

Diss. ETH No. 16411

Heterogeneous ice nucleation in upper tropospheric aerosols

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY
ZURICH

for the degree of
Doctor of Natural Sciences

presented by
BERNHARD ZOBRIST
Dipl. Natw. ETH
born 10. June 1975
citizen of Rapperswil, Switzerland

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. T. Peter, examiner
Prof. Dr. T. Koop, co-examiner
Prof. Dr. R. Schwarzenbach, co-examiner
Dr. C. Marcolli, co-examiner

2006

Abstract

Cirrus clouds cover about 30% of the Earth's surface, affecting chemical and physical processes of the atmosphere. Their presence increases the scattering and absorption of solar radiation as well as the absorption of long wave terrestrial radiation. A change in cirrus cloud coverage may significantly alter the global radiation balance and hence the Earth's climate. So far, the exact mechanisms of cirrus cloud formation are largely unknown. Ice particles in cirrus clouds can form via homogeneous ice nucleation from liquid aerosols or by heterogeneous ice nucleation on solid ice nuclei (IN). Four different pathways have to be distinguished for heterogeneous ice nucleation, namely immersion, deposition, condensation and contact mode. It seems likely that solid IN may appear immersed in liquid aerosols in the upper troposphere (UT). Therefore, heterogeneous freezing experiments with four different IN (composed of nonadecanol, silica, silver iodide and oxalic acid) immersed in aqueous solutions have been investigated in a differential scanning calorimeter (DSC) and in a custom made single droplet apparatus. The results of the different IN show a consistent picture, namely the freezing temperatures are decreasing with decreasing water activity (a_w) of the solution. It was found that a constant offset ($\Delta a_{w,het}$) with respect to the ice melting curve can describe each data series very well, with $\Delta a_{w,het} = 0.101, 0.173, 0.180$ and 0.285 for IN containing nonadecanol, silica, silver iodide and oxalic acid, respectively. Heterogeneous ice nucleation rate coefficients (j_{het}) have been estimated from DSC freezing peaks for the emulsified aqueous solution samples with immersed silver iodide and oxalic acid. The obtained j_{het} values for different aqueous solutions containing the same kind of IN scatter by less than 1 order of magnitude. This implies that for a specific $\Delta a_{w,het}$ a constant j_{het} can be assumed for heterogeneous ice nucleation in the immersion mode. Therefore water activity based nucleation theory can be used to parameterize heterogeneous ice nucleation in the immersion mode analogously to homogeneous ice nucleation from supercooled liquid droplets.

Single particle aerosol mass spectrometry has observed oxalic acid in several field campaigns in the UT. Often large fractions of individual particles were oxalic acid, so that the present work argues that the oxalic acid occurs most likely in solid form with low volatility. The parameterization for oxalic acid obtained from the measurements (i.e., $\Delta a_{w,het} = 0.285$) was implemented in a 1D microphysical model to estimate the possible effect of this ice nucleus on cirrus cloud properties. The results indicate that the ice number density (n_{ice}) of cirrus clouds containing solid oxalic acid IN is reduced by $\sim 50\%$ when compared to cirrus that exclusively formed by homogeneous nucleation. Such a reduction leads to optically thinner cirrus clouds and to faster sedimentation of ice particles. The global impact of the reduced n_{ice} caused by heterogeneous freezing of oxalic acid is estimated by the ECHAM4 global climate model to -0.3 Wm^{-2} , whereas the shortwave and longwave radiative forcing at the top-of-the atmosphere is considered. This result indicates the importance of heterogeneous ice nucleation for global climate.

Zusammenfassung

Zirren bedecken rund 30% der Erdoberfläche und haben somit einen grossen Einfluss auf die chemischen und physikalischen Prozesse in der Atmosphäre. Sie verstärken sowohl die Streuung und Absorption von kurzwelliger Solarstrahlung als auch die Absorption langwelliger terrestrischer Strahlung. Eine Änderung des Zirren-Bedeckungsgrades könnte somit den globalen Strahlungshaushalt beträchtlich beeinflussen. Die exakten Bildungsmechanismen von Zirren sind bis jetzt nicht verstanden. Zirrus-Eisteilchen in der Atmosphäre können jedoch durch homogene oder heterogene Eisnukleation entstehen. Im letzteren Fall wird die Nukleation durch einen festen Eiskeim induziert, und dabei wird zwischen vier möglichen Gefriervorgängen unterschieden: Den Immersions-, den Depositions-, den Kondensations- und den Kontaktmodus. Da flüssige Aerosole in der oberen Troposphäre mit einem eingelagerten Eiskeim vorkommen können, wurden in dieser Arbeit heterogene Gefrierpunktmessungen von flüssigen Tröpfchen mit vier verschiedenen eingelagerten Eiskeimen untersucht (Nonadecanol, Siliziumdioxid, Silberiodid und Oxalsäure). Die Experimente wurden mit einem Dynamischen Differenz Kalorimeter (DSC) sowie mit einem selbst entwickelten Einzeltropfen-Kühlapparat durchgeführt. Die Gefrieremperaturen von Tropfen mit verschiedenen Eiskeimen weisen ein einheitliches Verhalten auf, nämlich eine Abnahme der Gefrieretemperatur mit abnehmender Wasseraktivität (a_w) der Lösung. Ein konstantes $\Delta a_{w,het}$ in Bezug auf die Eisschmelzkurve von 0.101, 0.173, 0.180 und 0.285 wurde für Nonadecanol, Siliziumdioxid, Silberiodid und Oxalsäure bestimmt. Für die Experimente mit Nonadecanol und Oxalsäure wurden aus den gemessenen DSC Gefrierpeaks heterogene Eisnukleationsratenkoeffizienten (j_{het}) hergeleitet, wobei die Unterschiede für die verschiedenen Lösungen des jeweiligen Eiskeims kleiner als eine Grössenordnung sind. Diese Resultate zeigen, dass für ein bestimmtes $\Delta a_{w,het}$ ein konstantes j_{het} angenommen werden kann. Somit kann die auf Wasseraktivität basierende Nukleationstheorie für homogene Eisnukleation auch auf die heterogene Eisnukleation im Immersionsmodus ausgeweitet werden.

Massenspektrometrie an einzelnen Aerosolen hat in diversen Feldkampagnen feste Oxalsäure in der oberen Troposphäre nachgewiesen. Die Parametrisierung für die Experimente mit fester Oxalsäure wurde deshalb in ein 1-D mikrophysikalisches Modell eingebunden, um den Einfluss von diesem Eiskeim auf die mikrophysikalischen Eigenschaften von Zirren abzuschätzen. Die Resultate zeigen, dass die Eisteilchenanzahldichte (n_{ice}) für Zirren mit fester Oxalsäure $\sim 50\%$ kleiner ist als diejenige von homogen gefrorenen Zirren. Diese Reduktion führt zu optisch dünneren Zirren und zu einer Verstärkung von Eisteilchensedimentation. Das Klima Modell ECHAM4 schätzt den globalen Einfluss der verringerten n_{ice} auf -0.3 Wm^{-2} ab, wobei für die Simulation der kurz- und langwellige Strahlungsantrieb an der Obergrenze der Atmosphäre berücksichtigt wurde. Dieser beträchtliche Nettostrahlungsantrieb zeigt eindrücklich die Bedeutung der heterogenen Eisnukleation auf das globale Klima.