

流星般的钙

原文作者：

约翰·普拉内（John Plane），英国利兹大学大气化学教授。



在整个太阳系、地壳以及海洋中，我们都可以发现钙的身影。钙还是细胞、贝壳以及骨骼的核心组成部分，然而它在上层大气中却出奇地稀少。这个长达25年之久的谜让普拉内陷入了沉思。

与其元素周期表中的邻居钾、钠以及镁一样，1808年发现第20号元素的功劳要归于英国化学家戴维。他开发了用于从岩石中分离出元素单质的电解法。钙是生命体必需的元素，它也参与各种细胞反应。然而，上层大气中存在的钙都来源于外星。

当星际尘粒以11~72 km/s的极高速度进入大气层时，它们与空气分子的碰撞会引发闪速加热，并导致颗粒在约1800 K时熔化和蒸发。这一“流星消融”过程通常发生在海拔75~110 km之间，并且会直接在大气层中注入金属原子。

利用“激光雷达”技术可以从地面上观测到其中的几种“陨星金属”，这一技术是将脉冲激光调谐到目标金属的吸收光谱——对于钙就是波长为422 nm的蓝光——然后直接向大气层发射。这束激光所引发的金属共振荧光可以随即被望远镜监测到。激光雷达灵敏度极高，能够在90 km距离上检测到浓度低于10个原子每立方厘米的钙原子。

1985年^[1]，法国的上普罗旺斯天文台首次利用激光雷达来测量大气钙浓度，结果显示钙的大气峰值浓度只有20个原子每立方厘米，仅是钠浓度的1/200，铁浓度的1/400。这与太阳的光球层、陨石以及地壳均形成了鲜明的对比，在这些地方钙含量几乎与钠一样，也可以达到铁含量的1/16。大气中钙的含量为何如此贫瘠呢？

仅有三种可能：一是进入大气层中的星际尘粒本就含钙量极低；二是由于流星中的钙的消融效率较低；三是钙的大气化学性质非常不同于钠和铁。直到近来，我们对星际尘粒的成分的认识仍然局限于在地球表面回收到的陨石粒，但在这些样品中并没有发现明显的钙贫瘠现象。然而这些样品都是经受过大气层烧蚀过程后剩余的部分（这也是陨石的定义），外来星际尘中的绝大部分依然可能是缺钙的。目前的共识认为，到达地球的大多数星际尘颗粒来自于彗星。2006年，美国航空航天局（NASA）的星尘航天器直接收集了来自彗星81P/ Wild 2的颗粒样品，可惜的是，分析样品的结果并没有揭示出钙贫瘠现象^[2]。

第二个可能是，与难熔的元素（如钙）相比，消融过程更倾向于发生在易挥发的元素（钠和铁）上。这与热力学结果一致，因为钙在石英熔体中会形成非常稳定的氧化物，也有事实证据表明这种“差别

消融”的确存在。然而，模型预测的钙含量应仍有钠的1/3，而不是观察到的1/200^[3]。

那么，钙的大气化学性质真的不同于钠和铁吗？经过实验研究，我们对这些活泼金属元素会在高氧化性的大气层中以其还原态呈现的原因已经有了相当清晰的理解^[4]。关键在于在85 km海拔高度时，极强的紫外线辐射会导致氧气和水的光解，并使大气中富含氧原子与氢原子。氢原子和氧原子会攻击像氢氧化物和氧化物这样的金属化合物，并将其还原为金属原子。然而，钙和钙化合物的相对反应速度与其他金属的类似反应速度相近^[5]，这意味着，因反应活性差异导致的钙与钠含量的差别不会超过5倍。

因此，至少有一个数量级的钙损耗原因不明。这可能是因为我们对流星消融这一过程中发生的极端化学仍缺少了解。此外，星际尘埃颗粒的速度和质量分布仍一直具有不确定性且充满争议，这些信息均取决于它们的彗星和小行星源头。因此，关于钙的这一谜题可能最终会告诉我们更多关于太阳系演化的信息。

[1] Granier, C., Jegou, J. P., & Megie, G. *Geophys. Res. Lett.* 12, 655–658 (1985).

[2] Flynn, G. J. et al. *Science* 314, 1731–1735 (2006).

[3] Vondrak, T., Plane, J. M. C., Broadley, S. & Janches, D. *Atmos. Chem. Phys.* 8, 7015–7031 (2008).

[4] Plane, J. M. C. *Chem. Rev.* 103, 4963–4984 (2003).

[5] Broadley, S. L. & Plane, J. M. C. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12, 9095–9107 (2010).