

DISS. ETH NO. 23349

Field and laboratory studies of atmospheric ice nucleating particles

A thesis submitted to attain the degree of

DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH

(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by

YVONNE BOOSE

Dipl. Phys. Univ., Technische Universität München

born on 05 November 1985

citizen of Germany

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Ulrike Lohmann, examiner

Dr. Franz Conen, co-examiner

Dr. Zamin Kanji, co-examiner

Dr. Berko Sierau, co-examiner

2016

Abstract

Ice nucleation in clouds affects the optical thickness and lifetime of mixed-phase and cirrus clouds and is responsible for a significant proportion of precipitation formed globally. In mixed-phase clouds, where temperatures are between 235 - 273 K, ice crystals can only form on certain aerosol particles, ice nucleating particles (INPs), which reduce the energy barrier of ice nucleation. Despite significant advancement in the fundamental understanding of different ice formation processes in the last decades, the ice phase in clouds still contributes major uncertainties in climate model prediction of radiative forcing. This is partly due to a lack of knowledge on the requirements of aerosol particles to act as INPs and partly due to limited observational data in the atmosphere quantifying INP distributions. Mineral dust has been observed to be responsible for the glaciation of mixed-phase clouds over Europe and North America. In precipitation residuals, mineral dust particles have been found in locations as remote as Antarctica. The Sahara constitutes the largest global dust source with yearly emission estimates ranging between 500 to 5000 Tg/yr corresponding to about 65 % of global desert dust emissions. No study exists today quantifying the ice nucleation properties of Saharan dust shortly after emission. Furthermore, aging processes altering the dust ice nucleation ability during atmospheric transport have been investigated in the laboratory but atmospheric observations are lacking. The aim of this thesis is to improve our knowledge on ice nucleating particles as they occur in the atmosphere by a combined approach of laboratory studies on natural dust samples as well as field observations at two distinct locations.

Field observations of ice nucleating particles have been performed at a ground-based site, the Izaña observatory in Tenerife, Spain, in the summers of 2013 and 2014 with the Portable Ice Nucleation Chamber, PINC. During summer time, the observatory is located in the Saharan Air Layer, which transports about 30 - 50 % of the emitted Saharan dust westwards towards the Americas where the dust fertilizes the Amazonian forest and acts as INP in clouds. We investigated the ice nucleation properties of the dust at temperatures between 233 - 253 K and a relative humidity with respect to ice (RH_i) of 100 - 150 %, i.e. RH with respect to water (RH_w) between 88 - 108 %. INP concentrations were on average 1.5 and 1.3 per standard liter (stdl^{-1} , i.e. per liter normalized to standard temperature and pressure) at 241 K and 92 % RH_w in 2013 and 2014, respectively and 229 and 23 stdl^{-1} , respectively at 241 K and 105 % RH_w . We observed variations in the INP concentration to dust mass ratio at 241 K and 105 % RH_w and investigated the reason for this scatter with respect to different source regions within the Sahara, a different degree of mixing with pollutants and the ratio of biological material being mixed with the dust. We found that an increase in the mass ratio of ammonium

sulfate to aluminum leads to a higher ice nucleation ability of dust particles above water saturation but not below. Furthermore, we could show that up to 25 % of the INPs contain fluorescent biological material, which is significantly more than in the total ambient aerosol particles (< 5 to 20 %).

Contrastingly, we studied INP concentrations at the Jungfraujoch in the Swiss Alps during the winters of 2012, 2013 and 2014 when the observatory was located in the free troposphere. For the first time, interannual variations in INP concentrations were quantified for one location. During winter-time, the aerosol burden at this location is typically very low and INP concentrations were observed to be on average less than 1.8 stdl^{-1} at 241 K and 93 % RH_w and 6.2 stdl^{-1} at 241 K and 103 % RH_w . We could show that during the winter time measurements, biological particles did not play a role for ice nucleation but instead long-range transported Saharan dust as well as more local, basaltic dust mixed with marine aerosol constituted the main INP type.

We complemented our field observations by laboratory studies of the ice nucleation properties of dust samples which we had collected at various locations worldwide. Some of the samples were collected after becoming airborne and being transported far from the emission source while the remaining samples were taken from the soil of nine different deserts worldwide. We found that the variation in the ice-active surface site density n_s at $T \leq 242 \text{ K}$ between the samples is less than a factor of 15 irrespective of sampling method and dust origin. Furthermore, we investigated if milling of the dust samples changed the ice nucleation ability compared to sieving. We observed that milling reduced the INP concentration per surface area of one of the samples at $T \leq 242 \text{ K}$ significantly, while it had no effect for $T \geq 238 \text{ K}$ on a second sample. This is in contrast to an earlier study which found an increasing effect of milling on n_s . Our study demonstrates the dependency of the milling effect on the dust composition. Lastly, we compared airborne dust collected at the Izaña observatory to that collected at the Jungfraujoch. This showed that the n_s is lower for the Jungfraujoch dust than for the rather freshly emitted dust at Izaña. This agrees well with the in-situ measurements at both locations which suggests that the atmospheric processes taking place between the Sahara and the Jungfraujoch lead to a reduction in ice nucleation ability of dust compared to those taking place between the Sahara and Izaña.

Zusammenfassung

Eisnukleation in Wolken beeinflusst die optische Dichte und Lebenszeit von Mischphasenwolken und Zirren und verursacht einen Grossteil des globalen Niederschlags. In Mischphasenwolken, wo die Temperatur zwischen 235 - 273 K liegt, können sich Eiskristalle nur an bestimmten Aerosolpartikeln bilden, den sogenannten Eiskeimen (INPs), welche die Energiebarriere der Eisnukleation verringern. Obwohl das fundamentale Verständnis verschiedener Eisformationsprozesse in den letzten Jahrzehnten stark vorangeschritten ist, trägt die Eisphase in Wolken weiterhin zu grossen Unsicherheiten in der Klimamodellvorhersage des Strahlungsantriebs bei. Dies liegt zum einen am mangelnden Wissen darüber, was Aerosolpartikel zu INPs macht, zum anderen an der geringen Anzahl von Beobachtungsdaten, die INP Verteilungen in der Atmosphäre quantifizieren. Es wurde beobachtet, dass Mineralstaub für die Vereisung von Mischphasenwolken über Europa und Nordamerika verantwortlich ist. Mineralstaubpartikel wurden in Niederschlagsresiduen an so abgelegenen Orten wie der Antarktis gefunden. Die Sahara stellt die grösste globale Staubquelle dar mit jährlichen Emissionen von schätzungsweise 500 bis 5000 Tg/Jahr, was ca. 65 % der globalen Wüstenstaubemissionen entspricht. Bis heute existiert keine Studie, die die Eisnukleationseigenschaften von Saharastaub kurz nach der Emission quantifiziert. Desweiteren wurden zwar Alterungsprozesse, die die Eisnukleationsfähigkeit des Staubes während des Transports durch die Atmosphäre verändern, im Labor untersucht, jedoch fehlen atmosphärische Beobachtungsdaten. Das Ziel dieser Dissertation ist, unser Wissen über Eiskeime in der Atmosphäre durch eine integrative Herangehensweise zu verbessern, die Laborstudien von natürlichen Stäuben sowie Feldbeobachtungen an zwei verschiedenen Orten umfasst.

Feldbeobachtungen von Eiskeimen wurden an einer Bodenstation, dem Izaña Observatorium auf Teneriffa (Spanien) im Sommer 2013 und 2014 mit der tragbaren Eisnukleationskammer PINC durchgeführt. Das Observatorium befindet sich zur Sommerzeit in der Saharaluftschicht (SAL), die etwa 30 - 50 % des ausgestossenen Saharastaubes westwärts in Richtung des amerikanischen Kontinents transportiert. Dort trägt der Staub zur Düngung des Amazonas Regenwaldes bei und agiert als Eiskeim in Wolken. Wir haben die Eisnukleationseigenschaften des Staubes bei Temperaturen von 233 - 253 K und einer relativen Eisfeuchte (RH_i) von 100 - 150 %, d.h. RH mit Bezug auf Wasser (RH_w) zwischen 88 - 108 % gemessen. Im Sommer 2013 bzw. 2014 lagen die INP Konzentrationen im Durchschnitt bei 1.5 und 1.3 pro Standardliter (stdl^{-1} , d.h. pro Liter bei Standardtemperatur und Druck) bei einer Temperatur von 241 K und 92 % RH_w sowie bei 229 bzw. 23 stdl^{-1} bei 241 K und 105 % RH_w . Wir beobachteten Variationen im Verhältnis der INP Konzentration zur Staubmasse bei 241 K und 105 % RH_w und untersuchten die Gründe für diese Streuung mit Bezug auf unterschiedliche Quellregionen innerhalb der Sahara, den Grad an Mischung mit Schadstoffen und das Verhältnis von biologischem

Material, das mit dem Staub vermischt war. Wir fanden heraus, dass ein Anstieg im Massenverhältnis von Ammoniumsulfat zu Aluminium zu einer Steigerung der Eiskleationsfähigkeit von Staubpartikeln führt bei einer relativen Feuchte über Wassersättigung, jedoch nicht bei untersättigten Bedingungen. Desweiteren konnten wir zeigen, dass bis zu 25 % der INPs fluoreszierendes biologisches Material enthalten, was signifikant über dem Anteil im Gesamtaerosol liegt (< 5 bis 20 %).

Zum Vergleich massen wir Eiskeimkonzentrationen am Jungfraujoch in den Schweizer Alpen in den Wintern 2012, 2013 und 2014. Zu dieser Zeit befand sich das Observatorium in der freien Troposphäre. Zum ersten Mal wurden zwischenjährige Veränderungen der Eiskeimkonzentrationen quantifiziert. Die Aerosolkonzentration an diesem Ort ist typischerweise im Winter sehr niedrig, und es wurden durchschnittliche INP Konzentrationen von unter 1.8 stdl^{-1} bei 241 K und 93 % RH_w und 6.2 stdl^{-1} bei 241 K und 103 % RH_w beobachtet. Wir konnten zeigen, dass während dieser winterlichen Messungen biologische Partikel keine Rolle für die Eiskleation spielten und stattdessen Saharastaub, der über eine weite Entfernung transportiert worden war, sowie lokaler, basaltischer Staub, gemischt mit marinem Aerosol, die hauptsächlichen INP Typen darstellten.

Wir ergänzten unsere Feldbeobachtungen mit Laborstudien der Eiskeimeigenschaften von Staubproben, die wir an diversen Orten weltweit gesammelt hatten. Ein Teil der Proben wurde weit weg von der Emissionsquelle, nach dem luftgetragenen Transport gesammelt, wohingegen die restlichen Stäube Bodenproben aus neun verschiedenen Wüsten der Welt sind. Wir stellten fest, dass die Variation der Oberflächendichte der eisaktiven Stellen (n_s) zwischen den verschiedenen Proben weniger als Faktor 15 bei einer Temperatur von $T \leq 242 \text{ K}$ beträgt, unabhängig von der Sammelmethode und Staubquelle. Ausserdem untersuchten wir, ob das Mahlen der Staubproben die Eiskleationsfähigkeit im Vergleich zu gesiebten Proben verändert. Wir fanden heraus, dass das Mahlen die n_s einer der Proben signifikant reduzierte für $T \leq 242 \text{ K}$, wohingegen es keinen Effekt auf eine andere Probe bei $T \geq 238 \text{ K}$ hatte. Dies steht im Gegensatz zu einer früheren Studie, die einen Anstieg der n_s durch Mahlen beobachtet hatte. Unsere Studie zeigt die Abhängigkeit des Mahleffekts von der Staubzusammensetzung auf. Zuletzt verglichen wir den luftgetragenen Staub, den wir am Izaña Observatorium gesammelt hatten, mit dem am Jungfraujoch gesammelten Staub. Dabei stellte sich heraus, dass die n_s des Jungfraujoch-Staubes niedriger ist als die des relativ frisch emittierten Staubes am Izaña Observatorium. Dies stimmt gut mit den in-situ Messungen an beiden Orten überein, was suggeriert, dass die atmosphärischen Prozesse, die zwischen der Sahara und dem Jungfraujoch stattfinden, im Vergleich zu den Prozessen zwischen der Sahara und Izaña zu einer Reduktion der Eiskleationsfähigkeit führen.