DISS. ETH NO. 20538

Experimental Studies on Deposition and Immersion Mode Ice Nucleation on Mineral Dust

A dissertation submitted to the

ETH ZURICH

for the degree of

Doctor of Sciences

presented by

ANDRÉ WELTI

Msc ETH Env. sc

born 12 October 1980

citizen of Stäfa (ZH)

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Ulrike Lohmann, examiner
Prof. Dr. Thomas Koop, co-examiner
Dr. Zamin Kanji, co-examiner
Dr. Olaf Stetzer, co-examiner

2012

Abstract

Atmospheric ice formation alters cloud microphysical properties such as particle number and size for both cirrus and mixed-phase clouds. These microphysical characteristics determine the cloud optical thickness, cloud lifetime and the formation of precipitation. In cirrus clouds that form at temperatures below 243 K ice formation can be initiated homogeneously or by heterogeneous ice nucleation on aerosol particles. In mixed-phase clouds, that occur at temperatures between 235 K and 273 K ice forms heterogeneously. Understanding the mechanisms of ice formation is a key factor for predicting cloud properties at specific conditions. The aim of this thesis is to investigate and better understand heterogeneous ice nucleation as it occurs in the atmosphere and put it into context within the theoretical framework of classical nucleation theory (CNT).

Ice nucleation studies on mineral dust (kaolinite and Arizona Test Dust) and volcanic ash particles were performed with an immersion freezing and a deposition/condensation ice nucleation experimental setup. The Zurich Ice Nucleation Chamber (ZINC) was used for experiments in the deposition/condensation mode and immersion freezing experiments were performed with ZINC and its vertical extension, IMCA (Immersion Mode Cooling chAmber) in which particles can be exposed to high water supersaturation to form cloud droplets. Both ZINC and IMCA operate on the principle of continuous flow thermal gradient diffusion chambers. An optical particle counter was used to detect ice crystals based on their size and the depolarisation detector IODE (Ice Optical DEpolarization detector) was used to distinguish between liquid drops and ice crystals.

To address a basic physical property of ice nucleation, the time dependence of immersion freezing in the temperature range of 236 K to 243 K was investigated. Measurements of the evolution of the time dependent frozen fraction of singly immersed, monodisperse kaolinite particles showed an increasing frozen fraction with increasing residence time (1 to 22s) at supercooled temperatures. This confirms that immersion freezing is a time dependent mechanism. Comparing the ability of four different theoretical models to fit the experimental data suggests that a stochastic description of immersion freezing together with a log-normal distribution of the surface property, contact angles on particles, best represents the measurements.

In order to identify the temperature and humidity conditions at which different ice nucleation mechanisms are active, experiments on size selected kaolinite particles were performed in a temperature/saturation space ranging from 218 K to 258 K, and relative humidities from 100% to 180% with respect to ice covering conditions relevant for both cirrus and mixed-phase cloud formation. Enhanced ice formation was observed when water saturation was reached at mixed-phase cloud temperatures and a similar increase in ice formation was found below water saturation at a relative humidity

of 110% with respect to ice, when a temperature of 235 K was approached in the experiment. The first discontinuity can be attributed to the onset of condensation freezing and also the second might be due to enhanced ice nucleation triggered by adsorbed water onto the particle surface. Analysis of the data below water saturation using CNT indicated that the adsorption of water molecules on the surface of a forming ice embryo can be a limiting factor to ice nucleation. This may explain why only up to 30% of the available particles activate via deposition nucleation.

The eruption of Eyjafiallajökull in April 2010 provided an unique opportunity to investigate the ice nucleation efficiency of volcano ash (mostly silica and alumina). Deposition and immersion freezing experiments in the temperature range from 223 K to 253 K showed that volcanic ash is a poor ice nucleus compared to mineral dust. Temperatures as low as 237 K were required for a 50% frozen fraction in the immersion mode. In the depositon mode, 1% activated fraction was only reached at 125% relative humidity with respect to ice and at temperatures below 233 K. Not surprisingly, when these results and air parcel trajectories starting from the point of eruption were included into a microphysical model, only a moderate effect on atmospheric ice formation was found.

An investigation of the influence of soluble material on the immersion freezing conditions of 400 nm and 800 nm Arizona Test Dust particles which contain a significant amount of salts, were carried out. It was observed that soluble material enhances the ice nucleation ability of the 800 nm particles but showed no effect on the 400 nm particles.

Zusammenfassung

Die Bildung von Eiskristallen in der Atmosphäre beeinflusst die mikrophysikalischen Eigenschaften von Zirrus- und Mischphasenwolken, wie zum Beispiel die Grösse und Anzahl der Wolkenteilchen. Die mikrophysikalischen Eigenschaften bestimmen ihrerseits die optische Dicke der Wolken, ihre Lebensdauer und die Niederschlagsbildung. Zirruswolken entstehen bei Temperaturen unter 243 K, wohingegen Mischphasenwolken bei Temperaturen zwischen 235 K und 273 K beobachtet werden. In Zirruswolken bilden sich Eiskristalle entweder durch homogenes Gefrieren von Lösungströpfchen oder durch heterogene Eiskeimbildung auf festen Aerosolpartikel. In Mischphasenwolken entstehen Eiskristalle via heterogene Eiskeimbildung. Das Verständnis der Mechanismen, die zur Entstehung von Eiskristallen führen, ist ein Schlüsselelement um die mikrophysikalischen Eigenschaften der oben genannten Wolken unter bestimmten Bedingungen vorhersagen zu können. Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, heterogene Eiskeimbildungsmechanismen, wie sie in der Atmosphäre stattfinden, experimentell und theoretisch zu untersuchungen und besser zu verstehen.

Die Eiskeimbildung auf Mineralstaubpartikel (Kaolinit und Arizona Test Dust) und Vulkanasche wurde im Immersions-, Depositions-, und Kondensationsgefriermodus untersucht. Mit der ”Zürich ice nucleation chamber” (ZINC) wurden Experimente zum Depositions- und Kondensationsgefrieren durchgeführt. Für Experimente zum Immersionsgefrieren wurde ZINC vertikal mit der ”Immersion mode cooling chamber” (IMCA) erweitert in welcher Partikel bei hoher Wasserdampfsättigung zur Bildung von Wolkentröpfchen aktiviert werden. Sowohl ZINC als auch IMCA basieren auf dem Prinzip einer Diffusionskammer mit kontinuierlichem Durchfluss. Ein optischer Partikelzähler wurde verwendet um Eiskristalle auf Grund ihrer Grösse zu detektieren und der Depolarisations-Detektor IODE (Ice Optical DEpolarization Detector) um flüssige Tröpfchen von Eiskristallen zu unterscheiden.

Ob die Bildung eines Eiskeimes nur von der Temperatur- und der Partikelgrösse abhängig ist, oder ob die Zeit einen wichtigen Faktor darstellt, wurde für Immersionsgefrieren in einem Temperaturbereich von 236 K bis 243 K untersucht. Die Entwicklung des zeitabhängigen Anteils der gefrorenen Tröpfchen, die einzelne grössen-selektionierte Kaolinitpartikel enthielten, zeigte eine Zunahme der gefrorenen Tröpfchen mit zunehmender Verweildauer (1 bis 22 s). Dies bestätigt, dass Immersions - gefrieren ein zeitabhängiger Prozess ist. Die Messergebnisse wurden zudem benutzt um vier theoretische Ansätze, die Immersionsgefrieren beschreiben, zu testen. Es stellte sich heraus, dass eine log-normale Verteilung der für die Eiskeimbildung wichtigen Eigenschaften der Partikeloberfläche - repräsentiert durch den Kontaktwinkel - zusammen mit einer stochastischen Beschreibung der Eiskeimbildung die Daten am besten repräsentiert.

Um zu ermitteln, wie die Aktivität der drei erwähnten Eiskeimbildungsmechanismen von der Temperatur und der Wasserdampfsättigung bezüglich Eis abhängen, wurden Experimente mit grössenselektionierten Kaolinitpartikeln in einem Temperaturbereich von 218 K bis 258 K bei relativen Feuchten bezüglich Eis zwischen 100% und 180% durchgeführt. Eine erhöhte Eisbildung wurde bei Wasserdampfsättigung im Temperaturbereich typisch für Mischphasenwolken beobachtet. Unterhalb von 235 K zeigte sich eine zweite, markante Erhöhung der Eisbildung bereits bei 110% relativer Feuchte bezüglich Eis. Die zuerst beschriebene Diskontinuität kann mit dem Einsetzen von Kondensationsgefrieren erklärt werden und auch die zweite Diskontinuität wird eventuell durch eine verbesserte Eiskeimbildung aufgrund von adsorbiertem Wasser ausgelöst. Die Analyse der Messdaten unterhalb der Wassersättigung mittels klassischer Nukleationstheorie hat gezeigt, dass die Energiebarriere bei der Adsorption von Wassermolekülen auf der Oberfläche eines Eisembryos ein limitierender Faktor für Depositionsnukleation sein könnte. Dies würde erklären, weshalb selbst bei günstigen Bedingungen nur ein Bruchteil ($<$30%) der Partikel Eis bilden kann.

Die Eruption des Eyjafiallajökull im April 2010 bot die einmalige Gelegenheit, die Eiskeimbildung auf Vulkanasche zu testen. Laboruntersuchungen zum Depositions- und Immersionsgefrieren wurden in einem Temperaturbereich von 223 K bis 253 K durchgeführt. Die Experimente zeigten, dass die Vulkanasche im Vergleich zu Mineralstaub ein weitgehend ineffektives Substrat für Eiskeime ist. Temperaturen unter 237 K waren nötig um 50% der Wolkentröpfchen im Immersionsmodus zu gefrieren und erst unterhalb von 233 K und oberhalb 125% relativer Feuchte bezüglich Eis bildeten sich auf 1% der Partikel Eiskristalle im Depositionsmodus. Der Effekt der Vulkaneruption auf die Eisbildung in der Atmosphäre wurde anhand der experimentellen Ergebnisse und Luftpakettrajektorien ausgehend vom Ort der Eruption in einem mikrophysikalischen Modell untersucht. Es zeigte sich ein nur moderater Effekt auf die atmosphärische Eisbildung.

Der Einfluss von kleinen Mengen löslicher Substanzen auf die Eiskeimbildung durch Immersionsgefrieren wurde bei Arizona Test Dust Partikeln mit Durchmessern von 400 nm und 800 nm untersucht. Bei gegebener Unterkühlung wurde bei 800 nm Partikeln die mehr lösliche Substanzen enthielten, eine höhere Anzahl gefrorener Tröpfchen gemessen, als mit gewaschenen 800 nm Partikeln. Für 400 nm Partikel konnte dieser Einfluss nicht beobachtet werden.