

DISS. ETH NO. 30139

**Ice nucleating particles in the cirrus regime:
Toward a closure of the debate on aviation soot ice nucleation**

A thesis submitted to attain the degree of
DOCTOR OF SCIENCES
(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by
Baptiste Testa

M.Sc. de l'Océan, de l'Atmosphère et du Climat, Lyon 1
born on 23.02.1996

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. Ulrike Lohmann, examiner
Dr. Zamin A. Kanji, co-examiner
Prof. Dr. Andreas Petzold, co-examiner

2024

Abstract

Cirrus clouds are ice clouds located in the upper troposphere covering about 30 % of the Earth's surface. They can interact with solar and terrestrial radiation and on average lead to a warming of the atmosphere. Ice in cirrus clouds can originate from the nucleation (formation of the ice phase) of liquid solution droplets or catalyzed by ice nucleating particles (INPs) at much lower humidities and temperatures. INPs are solid particles present in much lower number concentration than solution droplets, the latter being ubiquitous in the atmosphere. INPs originate from natural sources, such as deserts that emit mineral dust, biomass burning emitting different organic and inorganic particles, or from anthropogenic sources, such as the transport sector (ships, aviation) that emit soot particles while burning fossil fuel. Aircraft, while flying in the upper troposphere, inject soot particles in the atmosphere as the result of the incomplete combustion of jet fuel. Aviation soot particles can remain in the upper troposphere for several weeks, with the potential to form new cirrus clouds or to perturb natural cirrus clouds, potentially affecting cirrus radiative properties and hence the climate. To date, the ice nucleation ability of aviation soot has not been quantified, mainly due to the challenge of measuring INP behind an aircraft engine.

In response to this knowledge gap, we conducted three measurement campaigns in 2021–2022 at the aircraft engine maintenance and testing facility at Zürich airport. We sampled aircraft soot particles emitted from different engine models and quantified their ice nucleation ability with an ice nucleation cloud chamber. The latter was set at temperatures spanning from 228 to 218 K, relevant for cirrus formation with relative humidity (RH) in the cloud chamber increasing from ice saturation ($\text{RH}_i = 100\%$) to supersaturated conditions ($\text{RH}_i = 170\%$). We characterized the particle physical and chemical properties to disentangle their implications for ice nucleation. Past studies showed that soot ice nucleation is initiated in the inter aggregates cavities and voids, by a process called pore condensation and freezing (PCF). Hence emphasis was placed on the characterization of the soot morphology such as the porosity, soot aggregate sizes and the morphology of its primary particles, by means of various techniques such as water vapor sorption analysis, electron microscopy, scanning mobility particle sizing and centrifugal particle mass analysis. The surface properties of soot such as oxygenated functionalities and the presence of coatings are known to affect their ice nucleation behavior and were characterized with X-ray spectroscopy combined with the techniques mentioned above. We also investigated the effect of contrail processing on the aviation soot ice nucleation ability as this process has been shown to affect the morphology of aviation soot proxies by compacting them, increasing their porosity and ice nucleation ability.

The main result from these studies is that aviation soot particles are poor INPs at cirrus temperatures. We further show that contrail processing of aviation strongly compacts the soot aggregates and can increase their ice nucleation ability only if sulfur compounds (e.g., sulfur acid H_2SO_4) and organic compounds, both co-produced with aviation soot by aircraft engines, are not coating the soot particles. The ability of the bare and contrail processed soot to trigger PCF was observed only for particles larger than 150 nm. There are several factors limiting the ice nucleation ability of aviation soot. First, the soot primary particles were generally highly fused together and had diameters from 10 nm up to 90 nm with the smallest primary particles that could fill the cavities formed between

larger ones. This limits the occurrence of cavities within the aggregate where ice nucleation could be initiated. Second, the freezing of water condensed in the few aggregate cavities and pores was prevented by the presence of H_2SO_4 that induces a freezing point depression of the pore water by lowering its water activity. Yet, aviation soot emitted at cirrus level is likely to acquire a coating in the aircraft exhaust plume due to coagulation of H_2SO_4 and organic droplets and condensation of volatile species. Moreover, we stress that the size of the aviation soot aggregates sampled in the study were larger than aviation sizes emitted in the upper troposphere with for instance only 0.2 to 2 % of the particles having diameters above 150 nm. For these reasons, aviation soot is unlikely to act as INP in the cirrus regime and would likely not affect cirrus cloud properties. This result clearly contrasts with past measurements conducted with aviation soot proxies and indicates that model simulations quantifying the radiative effect aviation soot-cirrus interactions, should be updated.

In a last study, we considered the large source of biomass burning (BB) aerosols as potential INPs. Biomass burning, and in particular wildfires, are increasing in frequency and intensity and are projected to further intensify in the coming decades. A large unknown regarding BB-aerosol ice nucleation potential is BB secondary organic aerosols (SOA). BB-SOA form from the oxidation and condensation of organic vapors emitted during BB events. Unlike soot particles, SOA can be composed of many different organic compounds resulting in very different physicochemical properties. When exposed to low RH and temperature, SOA are often in a semi-solid or glassy state, characterized by a high viscosity and amorphous structure, and are generally not active INPs. In this study, we investigated the ice nucleation ability of 4-nitrocatechol (4-NC), a proxy for BB-SOA. Measurements were conducted at $T < 243$ K with the same ice nucleation chamber used for aviation soot in the first studies. The measurements indicate the 4-NC is able to promote ice nucleation at cirrus temperatures, competing with the ice nucleation of solution droplets and with most other atmospheric SOA investigated so far. As revealed by another study, 4-NC particles are in a crystalline state (non-amorphous) up to high humidities, unlike most other SOA that are in a highly viscous state or glassy. The crystalline structure of 4-NC likely promotes ice nucleation over its surface features such as cracks or steps. We conclude that 4-NC should be considered as a potential INP for cirrus formation. Following this study, we recommend to consider other SOA types that could be crystalline at cirrus conditions, as potential INPs in future experiments.

Résumé

Les cirrus sont des nuages de glace situés dans la haute troposphère, couvrant environ 30 % de la surface de la Terre. Ils peuvent interagir avec le rayonnement solaire et terrestre, induisant en moyenne un réchauffement de l'atmosphère. Les cristaux de glace des cirrus proviennent de la nucléation (formation de la phase glace) de gouttelettes liquides atmosphérique ou de la nucléation catalysée par des centres de nucléation glaciogènes (INPs) à des humidités et des températures plus basses. Les INPs sont des particules atmosphérique solides présentes en concentration beaucoup plus faible que les gouttelettes liquides, ces dernières étant omniprésentes dans l'atmosphère. Les INPs proviennent de sources naturelles, comme les déserts qui émettent des poussières minérales, ou la combustion de la biomasse qui émet différentes particules organiques et inorganiques, ou bien de sources anthropiques, comme le secteur des transports (transport maritime, aviation) qui émet des particules de suie en brûlant des combustibles fossiles. Les avions, lorsqu'ils volent dans la haute troposphère, émettent des particules de suie dans l'atmosphère en raison de la combustion incomplète du kérosène. Les particules de suie ainsi émises peuvent rester dans la haute troposphère pendant plusieurs semaines, avec la possibilité de former de nouveaux cirrus ou de perturber les propriétés micro-physique des cirrus naturels, affectant leurs propriétés radiatives et par conséquent, le climat. À ce jour, les propriétés de nucléation de la glace des suies d'avion n'ont pas été quantifiées, principalement du à la difficulté d'effectuer des mesures expérimentales à l'arrière de turbines d'avions.

En réponse à cette incertitude, nous avons mené trois campagnes de mesures en 2021-2022 au centre de maintenance aéronautique de l'aéroport de Zürich. Nous avons collecté les particules de suie émises par différents modèles de moteurs d'avions et quantifiés leurs capacités de nucléation de la glace à l'aide d'une chambre à nuages de glace. Cette dernière est refroidie à des températures comprises entre 228 et 218 K, correspondant à la température des cirrus, et avec une humidité relative (RH) augmentant depuis la saturation de la glace ($RH_i = 100\%$) à des conditions sursaturées ($RH_i = 170\%$). Nous avons caractérisé les propriétés physiques et chimiques des particules de suie d'avion afin de comprendre leurs implications dans le processus de nucléation de la glace. Les études récentes ont montré que la nucléation de la glace par les suies est initiée dans les cavités formés à l'intérieur des agrégats de suie. L'accent a donc été mis sur la caractérisation de la morphologie des suies, telle que leurs porosités, la taille des agrégats de suie et la morphologie de ses particules primaires, au moyen de diverses techniques telles que l'analyse de la sorption de la vapeur d'eau, la microscopie électronique, la spectrométrie de mesure de la taille des particules, et l'analyse de la masse des particules par centrifugation. De plus, les propriétés de surface des suies, e.g., le niveau d'oxydation ou la présence de composés organiques, affectent leurs comportements de nucléation, et ont ainsi été caractérisées par spectroscopie à rayons-X, combinée aux techniques mentionnées ci-dessus. Nous avons également étudié l'effet du vieillissement des suies par les traînées de condensation d'avion sur leur capacité de nucléation de la glace. Le processus de vieillissement par les traînées de condensation a montré, pour des substituts de suies d'avion, qu'il affectait la morphologie des particules en les compactant, augmentant ainsi leur porosité et leur capacité de nucléation de la glace.

Le résultat principal de ces études est que les particules de suie d'avion sont des centres de nucléation inefficaces pour la formation des cirrus. Nous montrons également que

le traitement des traînées de condensation d'avion compacte fortement les agrégats de suies, améliorant leur capacité de nucléation de la glace uniquement si les composés sulfurés (par exemple, l'acide sulfurique) et les composés organiques, tous deux co-produits avec les suies par les moteurs d'avion, n'enrobent pas les particules de suie. Par ailleurs, la formation de glace par les particules de suie vieilles par les traînées de condensation n'a été observée que pour des particules de plus de 150 nm. Plusieurs facteurs limitent la capacité de nucléation de la glace des suies d'avion. Tout d'abord, les particules primaires de suie sont très fusionnées, avec des diamètres allant de 10 nm à 90 nm, les plus petites particules primaires pouvant ainsi remplir les cavités formées entre les plus grandes. Cela limite l'apparition de cavités au sein de l'agrégat où la nucléation de la glace pourrait être initiée. Deuxièmement, la congélation de l'eau condensée dans les quelques cavités et pores de l'agrégat est empêchée par la présence d'acide sulfurique qui induit une dépression du point de congélation de l'eau des pores en abaissant l'activité de l'eau. Cependant, les suies émises au niveau des cirrus sont susceptibles d'acquérir un revêtement dans le panache d'échappement de l'avion en raison de la coagulation d'acide sulfurique et de gouttelettes organiques et de la condensation d'espèces volatiles. De plus, nous soulignons que la taille des agrégats de suie échantillonnés dans notre études est largement supérieure aux tailles de suie émises dans la haute troposphère, avec par exemple seulement 0,2 à 2 % des particules ayant des diamètres supérieurs à 150 nm. Pour ces raisons, il est peu probable que les suies d'avion agissent comme INP dans le régime de formation des cirrus et affect leurs propriétés micro-physiques. Ce résultat contraste fortement avec les mesures antérieures effectuées avec des substituts de suie d'avion et indique que les simulations de modèles quantifiant l'effet radiatif des interactions entre la suie d'aviation et les cirrus devraient être réévaluées.

Dans une dernière étude, nous avons considéré une autre source importante de particules aérosols et potentiellement d'INP: la combustion de la biomasse (BB). La combustion de la biomasse, et en particulier les feux de forêt, augmentent en fréquence et en intensité et s'intensifient d'avantage dans les décennies à venir. Les aérosols organiques secondaires (SOA) constituent une grande inconnue en ce qui concerne le potentiel de nucléation de la glace des aérosols venant de la combustion de la biomasse. Ces aérosols se forment à partir de l'oxydation et de la condensation des vapeurs organiques émises lors des épisodes de feux de biomasse. Contrairement aux particules de suie, les SOA peuvent être constitués de nombreux composés organiques différents, ce qui se traduit par des propriétés physico-chimiques très différentes. Lorsqu'elles sont exposées à une faible humidité relative et à une température basse, les SOA sont dans un état semi-solide ou vitreux, caractérisé par une viscosité élevée et une structure amorphe, et ne sont généralement pas efficace en tant qu'INP. Dans cette étude, nous avons caractérisé la capacité de nucléation de la glace du 4-nitrocatechol (4-NC), un substitut de SOA de combustion de biomasse. Les mesures ont été effectuées à $T < 243$ K avec la même chambre de nucléation de glace que celle utilisée pour les suies d'avion dans les premières études. Les mesures indiquent que le 4-NC est capable de nucléer la glace aux températures des cirrus, pouvant concurrencer la formation de glace par les gouttelettes liquides atmosphérique et avec la plupart des autres SOA atmosphérique étudiés jusqu'à présent. Une autre étude a révélé que les particules de 4-NC sont dans un état cristallin (non amorphe) jusqu'à des humidités élevées, contrastant avec la plupart des autres SOA qui sont dans un état visqueux ou vitreux. La structure cristalline du 4-NC présente des caractéristiques de surface particulières telles que des fissures ou des marches, servant de sites de nucléation et favorisant la formation de la glace. Nous concluons que le 4-NC devrait être considéré comme un INP pour la for-

mation des nuages cirrus. Suite à cette étude, nous recommandons de considérer d'autres types de SOA qui pourrait présenter un structure cristalline aux conditions atmosphérique des cirrus, comme de potentiels INPs pour des expériences futures.