

Diss. ETH No. 21020

# **The Role of Heterogeneous Nucleation in Polar Stratospheric Cloud Formation: Micophysical Modeling**

A dissertation submitted to  
ETH ZURICH

for the degree of  
Doctor of Sciences

presented by  
INES ENGEL  
Dipl. Landschaftsökologin  
Westfälische Wilhelms-Universität Münster, Germany  
born 08 October 1983  
citizen of Germany

accepted on the recommendation of  
Prof. Dr. Thomas Peter, examiner  
Dr. Michael C. Pitts, co-examiner  
Dr. Marc von Hobe, co-examiner

2013

# Abstract

The Antarctic ozone hole is one of the most outstanding examples of atmospheric impact caused by human activities. Shortly after its discovery in 1985, anthropogenic halogen compounds were identified as responsible ozone depleting substances. The surface necessary for heterogeneous reactions activating chlorine species is provided by cold stratospheric aerosols and by polar stratospheric clouds (PSCs), which form in the lower stratosphere above the winter poles at very low temperatures. They are composed either of supercooled ternary  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$  solution (STS) droplets, ice particles or solid hydrates, most likely nitric acid trihydrate (NAT). Ice and NAT particles can grow to sizes large enough to sediment. The resulting vertical redistribution of water (dehydration) and nitric acid (denitrification) is irreversible and changes the chemical composition of the stratosphere. Denitrification sustains the ozone depleting process to persist longer by delaying the deactivation of chlorine radicals back into reservoir species. Even though the above mentioned types of PSC particles have been identified and observed in the stratosphere, major aspects of PSC formation processes remain uncertain. The nucleation of NAT particles is probably least well understood and therefore often poorly represented in global models. This limits the ability to accurately predict the future evolution of the ozone layer recovery and impacts of stratospheric processes on climate.

The introduction of the Cloud-Aerosol Lidar and Infrared Pathfinder Satellite Observations (CALIPSO) satellite, which was launched in 2006, led to a hitherto unknown wealth of PSC observations in number and detail, collected from both hemispheres. The spaceborne Cloud-Aerosol Lidar with Orthogonal Polarization (CALIOP) onboard CALIPSO provides data of parallel and perpendicular backscattering, which has been interpreted in terms of PSC composition classes. Utilizing CALIOP remote data together with aircraft and balloon in situ measurements, major uncertainties in PSC formation have been addressed within the research project RECONCILE, short for “reconciliation of essential process parameters for an enhanced predictability of Arctic stratospheric ozone loss and its climate interactions”. During the Arctic winter 2009/2010, a field campaign employing the high altitude research aircraft M55-Geophysica and various balloon soundings were conducted and complemented by laboratory experiments, microphysical and chemical transport modeling assimilations. This concerted action greatly expanded the accessibility to and understanding of PSC observations.

The activities in the 2009/2010 winter unveiled some surprising findings. Patchy, but extensive fields of NAT particles were frequently observed by CALIOP in December, when minimum temperatures were 3 K above the frost point anywhere inside the polar vortex, and 6 K too warm to enable homogeneous ice formation. This finding changes the previous understanding of NAT formation, which was thought to be governed by ice-assisted nucleation. It calls for a heterogeneous nucleation process of

NAT on preexisting solid particles, which is supported by measurements indicating that more than half of the stratospheric aerosol particles inside the Arctic vortex contain non-volatile residues. These residues may be coagulated meteoritic smoke particles, as has been suggested before. This idea is corroborated by this thesis through extensive trajectory and microphysical box model calculations with the Zurich Optical and Microphysical box Model (ZOMM). Heterogeneous NAT nucleation has been implemented by immersion freezing on nanometer sized dust particles. The model suggests that their nucleation efficiency is characterized by active sites, which implies that only a minor fraction of the dust particles are effective nuclei. Only the implementation of heterogeneous NAT nucleation may reconcile the model results with the CALIOP observations in December 2009. Moreover, in explaining these observations, the active-site hypothesis is clearly superior to alternative descriptions such as constant rates of NAT nucleation per volume of air.

In addition to the early NAT occurrence, later large areas of synoptic-scale ice PSCs dominated the winter and, furthermore, revealed unprecedented evidence of water redistribution in the Arctic stratosphere. A unique snapshot of water vapor repartitioning into ice particles was measured under extremely cold Arctic conditions with temperatures as low as 183 K. Balloon-borne, aircraft, and satellite measurements provide the picture that synoptic-scale ice PSCs and concurrent reductions and enhancements in water vapor are tightly linked with the observed de- and rehydration signatures, respectively. Motivated by the new findings about the heterogeneous nature of NAT nucleation and the exceptionally large ice coverage in January 2010, this thesis also questions the exclusively homogeneous nature of ice formation in the Arctic stratosphere. Observations cannot be explained merely by homogeneous ice nucleation but require heterogeneous ice nucleation on ice nuclei, e.g. meteoritic particles or preexisting NAT particles. In addition, obtaining model agreement with ice number densities inferred from the observations requires the presence of small-scale temperature fluctuations, with wavelengths unresolved by the trajectories based on numerical weather prediction models. Whereas the effect of small-scale temperature fluctuations on tropospheric ice clouds is already known, this work presents their relevance also for the stratosphere and calls for a better representation of accurate vertical wind speeds in models.

In summary, this thesis revisits the microphysics of PSCs with particular focus on heterogeneous nucleation pathways. Conclusive laboratory studies, which would prove that meteoritic dust contains suitable and efficient heterogeneous nuclei, or that other solid nuclei of so far unknown origin be suitable, are still missing. Vice versa, by means of comprehensive modeling studies, this work contributes substantially to a better understanding of PSC formation and leaves little doubt about the importance of heterogeneous processes.

# Zusammenfassung

Das Ozonloch über der Antarktis gehört zu den gravierendsten vom Menschen verursachten Veränderungen der Erdatmosphäre. Bereits kurz nach der Entdeckung des Ozonlochs im Jahr 1985 wurden anthropogene Fluorchlorkohlenwasserstoffe als bedeutendste Quelle ozonschädlicher Chlorverbindungen identifiziert. Die Aktivierung von Chlorverbindungen, die für einen Großteil der Ozonzerstörung verantwortlich sind, findet auf den Oberflächen kalter, stratosphärischer Aerosole sowie polarer Stratosphärenwolken statt. PSCs (engl. Polar Stratospheric Clouds) können sich bei extrem kalten Temperaturen bilden, wie sie in der unteren Stratosphäre über den Winterpolen vorherrschen. Sie setzen sich aus unterkühlten, ternären  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösungstropfen, Wassereis oder Kristallen der Salpetersäure zusammen, sogenannten NAT-Partikeln (engl. Nitric Acid Trihydrate). Die Sedimentation heranwachsender PSC-Teilchen kann eine irreversible Umverteilung des stratosphärischen Wassers (Dehydrierung) und der Salpetersäure (Denitrifizierung) hervorrufen. Die dadurch veränderte Zusammensetzung der stratosphärischen Gasphase begünstigt zusätzlich die Ozonzerstörung, da das Fehlen von Stickoxiden eine Deaktivierung des Chlors verhindert. Obwohl die Hauptbestandteile von PSCs bekannt sind und bereits in der Stratosphäre nachgewiesen werden konnten, bleiben viele Fragen bezüglich der Entstehungsmechanismen unbeantwortet. Der Bildungsprozess von NAT-Partikeln birgt vermutlich die größten Unsicherheiten und ist in globalen Modellen häufig nur sehr vereinfacht repräsentiert. Dadurch sind Vorhersagen über die zukünftige Entwicklung der Ozonschicht und die Auswirkungen stratosphärischer Prozesse auf das Klima nur eingeschränkt möglich.

Der Start des Satelliten CALIPSO im Jahr 2006 führte zu einer bisher nicht vorhanden Fülle und Qualität an PSC-Beobachtungen in beiden Hemisphären. Das an Bord befindliche polarisationsempfindliche Lidar CALIOP liefert hochaufgelöste, vertikale Profile des atmosphärischen Aerosols. Das stratosphärische Rückstreuverhältnis wird dahingehend interpretiert, PSCs anhand ihrer Zusammensetzung zu klassifizieren. Diese Daten werden in Kombination mit in-situ Flugzeug- und Ballonmessungen im Rahmen des Forschungsprojektes RECONCILE ausgewertet. Das Projekt hat sich die Beantwortung noch offener Fragen im Zusammenhang mit dem polaren Ozonabbau sowie die Verbesserung der Vorhersagen in Bezug auf die Entwicklung der Ozonschicht unter Berücksichtigung des Klimawandels zum Ziel gesetzt. Während des arktischen Winters 2009/2010 wurden hierzu eine Feldmesskampagne durchgeführt, die den Einsatz des Forschungsflugzeugs M55-Geophysica und eine Vielzahl unterschiedlicher Ballonsondierungen beinhaltete. Die aufeinander abgestimmten Aktivitäten, in Kombination mit Laborexperimenten sowie mikrophysikalischen und chemischen Modellstudien, haben die Verfügbarkeit sowie das Verständnis von PSC-Beobachtungen bedeutend erweitert.

Der Winter 2009/2010 brachte einige unerwartete Forschungsergebnisse hervor. Während die Temperaturen im Dezember noch 3 K über dem Frostpunkt und damit 6 K zu warm für homogenes Gefrieren von Wasser waren, beobachtete CALIOP bereits das Vorkommen beträchtlicher Gebiete an NAT-Partikeln. Diese Erkenntnis verändert die bis dahin vorherrschende Ansicht zur Entstehung von NAT, die das Vorhandensein von Eis voraussetzt. Ein eisfreier, heterogener Gefrierprozess von NAT muss in Erwägung gezogen werden und wird durch Messungen gestützt. Diese zeigen, dass mehr als die Hälfte aller stratosphärischen Aerosole nicht flüchtige Bestandteile enthalten, die aus koagulierten meteoritischen Staubpartikeln bestehen könnten. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte diese Theorie über Trajektorien gestützte mikrophysikalische Boxmodellierung bekräftigt werden. Das dafür verwendete Modell wurde um einen heterogenen Gefrierprozess für NAT erweitert, der die Effektivität heterogener Gefrierkeime über deren Oberflächenbeschaffenheit definiert und nur wenige Keime als effektiv hervorhebt. Es hat sich gezeigt, dass Modellergebnisse und Beobachtungen nur dann in Übereinstimmung zu bringen sind, wenn das heterogene Gefrieren von NAT bei Temperaturen über dem Frostpunkt möglich ist. Weiterhin führt die Annahme unterschiedlich effizienter Keime zu besseren Modellergebnissen als eine konstanten Bildungsrate.

Zusätzlich zu dem beschriebenen unerwartet frühen Auftreten von NAT-Partikeln unterschied sich der Winter 2009/2010 gegenüber anderen Jahren durch das großflächige Vorkommen von Eiswolken. Darüber hinaus gelang eine für die Arktis bis heute einmalige Beobachtung stratosphärischer Dehydrierung. Bei Temperaturen um 183 K wurde eine Reduktion des Wassers in der Gasphase bei gleichzeitigem Nachweis von Eiskristallen beobachtet. Messungen unterschiedlichster Instrumente zeigen, dass das Auftreten synoptischer Eiswolken und die darauf folgenden Beobachtungen de- und rehydrierter Luftsichten im Zusammenhang stehen. Motiviert durch die neuen Erkenntnisse der NAT-Entstehung und das großflächige Vorkommen von Eis-PSCs, hinterfragt diese Arbeit auch das alleinige homogene Gefrieren von Wasser in der arktischen Stratosphäre. Es konnte gezeigt werden, dass sich auch die Beobachtungen der Eis-PSCs nur über einen zusätzlichen Gefrierprozess auf bereits vorhandenen Oberflächen, beispielsweise von meteoritischem Material oder NAT-Partikeln, erklären lassen. Kleinskalige Temperaturfluktuationen sind eine weitere Voraussetzung dafür, dass Modellergebnisse und Beobachtungen in der Eisphase übereinstimmen. Während der Effekt kleinskaliger Temperaturfluktuationen auf troposphärische Eiswolken bekannt ist, wird innerhalb dieser Arbeit die stratosphärische Relevanz aufgezeigt. Trajektorien, die auf numerischen Wettervorhersagemodellen basieren, lösen Fluktuationen häufig nicht zufriedenstellend auf. Eine verbesserte Darstellung vertikaler Windgeschwindigkeiten wäre daher wünschenswert.

Zusammenfassend wurde im Rahmen dieser Arbeit die Mikrophysik von PSCs behandelt und mit dem Fokus auf heterogene Bildungsmechanismen neu überdacht. Bis heute fehlen schlüssige Laborstudien, die die Gefriereffizienz meteoritischer Partikel bestätigt. Dennoch trägt diese Arbeit substantiell zu einem besseren Verständnis der PSC-Bildungsmechanismen bei und lässt anhand von Modellstudien wenig Zweifel an der Wichtigkeit heterogener Gefrierprozesse.