of Physics, North Ossetian State University, Vatutina 44-46, Vladikavkaz 362025, Russian Federation

*e-mail: t_magkoev@mail.ru

Adsorption of atoms of Co, Mn, Fe on the calcite surface in ultra-high vacuum and the interaction of the formed adsorption systems with the water have been studied by means of X-ray photoelectron spectroscopy. It is shown that Mn and Fe form solid solutions $\text{CaCO}_3/\text{Mn}(\text{Fe})\text{CO}_3$ on the calcite surface, whereas Co preferentially forms CoO and Co_3O_4 . Upon interaction with water the surface compounds formed by Mn and Fe do not undergo notable changes, unlike the Co oxides which partially transform into soluble hydroxylated complexes.

Key words: calcite, cobalt, manganese, iron, adsorption of metals, interface borders, solubility of ions, X-ray photoelectron spectroscopy

(For citation): Magkoev T.T., Zaalishvili V.B., Burdzieva O.G., Tuaevev G.E., Grigorkina G.S.. Investigation of Interaction of Co, Mn and Fe Atoms with the Calcite By X-Ray Photoelectron Spectroscopy. *Geokhimiya*. 2019;64(1):89–95. doi: 10.31857/S0016-752564189-95)