

Diss. ETH No. 20473

# Heterogeneous ice formation on mineral and volcanic dust particles

A dissertation submitted to the  
ETH ZURICH

for the degree of  
DOCTOR OF SCIENCES

presented by  
Valeria Pinti  
Laurea specialistica in Fisica  
born 14 October 1981  
citizen of Rome, Italy

accepted on the recommendation of  
Prof. Dr. T. Peter, examiner  
Dr. C. Marcolli, co-examiner  
Dr. F. Stratmann, co-examiner

2012

---

## Abstract

Sources of desert dust aerosols can be found all over the world, mainly in the northern hemisphere, where major desert areas are located, such as the Sahara and the Gobi deserts, the former being the largest dust desert globally. These dust sources, though showing some seasonality, are active basically all the year round. On the other hand there are episodic dust sources, such as volcanic eruptions injecting ash and acidic, as sporadic events. Solid aerosol particles like mineral dust and volcanic ash can also act as ice nuclei (IN), leading to a modification of cloud microphysical properties, which induce changes in cloud lifetime and radiative properties. Laboratory measurements on heterogeneous ice nucleation for both mineral dust and volcanic ash have been carried out in this study mainly by investigating immersion mode freezing by means of a differential scanning calorimeter (DSC). Many samples displayed a broad range in freezing temperatures, which can hardly be reconciled with the assumption of classical nucleation theory (CNT) that ice nucleation can be described as occurring stochastically on a homogeneous surface with uniform freezing probability. We therefore hypothesize that freezing is initiated on active sites. For the first we distinguish systematically between 'average nucleation sites' hosted by a majority of the aerosol particles, and 'best sites', carried only by a tiny fraction of the aerosol particles. Best sites are very rare, may differ greatly from sample to sample of the same type of dust, and possibly originate from random defects. Ice nucleation on best sites is accessible by bulk DSC experiments, whereas emulsion experiments are needed to investigate the 'average nucleation sites', which are further differentiated as standard and special sites. Volcanic ash particles were found to be less efficient IN in the immersion mode than Arizona Test Dust (ATD) and the estimated atmospheric number density of best IN (ice nucleation temperatures between 250 K and 263 K) lead to a negligible dehydration effect in the atmosphere. Ice nucleation behaviour of a natural dust sample from Sahara region, specifically from the Hoggar Mountains, has been investigated and compared with surrogates of mineral dust aerosols, such as montmorillonites, kaolinites and illites, and also with ATD. By scaling the number density of best IN of the Hoggar sample from the DSC experimental conditions to ground measurements of Saharan dust concentrations over Cape Verde, we find that these IN (which are active at temperatures between 250 and 260 K) should occur sufficiently often to account for ambient IN number densities at least during dust events.

A microphysical box model was equipped with a parameterization of occurrence probability of active sites for ATD and for the Hoggar natural dust. Ice crystal number densities occurring in an idealized cloud forming by homogeneous and heterogeneous (due to ATD and Hoggar) ice nucleation mechanism were estimated as a function of dust number densities (from 0.001 to 1.0  $cm^{-3}$ ) and cooling rates (for 2, 10 and 30 K/h), for cirrus and mixed phase clouds. Generally 0.001  $cm^{-3}$  is found to be a too low dust concentration to significantly affect the final ice crystal number density, i.e. homogeneous ice nucleation prevails (with the notable exception of ATD, which is obviously a sufficiently

potent IN to affect mixed phase clouds exposed to a low cooling rate of 2 K/h already at  $0.001 \text{ cm}^{-3}$ ). For higher dust number densities, a decrease in ice crystal number density compared to the homogeneous case is found for all cases. With increasing dust concentrations, ice number densities decrease, because the IN make it less and less likely that homogeneous nucleation can still compete. Eventually ice number density minimizes when homogeneous nucleation is fully suppressed, and then starts increasing again upon further enhancement of the dust concentration as the additional supply of good IN leads directly to more nucleation events. Finally, at very high dust concentrations ( $> 1 \text{ cm}^{-3}$ ) ice number densities become insensitive to dust concentration, i.e. the dust particles start competing with each other and a further increase in their number does not enhance nucleation. The maximum reduction in ice number density is found to be massive, reaching 1-2 orders of magnitude in a narrow dust number density range. All these effects were found to be strongly dependent on the cooling, and the higher the cooling rate the higher is the dust concentration causing the maximum reduction in ice number density.

By means of a radiative transfer model we estimated the effect of the dusts on net cloud radiative forcing in comparison with a homogeneous case. The general effect of heterogeneous ice nucleation is a reduction of ice crystal number densities. This effect maximizes at the dust number density, which leads to the above mentioned minimum in ice number densities. The changes in the net cloud radiative forcing, estimated for the most efficient dust number concentrations at 10 K/h cooling rate (typical for small scale temperature fluctuations) are:

- warming by cold cirrus clouds enhanced by up to 20 % in the presence of dust, with only a weak dependence on dust properties (ATD or Hoggar);
- cooling by mixed phase clouds reduced by up to 30 % in the presence of Hoggar dust and by more than 50 % in the presence of ATD.

These results underline the importance of heterogeneous ice nucleation and also the importance of using natural samples as representative of the atmospheric aerosols, as even subtle differences in ice nucleation behaviour may reflect in large differences in cloud radiative properties.

---

## Sommario

Sorgenti di aerosol desertico sono presenti su tutto il globo, specialmente nell'emisfero settentrionale, dove si trovano due tra i piú estesi deserti del pianeta: il deserto del Gobi e del Sahara, dove quest'ultimo é il piú esteso in assoluto. Le polveri desertiche, pur mostrando una certa stagionalitá, sono attive tutto l'anno. Esistono anche episodi sporadici in cui altri tipi di polveri vengono immessi in atmosfera: é questo il caso di cenere vulcanica. Entrambi questi tipi di polveri, cioé desertiche e vulcaniche, possono essere attive come nuclei di ghiaccio (IN), i quali sono in grado di modificare le proprietá microfisiche delle nubi come la loro vita media e le loro proprietá radiative. In questo studio sono state effettuate misure di laboratorio con un calorimetro a scansione differenziale (DSC), al fine di studiare la nucleazione eterogenea della fase ghiaccio in modalitá immersione sia per polvere desertica che per polvere vulcanica. Nei diversi campioni analizzati é stata riscontrata una vasta gamma di temperature di congelamento, le quali possono difficilmente essere riconciliate con l'assunzione della teoria classica della nucleazione (CNT), dove la nucleazione appunto é descritta come un evento che avviene stocasticamente su una superficie omogenea e con uniforme probabilitá di congelamento. Si é quindi ipotizzato che la nucleazione della fase ghiaccio avvenga su cosí detti 'siti attivi'. Si sono quindi distinti i 'siti di nucleazione media', presenti sulla maggioranza delle particelle di aerosol, e i 'siti migliori' i quali sono invece presenti su una minuscola frazione delle suddette particelle. I 'siti migliori' sono molto rari e differenti da campione a campione dello stesso tipo di polvere e possibilmente sono originati da difetti casuali. La nucleazione che avviene sui 'migliori siti' é accessibile tramite misure su grandi gocce, mentre misure su emulsioni formate da gocce piú piccole sono necessarie al fine di studiare i 'siti di nucleazione media', ulteriormente differenziati tra siti standard e siti speciali. Particelle di cenere vulcanica invece, sono risultate meno efficienti se confrontate con il campione di prova di polvere proveniente dall'Arizona (ATD); stimando poi la densitá numerica in atmosfera dei 'migliori siti' (con temperature di nucleazione alle fase ghiaccio tra 250 K e 263 K), si é visto come l'effetto di disidratazione che questi avrebbero provocato in atmosfera sia in realtá trascurabile. É stato anche studiato un campione di polvere desertica proveniente da una regione Sahariana (montagne dell'Hoggar), questo campione é stato quindi confrontato con surrogati minerali di polvere desertica come montmorilloniti, caoliniti, illiti e anche ATD. Cosí come la densitá numerica dei 'migliori siti' é stata scalata dalle condizioni sperimentali del DSC, a condizioni atmosferiche misurate per la cenere vulcanica, lo stesso modello é stato applicato al campione proveniente dalle montagne dell'Hoggar. Scalando misure di concentrazioni al suolo di polvere sahariana a Capo Verde, si é stimato che i migliori IN del campione Hoggar (attivi a temperature comprese tra 250 e 260 K) sarebbero abbastanza frequenti da poter essere presi in considerazione come densitá numeriche ambientali, per lo meno durante eventi di immissione di polvere desertica in atmosfera.

Un modello microfisico é stato dotato di una parametrizzazione di occorrenza di probabilitá di siti attivi per ATD e per la polvere naturale Hoggar. La

densità numerica di cristalli di ghiaccio è stata quindi stimata per meccanismi di formazione di ghiaccio sia omogenei che eterogenei (per ATD e Hoggar) come funzione della densità numerica di polvere desertica (da  $0,001$  a  $1,0 \text{ cm}^{-3}$ ) e di tasso di raffreddamento (per  $2$ ,  $10$  e  $30 \text{ K/h}$ ), per cirri e nubi in fase mista.

Generalmente  $0,001 \text{ cm}^{-3}$  è una concentrazione di polvere troppo bassa per incidere in modo significativo la densità finale di cristalli di ghiaccio, rendendo la nucleazione omogenea il meccanismo prevalente (fatta eccezione per ATD, che è ovviamente un IN sufficientemente potente per influenzare le nubi a fase mista esposte ad un tasso di raffreddamento basso di  $2 \text{ K / h}$  già a  $0,001 \text{ cm}^{-3}$ ). Per densità numeriche di polvere più alte, invece, si osserva una diminuzione della densità numerica di cristalli di ghiaccio rispetto al caso omogeneo. Una volta che la concentrazione numerica di polvere desertica aumenta, si osserva una diminuzione della densità numerica di cristalli di ghiaccio, ciò avviene poiché la presenza maggiore di IN permettono alla nucleazione eterogenea di competere con quella omogenea. Questo meccanismo riduce al minimo la densità numerica del ghiaccio quando la nucleazione omogenea viene completamente soppressa; all'aumentare della concentrazione di polvere desertica, si osserva un ulteriore aumento della concentrazione numerica dei cristalli di ghiaccio. Infine, a concentrazioni di polvere desertica molto elevate ( $> 1 \text{ cm}^{-3}$ ) le densità numeriche di cristalli di ghiaccio diventano insensibili alla concentrazione di polvere desertica, in altre parole le suddette particelle competono l'una con l'altra e di conseguenza un ulteriore aumento del loro numero non corrisponde ad un aumento di cristalli di ghiaccio. La riduzione massima della densità numerica di cristalli di ghiaccio risulta massiccia, raggiungendo 1-2 ordini di grandezza in uno stretto intervallo di densità numerica di polvere desertica. Tutti questi effetti risultano fortemente dipendenti dal tasso di raffreddamento: maggiore è tale tasso e più alta è la concentrazione di polvere desertica alla quale corrisponde la massima riduzione la densità numerica di cristalli di ghiaccio.

Attraverso un modello di trasferimento radiativo è stato stimato l'effetto delle polveri desertiche sul forcing radiativo della nube e questo è stato inoltre confrontato con una nube formata attraverso nucleazione omogenea. L'effetto generale che la nucleazione eterogenea presenta, corrisponde ad una riduzione di densità numerica cristalli di ghiaccio. Tale effetto risulta massimo alle densità numeriche di polvere desertica che presentano la minima densità di cristalli di ghiaccio. La differenza tra i forcing radiativi netti, stimati per le concentrazioni di polveri più efficienti per un tasso di raffreddamento di  $10 \text{ K/h}$  (tipico per le piccole variazioni di temperatura) sono:

- Riscaldamento dovuto a spessi cirri fino al 20% in presenza di polvere desertica, con solo una debole dipendenza sulle proprietà di le aerosol (ATD o Hoggar);
- Riduzione del raffreddamento dovuto a nubi in fase mista fino al 30% in presenza del campione proveniente dalla regione Hoggar e di oltre il 50% in presenza di ATD.

Questi risultati sottolineano l'importanza della nucleazione eterogenea ed anche

l'importanza di utilizzare campioni naturali come rappresentativi degli aerosol atmosferici, inoltre é stato dimostrato come anche le piú sottili differenze nella nucleazione (omogenea e/o eterogenea dovuta a IN diversi) puó riflettersi in grandi differenze nelle proprietá radiative delle nubi.