

孙永明, 史久新, 阳海鹏. 海水热力学方程 TEOS-10 及其与海水状态方程 EOS-80 的比较 [J]. 地球科学进展, 2012, 27(9): 1014-1025. [Sun Yongming, Shi Jiuxin, Yang Haipeng. The thermodynamic equation of seawater 2010 and its comparison with the equation of seawater 1980 [J]. Advances in Earth Science, 2012, 27(9): 1014-1025.]

# 海水热力学方程 TEOS-10 及其与海水状态方程 EOS-80 的比较\*

孙永明<sup>1</sup>, 史久新<sup>1</sup>, 阳海鹏<sup>2</sup>

(1. 中国海洋大学海洋环境学院, 山东 青岛 266100; 2. 海军潜艇学院, 山东 青岛 266100)

**摘 要:**新的 2010 年海水热力学方程 TEOS-10 采用 1990 年国际温标以及考虑世界大洋海水组成空间差异的绝对盐度, 与旧的 1980 年海水状态方程 EOS-80 相比, 具有更高的准确度和更广的适用范围, 能够直接计算包括熵、焓、热容量在内的旧方程无法计算的热力学变量, 将给海洋学研究带来重要的影响。借助气候态平均数据计算的结果表明, 新旧方程计算的密度之差, 在全球大多数海域可超过  $10^{-2} \text{ kg/m}^3$ 。在赤道以北的太平洋和印度洋海域, 包括中国东海和南海的深海区域, 该差别尤为显著, 在精度要求较高的研究中必须予以考虑。新方程对密度计算的这一修正主要归因于其首次提出的绝对盐度, 考虑了包括中性溶质在内的所有溶质的作用, 弥补了实用盐标的缺陷。新旧方程计算冰点等其他物理量也有相应的修正。应尽快推广应用 TEOS-10 以及绝对盐度, 充分发挥其对海洋学发展的推动作用。

**关 键 词:**海水; 热力学方程; 状态方程; 实用盐标; 绝对盐度

中图分类号: P733.4

文献标志码: A

文章编号: 1001-8166(2012)09-1014-12

## 1 引 言

海洋科学作为地球科学的一个分支, 是一门观测学科, 因此新标准的实施往往能够使整个学科有一个大的发展, 而海水状态方程作为海洋科学最基础的方程, 地位尤其重要。1980 年, 联合国教科文组织 (United Nations Educational, Scientific, and Cultural Organization, UNESCO)、国际海洋考察理事会 (International Council for the Exploration of the Sea, ICES)、海洋研究科学委员会 (Scientific Committee on Oceanic Research, SCOR) 和国际海洋物理科学协会 (International Association of Physical Sciences of the Oceans, IAPSO) 等单位组织的“海洋学常用表

和标准联合专家小组 (Joint Panel On Oceanographic Tables and Standards, JPOTS)”推荐采用 1978 年实用盐标 (The Practical Salinity Scale 1978, PSS-78) 和 1980 年海水状态方程 (Equation of State of Seawater 1980, EOS-80)<sup>[1]</sup>, 并在全世界进行推广。这一标准的实施给海洋学带来了一次变革, 海水盐度定义从此与氯度无关, 海水密度测量与计算的精确度提高了几乎一个量级, 极大地推进了海洋科学研究的发展, 进而推动了整个地球科学的进步。

30 年过去了, 人们对海洋的认识不断深入, 对海水性质的研究更加广泛, 对于海水状态方程提出了更高的要求, PSS-78 和 EOS-80 逐渐显示出其不适应性, 主要体现在如下方面:

收稿日期: 2012-03-22; 修回日期: 2012-06-04.

\* 基金项目: 海洋公益性行业科研专项“北极海洋生态系统对海冰快速变化响应的评价技术”(编号: 201105022); 教育部新世纪优秀人才支持计划“南北极海冰长期变化趋势差异的海洋动力学分析研究”(编号: NCET-10-0720) 资助.

作者简介: 孙永明 (1988-) 男, 山东青岛人, 博士研究生, 主要从事极地海洋研究. E-mail: sunymouc@gmail.com

(1) 1990年1月国际计量委员会正式推行1990年国际温标(International Temperature Scale of 1990, ITS-90)<sup>[2]</sup>。这一温标比旧温标更加准确并得到了广泛的应用,绝大部分海洋测温仪表已采用ITS-90。但由于历史原因,PSS-78及EOS-80都建立在1968年国际实用温标基础上,这就使得计算结果产生了较大的误差。根据姚勇等<sup>[3]</sup>的研究,温标变化所造成的误差已经远大于EOS-80的理论精度及CTD的测量精度。

(2) 某些基本的物理和化学常量(如物质原子量等)不断得到修正,准确度不断提高<sup>[4]</sup>。同时关于水的液态、气态(水汽)和固态(冰)的新的热力学性质方程已经公布<sup>[5-6]</sup>。但是,目前所用的海洋标准几乎没有根据这些变化做出修正,这显然是不完善的。

(3) EOS-80采用的“实用盐标”为海洋学专用标准,未被其他学科所采用;其单位多年来也一直存在争议,既与国际标准不一致,也不便与其他学科衔接。这不仅制约了海洋科学自身的发展,对于整个地球科学的发展也是不利的。包万友等<sup>[7]</sup>通过理论分析和实验验证,论述了“实用盐标”定义及应用范围存在狭义性。另外,“实用盐标”是基于马赛特原则(即“海水组成恒定性”原则)建立的,根据这一原则,海水中各组成成分的比例是恒定的,仅存在总盐量的不同<sup>[8]</sup>。而实际上,海水的某些成分比例是有轻微差别的,如Ca离子的值在深海中比表层海水要大0.3%,这是由于深海与表层海水的CaCO<sub>3</sub>溶解度不同,这一点已经被最新的研究证实<sup>[9]</sup>;此外,硅酸盐等物质的地域分布也有较大的差异<sup>[10]</sup>。实用盐标因定义上的限制,无法体现这些差别。

(4) EOS-80的使用范围不够广泛,温度、盐度、深度的适用范围较狭窄,不能满足某些特殊区域的研究要求,如盐度高达70 g/kg的澳大利亚沙克湾<sup>[11]</sup>。

(5) 随着海洋研究的深入,海洋工作者需要更多的海水性质函数,如熵、焓等<sup>[12-14]</sup>。但EOS-80只能计算密度、声速、热含量等变量,不能计算熵和焓等变量。

为了修补EOS-80的这些缺陷,使其更加符合现在海洋工作者的要求,SCOR和IAPSO于2005年共同组建了关于海水状态方程的第127工作组(the SCOR/IAPSO Working Group 127 on Thermodynamics and Equation of State of Seawater, WG127),旨在确立一个国际承认的海水标准和新的海水状态方程,为海洋科学研究和应用提供更好的标准与理论基础。

2009年6月,在法国巴黎举行的政府间海洋学委员会(Intergovernmental Oceanographic Commission, IOC)第25次会议通过了由WG127提出的新方程,并要求与会各国尽快在本国宣传和推广这一新方程。新方程正式命名为海水热力学方程2010(Thermodynamic Equation of Seawater 2010, TEOS-10)。2009年7月,在加拿大蒙特利尔召开的IAPSO事务会议上,TEOS-10获得一致通过。

TEOS-10弥补了EOS-80的不足,其各种标准与国际标准相一致,具有非常好的完备性,不但能够计算包括密度、声速等在内的海水性质,还能计算熵、焓、热容量等热力学函数<sup>[15]</sup>。可以预见,TEOS-10在未来一定会在海洋学界得到推广和广泛的应用,因此对它进行充分的认识和了解是非常必要的,本文将简要介绍TEOS-10的体系构架,并将其与EOS-80状态方程进行比较,通过计算实例分析加深对TEOS-10的认识。

## 2 TEOS-10的理论体系

TEOS-10作为一个具有完备性和一致性的新方程,是在一个完善的理论体系中建立起来的, WG127工作组的各位成员在2008年完成了这一理论体系的构建。为了更好地了解新方程,本文参考Feistel等<sup>[15-18]</sup>和McDougall等<sup>[19]</sup>(WG127主要成员)在近年所做的一系列工作以及UNESCO等组织对于该方程的官方说明<sup>[20-21]</sup>,首先对这一方程的理论体系进行介绍。

### 2.1 TEOS-10的理论思想

TEOS-10的核心思想是利用海水的吉布斯函数来求解海水的各种性质。热力学已证明,如果一个热力学系统的基本方程(如吉布斯函数)是已知的,那么通过适当的微积分和代数运算,就可以求出整个系统的各种热力学性质<sup>[22]</sup>,也就是所谓的状态方程。这种方法对于海水显然也是适用的,因此如果能够得到海水的吉布斯函数,就能推导出海水各种热力学性质的函数。

因此,问题变为如何计算海水的吉布斯函数,对于海水来说,用来计算密度等性质的首选变量是盐度、温度和压强,这同样适用于海水的吉布斯函数。这样,目标就变为建立海水吉布斯函数与上述3个变量之间的数学关系。但吉布斯函数是一种势函数,其数学形式不能从热力学原理获得,只能通过实验数据构造包含可调系数的公式来确定,因此依赖于实验模型所选取的样品、精度和实验结果的有效

范围。幸运的是,海洋学界之前有非常好的积累,在 20 世纪 60~70 年代已经对海水的大多数性质(如密度、热容量或声速)进行过极其准确的测量,为建立完善的吉布斯函数奠定了基础。

## 2.2 海水吉布斯能方程

实际上,现在并没有直接计算海水吉布斯能的方法,但是前人的工作已经解决了求解水和海水中盐(以下简称盐)的吉布斯能的问题,因此自然地将海水吉布斯能分为水和盐两部分进行求解。对于一份海水,在绝对温度  $T$  和绝对压强  $P$  的条件下,其吉布斯能  $G$  可以表示为:

$$G(m_w, m_s, T, P) = m_w \mu^w + m_s \mu^s \quad (1)$$

其中  $m_w$  为海水中水的质量,  $m_s$  为海水中盐的质量。 $\mu^w$  为水的化学势,可由吉布斯能  $G$  对  $m_w$  偏导求得; $\mu^s$  为盐的化学势,可由吉布斯能  $G$  对  $m_s$  偏导求得,即:

$$\mu^w = \left( \frac{\partial G}{\partial m_w} \right)_{T, P, m_s}, \mu^s = \left( \frac{\partial G}{\partial m_s} \right)_{T, P, m_w} \quad (2)$$

引进变量绝对盐度  $S_A$  [23] (其定义参见 3.1 节):

$$S_A = m_s / (m_w + m_s) \quad (3)$$

引进变量比吉布斯能  $g$ , 即单位质量的吉布斯能,它与海水样品的质量无关,可以用来描述热力学状态函数。同时,为了适应传统的海洋学计量方式,我们将  $T$  和  $P$  转换为摄氏温度  $t$  (采用 ITS-90 温度)和表压  $p$  (表压是以大气压  $P_0$  为基准的流体指示压强,也可以称为海水压强,与  $P$  有如下关系:  $p = P - P_0$ ), 可以得到  $g$  的表达式:

$$g(S_A, t, p) = \frac{G}{m_w + m_s} = \mu^w + S_A(\mu^s - \mu^w) \quad (4)$$

因此,海水比吉布斯能  $g$  是  $S_A$ ,  $t$  和  $p$  的函数,并且可以被线性分解为海水中水的比吉布斯能和盐的比吉布斯能之和:

$$g(S_A, t, p) = g^w(t, p) + g^s(S_A, t, p) \quad (5)$$

计算出海水比吉布斯能  $g$  后,就可以通过微积分和代数运算求解各种派生函数,从而得到各种海水性质。

## 2.3 吉布斯能的计算方法

方程(5)说明海水的比吉布斯能由水和盐两部分组成,分别求得  $g^w$  和  $g^s$  即可得到  $g$ 。 $g^w$  可以从 IAPWS-95 (the IAPWS formulation 1995) 流体方程中准确地得到 [9, 24], 且该方程计算的温度和压强范围能够满足 TEOS-10 要求。对于  $g^s$  的计算,则是通过 2003 年的海水吉布斯方程 [16] 得到,并将其适用范围 ( $0 < S < 42$ ,  $-2 \text{ }^\circ\text{C} < t < 40 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $0 < p < 100 \text{ MPa}$ ) 进行外

推,满足了 TEOS-10 的要求。GW127 工作组编写了海水吉布斯函数程序包 Gibbs-SeaWater (GSW, <http://www.teos-10.org/>) ,海洋工作者使用该程序包即可求得海水的吉布斯函数,进而求得海水的各种性质 [20]。

## 2.4 TEOS-10 的适用范围

与 EOS-80 相比,TEOS-10 具有较宽的应用范围,可以扩展到高盐、高温等极端条件(图 1 和表 1)。此前的 EOS-80 的适用范围仅限于图 1 中的 A 区域:  $0 \leq S_A \leq 42 \text{ g/kg}$ ,  $t_i \leq t \leq 40 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $0 < p \leq 100 \text{ MPa}$ , 即一般条件下的海洋;而 TEOS-10 适用范围为:  $0 \leq S_A \leq 120 \text{ g/kg}$ ,  $-12 \text{ }^\circ\text{C} \leq t \leq 80 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $-0.1 \text{ Pa} \leq p \leq 100 \text{ MPa}$ , 涵盖了高盐、高温、低压等特殊条件 [15, 20]。

表 1 TEOS-10 海水状态方程的适用范围

Table 1 Range of application of the TEOS-10

区域	性质	适用范围		
		$S_A / (\text{g/kg})$	$t / \text{ }^\circ\text{C}$	$p / \text{MPa}$
A	一般海水	0~42	$t_f \sim 40$	0~100
B	低压海水	0~50	$t_f \sim 40$	$p^{\text{vap}} \sim 0$
C	常压的高盐、高温海水	0~120	$t_f \sim 80$	0
D	盐度为 0	0	$t_f \sim 80$	$p^{\text{vap}} \sim 100$

表 1 中  $t_f(S_A, p)$  为冰点,  $p^{\text{vap}}(S_A, t)$  为蒸气压。A-D 区为液态海水的正常应用范围, E 区和 F 区为外推到固态和气态的区域, TEOS-10 在这一范围内仍然适用,但是需要对方程进行一定的评估和修正。针对特殊范围, WG127 最新公布了海水—冰—气程序包 (Seawater-Ice-Air, SIA), 可以用于计算纯水、海水、湿空气和 Ih 型冰 [17] (Ih 型冰是冰在自然界广泛存在的形式,有六角形的结晶) 的各种性质。

## 3 新旧海水状态方程的比较

TEOS-10 和 EOS-80 在本质上存在差异。EOS-80 是通过海水状态参数温度、盐度、压强计算密度(或比容)的一个经验公式,求解其他函数,需要先借助热力学关系进行推导,再将密度代入进行计算。而 TEOS-10 是建立在热力学理论框架下的方程,利用温度、盐度、压强计算出比吉布斯函数后,通过相应的计算就可以求得密度、热膨胀系数、声速、位温、比热容等变量,以及求解熵、焓等热力学函数。下面分别从输入变量和输出结果 2 个方面对 TEOS-10 和 EOS-80 进行比较。

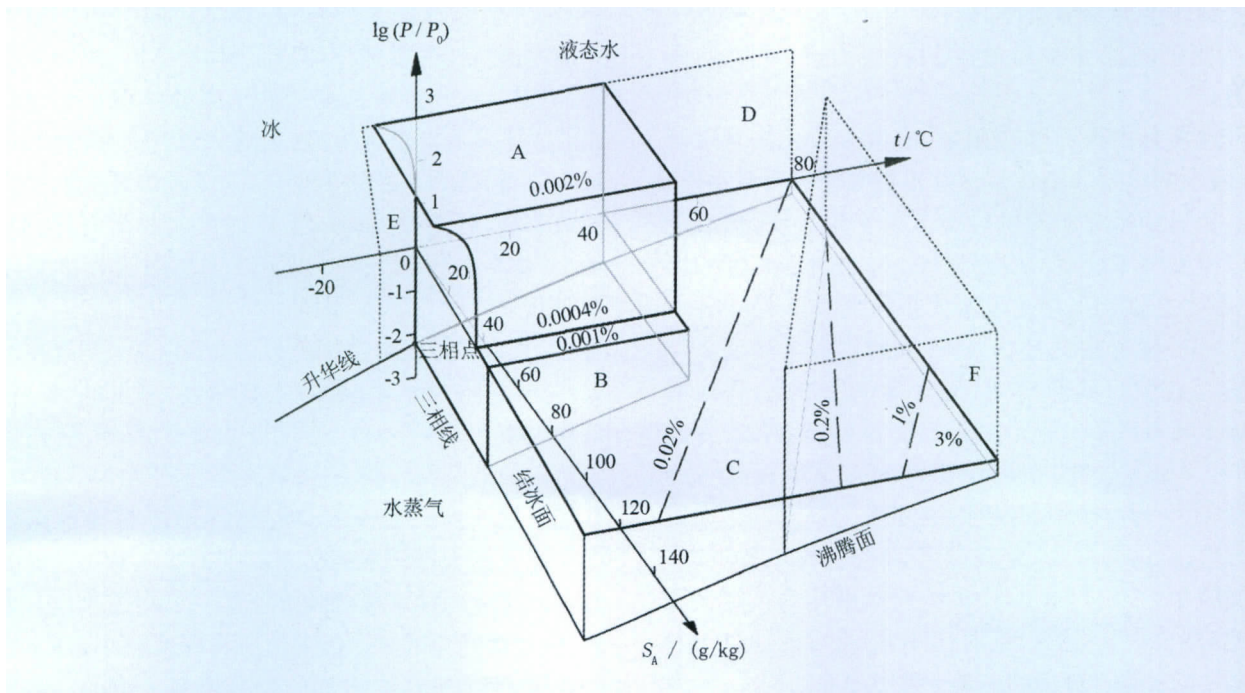


图 1  $S_A-t-p$  空间中海水在不同区域(A-F)的相态图示<sup>[15]</sup>

Fig. 1 Phase diagram of seawater with the regions (A-F) of the  $S_A-t-p$  space<sup>[15]</sup>

### 3.1 输入变量的比较

EOS-80 和 TEOS-10 的输入变量均为温度、盐度和压强,其中,压强均采用海水压强  $p$ ,其他 2 个变量的处理则有所不同。

由于 EOS-80 采用 IPTS-68 温标,需要先将仪表采集的 ITS-90 温度转化为 IPTS-68,才能输入方程,否则会造成较大误差。2003 年 12 月,对海洋学界广泛应用的计算海水性质的程序包 Seawater library 进行了修改,增加了 ITS-90 转化为 IPTS-68 的程序。而 TEOS-10 采用的是 ITS-90 温标,现有仪器测得的数据可以直接输入方程进行计算,更加方便。

TEOS-10 与 EOS-80 相比,最大的改进在于采用了绝对盐度来代替海洋学界一直使用的实用盐度(海洋学界通常将 PSS-78 实用盐标规定的盐度称为实用盐度),这也是其他众多改变的根本原因。EOS-80 采用的实用盐度是一个无量纲数,并不是一个真正的物理量,只是为了方便海洋学应用而建立的。它与国际标准不一致,在与其他学科联合应用时有较多的不便之处。另外,由于实用盐度是通过测量海水的电导率获得,因此它存在系统缺陷,无法反映海水中不导电的中性溶质,如  $CO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $B(OH)_3$  等。这些中性溶质对密度等海水性质显然有一定影响,而且它们在海洋中的分布也并不均匀,所以如果盐度不能反映出它们的含量,在较

高精度要求的条件下,显然是不合适的。为了解决这一问题,TEOS-10 采用绝对盐度作为其盐度标准。

绝对盐度为海水中溶质的质量分数,采用国际标准单位  $g/kg$ ,可以表示从 0 至海水饱和时的任意盐度。绝对盐度体现的是海水中的所有溶质,包括中性溶质,所以它能更加真实地描述海水物理性质以及与之相关的海洋现象<sup>[25]</sup>。

作为一个质量分数,绝对盐度是无法直接测量的,因此 Millero 等<sup>[23]</sup>定义了参考盐度  $S_R$  作为对绝对盐度的一个估计。Millero 等<sup>[23]</sup>首先通过分析标准海水定义了一个海水的参考组成模型,具有该参考组成的海水称为参考海水,参考盐度定义为与样品有相同电导率的参考海水的溶质质量分数。从参考海水的定义不难发现,参考海水各成分的比例与标准海水相同,由于其成分比例固定,因此参考盐度与氯度是严格成比例的,而实用盐度与氯度也是相关的,因此参考盐度与实用盐度之间是可以转换的。为了保证旧资料的延续性并与现有测量数据衔接, Millero 等<sup>[23]</sup>建立了参考盐度  $S_R$  与实用盐度  $S$  以及氯度  $Cl$  的转换关系,之后, Feistel<sup>[15]</sup>又定义了转换系数  $u_{PS}$  和  $u_{Cl}$ 。根据两者的工作,这一转换关系可以表达为:

$$S_R \approx u_{PS} \times S \approx u_{Cl} \times Cl \quad (6)$$

其中  $u_{PS} = 35.16504/35 \approx 1.004715 g/kg$ ,为实

用盐度转换为参考盐度的转换因子;  $u_{Cl} = 1.80655 \times u_{PS}$  为氯度转换为参考盐度的转换因子,两者均为常数。

在实际的海洋学应用中,质量分数无法直接测量,海水的电导率依然是最好也最方便的测量手段,因此通过测得海水的电导率求得实用盐度,然后就可以得到参考盐度。由公式(6)可知  $S_R \approx 1.004715 \times S$ ,参考盐度比实用盐度偏大约 0.47%。

有了参考盐度之后,就可以利用参考盐度来计算绝对盐度。如前所述,通常定义下的绝对盐度 (absolute salinity) 是无法直接测量的,GM127 为此选取了“密度盐度 (Density Salinity)”来表征这一物理量,定义为与样品有相同密度的参考海水的溶质质量分数,也将其称为“绝对盐度  $S_A$  (Absolute Salinity, 本文所介绍的 TEOS-10 中的绝对盐度均为该定义下的绝对盐度)”。这样,绝对盐度  $S_A$  就可以通过与参考盐度的关系计算得到。对于参考海水的样品,参考盐度与绝对盐度相同,即  $S_A = S_R$ 。对于一般的海水样品,其组成成分不符合参考组成,样品的参考盐度仍可以近似地表示绝对盐度,但需要进行修正:

$$S_A = S_R + \delta S_A(\lambda, \varphi, p) \quad (7)$$

式中:  $\delta S_A$  为盐度修正量,是经度、纬度和压强的函数,它表征不同地区和深度的海水所进行的盐度修正是不同的,即“海水组成恒定性”原则并不完全适用,这是 TEOS-10 有别于 EOS-80 的重要变化之一<sup>[26]</sup>。

为了计算  $\delta S_A$ ,GW127 工作组在全球范围内采集了 811 个深海海水样品(分布图见文献[19]的图 1),因为大西洋是原标准海水采集地,因此只有 1 个采样点 9 个海水样品,太平洋有 308 个样品、印度洋有 138 个样品、南大洋有 356 个样品。通过分析这些海水样品的密度,发现  $\delta S_A$  与海水硅酸盐含量有确定的关系,因为全球硅酸盐分布的数据是已知的,从而通过硅酸盐建立了  $\delta S_A$  与经度、纬度和压强的函数。有了上述各项关系,海水的绝对盐度  $S_A$  就可以通过电导率计算得到。

下面通过实例对 TEOS-10 与 EOS-80 所采用的盐度,即绝对盐度和实用盐度进行比较。由于二者的定义和单位并不相同,不能直接比较,但通过本文上述分析可知,实用盐度与参考盐度成正比,因此,绝对盐度与参考盐度之差  $\delta S_A$  也体现了绝对盐度与实用盐度的差别。

本文选取 WOA09 的气候态多年平均数据,首先求得全球海洋中的  $\delta S_A$ ,之后找到每一个经纬度格点上的  $\delta S_A$  最大值,即垂向剖面中的最大值,作出

$\delta S_A$  最大值全球海洋分布图(图 2),同时还作出这一最大值所在深度的全球分布图(图 3)。由图 2 可知,绝对盐度与参考盐度的差别主要体现在赤道以北的太平洋和印度洋海域,且随纬度升高而增大,呈带状分布,最大差距约为 0.027 g/kg,出现在太平洋的最北端。在其他海域,尤其是在大西洋海域,  $\delta S_A$  较小,基本在 0.01 g/kg 以下。这是因为标准海水取自北大西洋表层水,因此大西洋水更加接近参考海水,其绝对盐度也更接近参考盐度,这一情况在北大西洋(标准海水采取地)尤其明显,那里的  $\delta S_A$  接近 0。对于北冰洋,  $\delta S_A$  明显分为 2 个部分,在白令海峡以北的楚科奇海和加拿大海盆附近  $\delta S_A$  较大,其他海域的  $\delta S_A$  则较小,  $\delta S_A$  的高值区与经过白令海峡流入的太平洋水的影响范围基本一致<sup>[27]</sup>,而其他海域受大西洋水影响较大。这一点在图 3 也有反映,白令海峡以北  $\delta S_A$  极大值所在深度较小,基本在次表层,与太平洋水占据的层次也是一致的。由图 3 可知,在大西洋和南大洋,  $\delta S_A$  的最大值都出现在海底附近,而在太平洋,  $\delta S_A$  的最大值多出现在 2 000 ~ 3 000 m,这与大洋中硅酸盐分布基本一致。这些差异会对密度等海水性质造成一定影响,在后文中,将会进一步讨论。

需要说明的是,图 2 中波罗的海出现了  $\delta S_A$  的极大值,这是由于波罗的海的特殊性造成的。流入波罗的海的河流带来了大量的碳酸盐等物质,使得  $\delta S_A$  迥异于其他海域<sup>[28]</sup>,GSW 为此提供了专门的程序。因为该情况特殊且范围较小,本文不做讨论。

### 3.2 输出变量的比较

TEOS-10 与 EOS-80 理论框架的不同导致了输出变量的计算方法也有本质差别。当然,对于普通的海洋学家来说,具体的计算过程并不是关心的重点,只要使用 IAPSO 提供的 GSW 标准化程序包即可。但是这一新方程的使用对各项海水性质所造成的影响却是海洋学家关心的重点,下面从海洋学家最关心的密度入手,通过计算 TEOS-10 和 EOS-80 得到密度的差别,讨论这一新方程所做的修正。

首先说明一下密度的计算方法, EOS-80 采用的是经验公式,本身就表示密度和温度、盐度、压强之间的关系,可以直接得到密度。TEOS-10 计算密度需要首先利用温度、盐度和压强计算海水的比吉布斯能  $g$ ,然后利用公式  $\rho = [(\partial g / \partial p)_{S_A, T}]^{-1}$  得到密度。在 TEOS-10 中,由于盐度定义的改变,经纬度和深度都会通过影响盐度而间接地影响密度。

我们仍旧选取 WOA09 的多年平均数据,利用

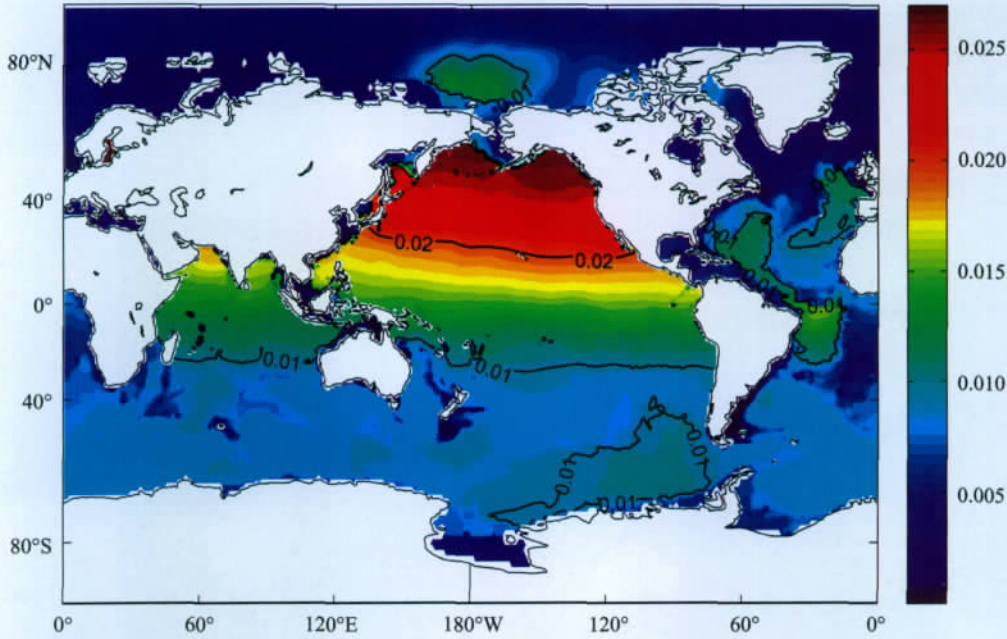


图 2  $\delta S_A$  最大值全球分布图(单位:g/kg)  
 Fig.2 Maxima of  $\delta S_A$  in the world oceans (unit: g/kg)

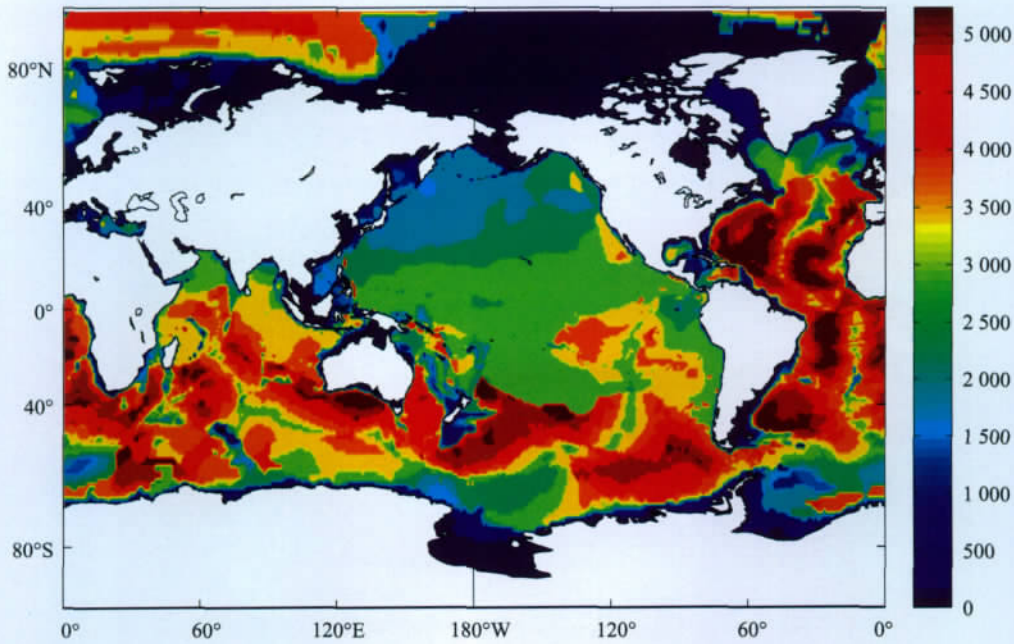


图 3  $\delta S_A$  最大值所在深度全球分布图(单位:m)  
 Fig.3 The depth of the maxima of  $\delta S_A$  in the world oceans (unit: m)

其温度、盐度和压强数据,分别通过 TEOS-10 和 EOS-80 计算全球海水密度,用前者减去后者求差,并求得垂向剖面中的最大值  $\delta\rho_{\max}$ ,得到其全球分布图(图 4)。从图 4 可知,全球大部分海域的  $\delta\rho_{\max}$  超过  $0.01 \text{ kg/m}^3$ ,最大值约为  $0.026 \text{ kg/m}^3$ ,出现在北

太平洋。对于某些物理海洋学研究而言,这一差距已足够大,需要予以考虑。通过图 4 和图 2 的对比,可知密度最大差值  $\delta\rho_{\max}$  的全球分布与  $\delta S_A$  最大值分布非常相似,说明新旧方程的密度差别主要是由参考盐度(或实用盐度)的修正值  $\delta S_A$  造成的,这一

修正体现了各海域海水与标准海水的差异。

为了分析  $\delta\rho_{\max}$  的空间分布, 计算了  $\delta\rho_{\max}$  所在深度  $D_{\delta\rho_{\max}}$  与当地水深  $D$  之比,  $r = D_{\delta\rho_{\max}}/D$ 。若  $r = 1$  则  $\delta\rho_{\max}$  所在最大深度为海底。由图 5 可知, 在大西洋和南大洋大部分地区  $r$  约为 0.8  $\delta\rho_{\max}$  出现在

深层, 其中, 在大西洋大洋中脊两侧的海盆,  $r$  接近 1  $\delta\rho_{\max}$  出现在海底附近; 在太平洋和印度洋  $r$  在 0.4 ~ 0.6 附近  $\delta\rho_{\max}$  出现在中层水中。北冰洋的情况比较复杂, 将在下文另作分析。

以上分析说明使用 TEOS-10 之后, 对太平洋和

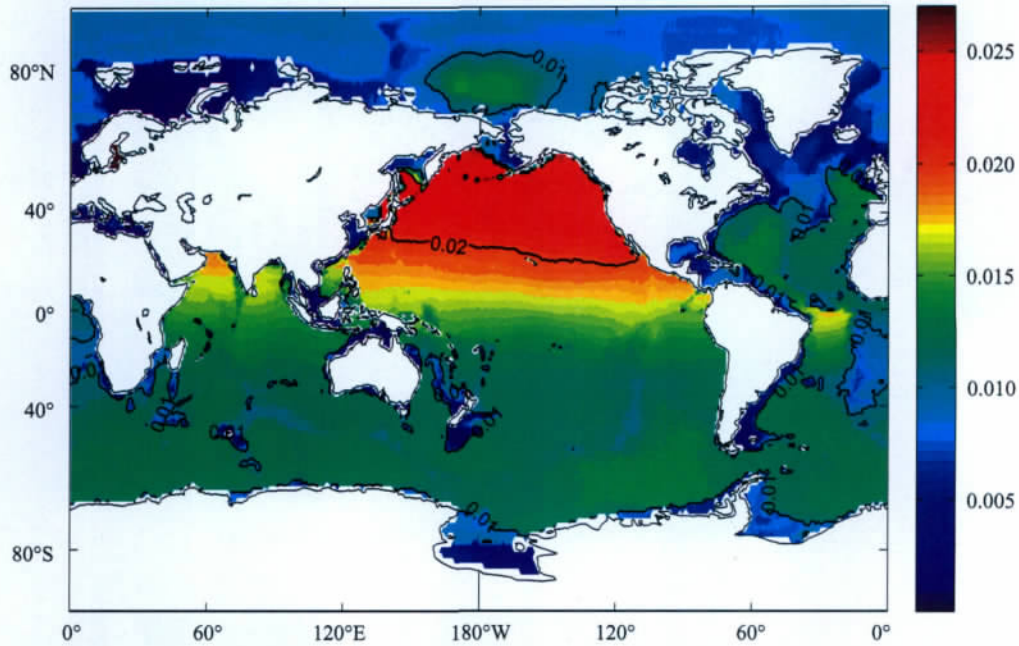


图 4 密度最大差值  $\delta\rho_{\max}$  全球分布图 (单位:  $\text{kg}/\text{m}^3$ )

Fig. 4 Maxima deviation of density,  $\delta\rho_{\max}$  in the world oceans (unit:  $\text{kg}/\text{m}^3$ )

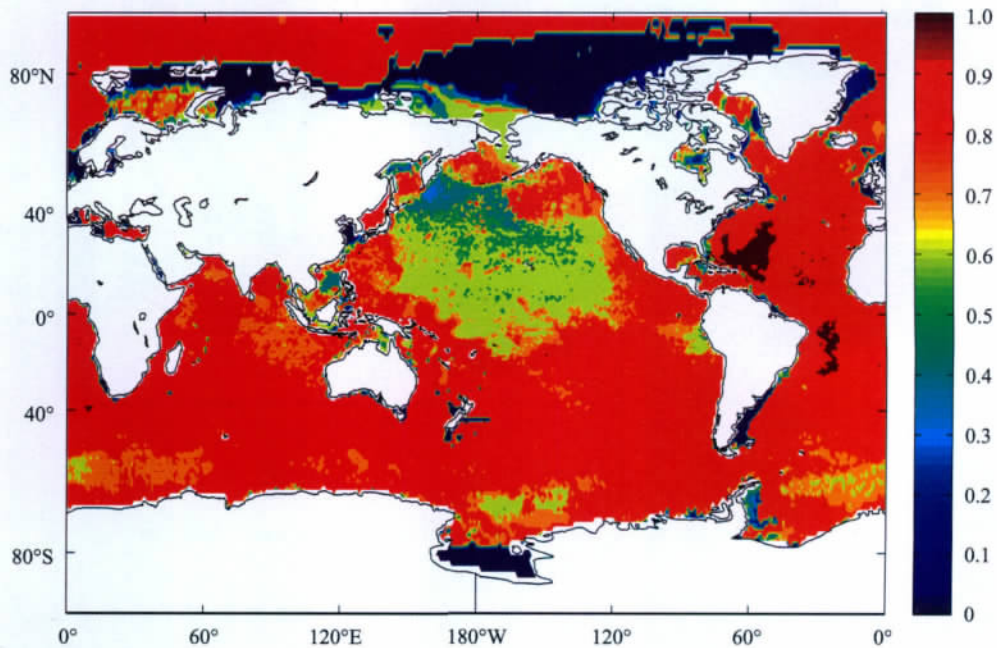


图 5  $\delta\rho_{\max}$  所在深度与当地水深比值全球分布图

Fig. 5 The ratio of the depth of  $\delta\rho_{\max}$  and the bottom depth in the world oceans

印度洋海水的密度修正较大;对于同一大洋的海水,大西洋和南大洋底层水的密度修正较大,而太平洋和印度洋中层水的密度修正较大。

为了证明海水组成成分空间变化的重要性, McDougall 等<sup>[21]</sup> 计算了定压状态下全球海洋水深超过 1 000 m 时北向密度梯度的差值,发现如果忽略海水组成成分的地域差异,即全球范围内取  $\delta S_A = 0$ , 则对于世界大洋中超过 1 000 m 的数据计算热成风, 58% 的数据误差超过 2%, 73% 的数据误差超过 1%, 且这个误差在太平洋会更大一些。因此,在大尺度研究中,海水组成成分的地域差异非常重要,不可忽略,TEOS-10 在海洋学应用中采用绝对盐度  $S_A$  是非常重要的一个进步。

鉴于前文所述北冰洋的特殊性,将北极地区单独做极地坐标投影进行分析,分别得到  $\delta\rho_{\max}$  和  $r$  在北极地区的分布图(图 6 和图 7)。由图 6 可知,在靠近太平洋一侧,有一个  $\delta\rho_{\max} > 0.01 \text{ kg/m}^3$  的高值区;在靠近大西洋一侧,  $\delta\rho_{\max}$  则较小。图 7 体现出的差别也非常明显,在加拿大海盆  $r$  几乎为 0,  $\delta\rho_{\max}$  出现在近表层;而在欧亚海盆  $r$  接近 0.9,  $\delta\rho_{\max}$  出现在底层。这些分布与前人对北冰洋中太平洋水/大西洋水的分布的研究结果相吻合<sup>[27]</sup>。如前所述,太平洋水入流水因具有较大的  $\delta S_A$ ,而造成加拿大海盆上层出现较大的密度修正。因此,采用 TEOS-10 方程后,北冰洋密度修正较大的区域集中在受太平洋水影响的区域。

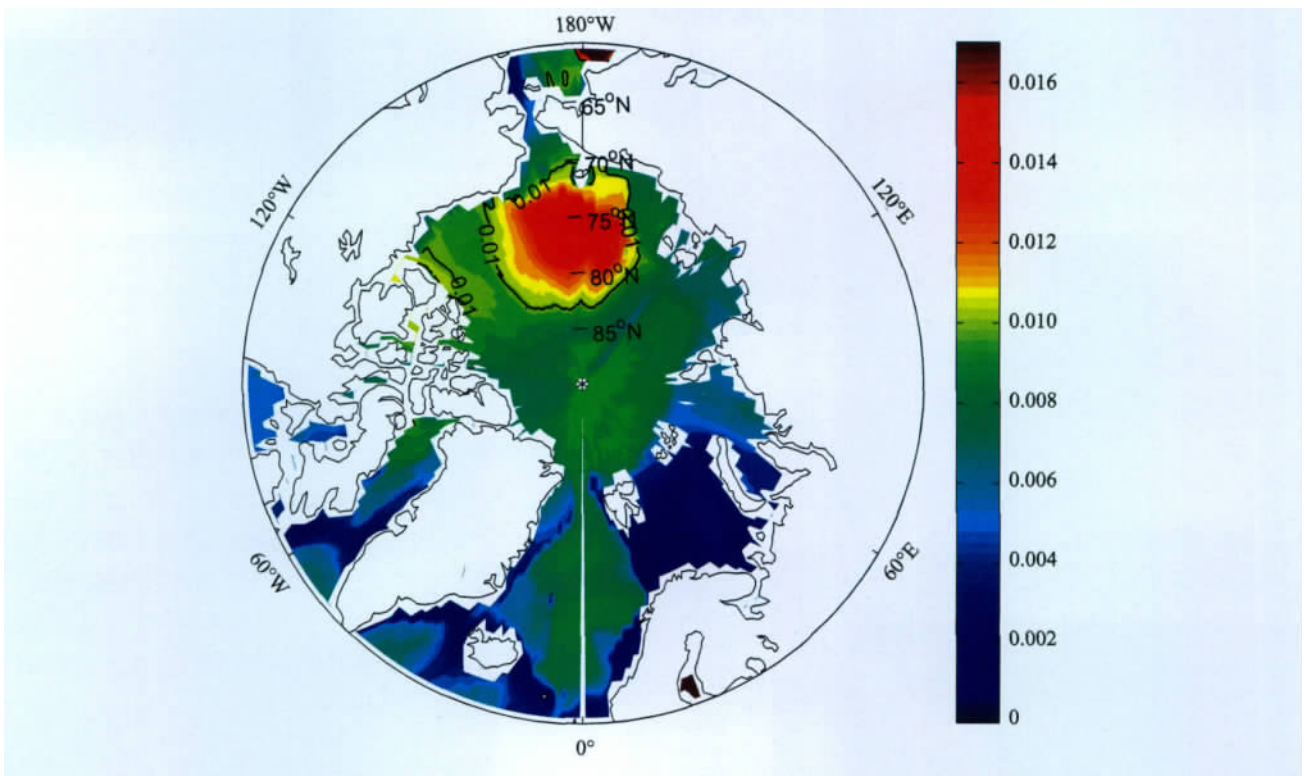


图 6  $\delta\rho_{\max}$  在北极地区的分布图(单位:  $\text{kg/m}^3$ )

Fig. 6  $\delta\rho_{\max}$  in the Arctic (unit:  $\text{kg/m}^3$ )

在分析了全球和北极地区的差异之后,下面特别关注一下中国近海的情况。分析  $\delta\rho_{\max}$  分布图(图 8)可知,在接近海岸的陆架海域,包括渤海、黄海和东海大部,密度修正很小,一般小于  $0.005 \text{ kg/m}^3$ ,基本上可以忽略不计。而对于东海外部和南海等深海区,密度修正一般大于  $0.01 \text{ kg/m}^3$ ,许多地区超过  $0.015 \text{ kg/m}^3$ ,在某些海洋学应用中应考虑这一修正。

在 TEOS-10 中,除了密度之外,对其他物理量的计算也进行了修正,特别是与盐度有关的量。以

冰点为例,目前通用的冰点公式是 Millero 等<sup>[29]</sup> 提出的,在最新的 TEOS-10 方程中,也给出了一个新的冰点方程并给出了计算方法。为了比较这两者的区别,计算南极地区某一地点( $180^\circ, 80^\circ\text{S}$ ) (选取固定地点是由于计算  $S_A$  需要确定经纬度,实际上根据计算经纬度对冰点差异造成的影响可以忽略)两者差值随盐度和深度的变化(图 9)。总的来说,TEOS-10 计算得到的冰点小于目前通用的冰点公式计算得到的冰点,且两者差值与深度成近似正比的



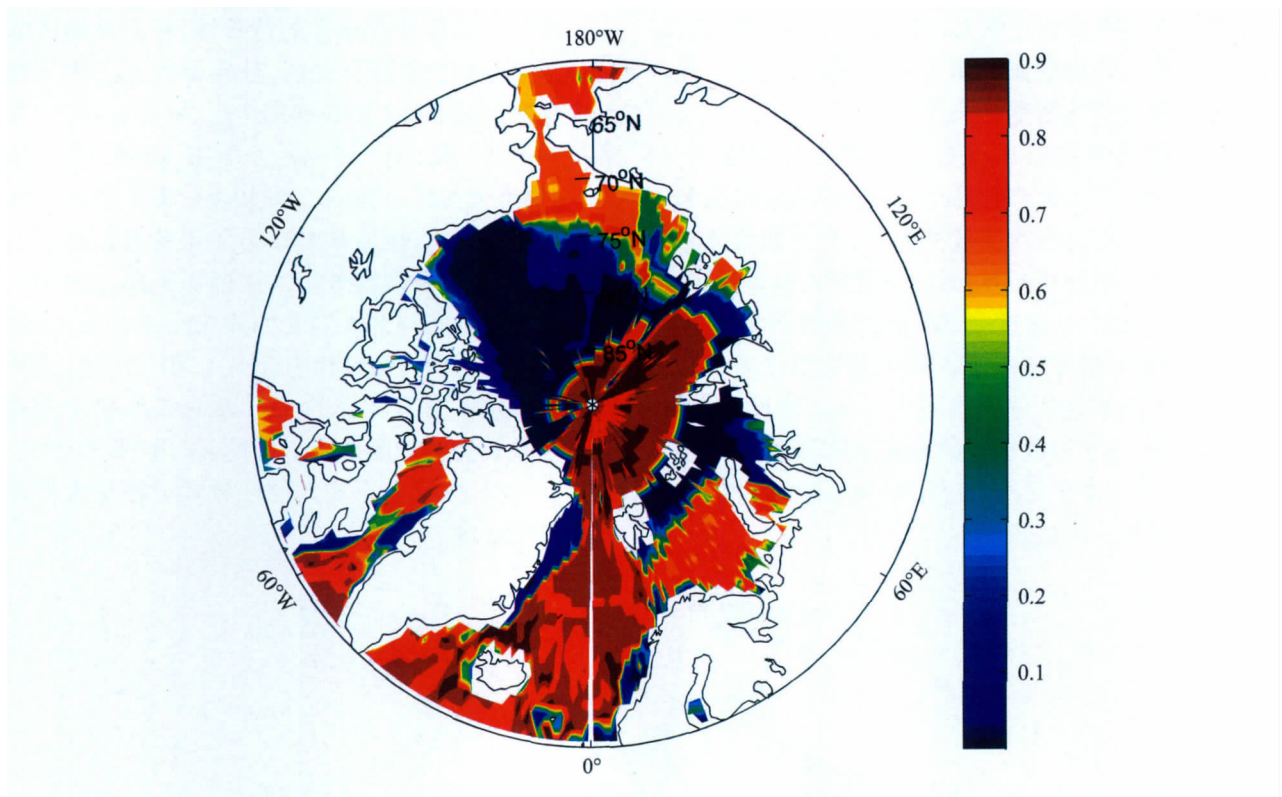


图 7  $\delta\rho_{\max}$  所在深度与当地水深比值北极地区分布图

Fig. 7 The ratio of the depth of  $\delta\rho_{\max}$  and the bottom depth in Arctic

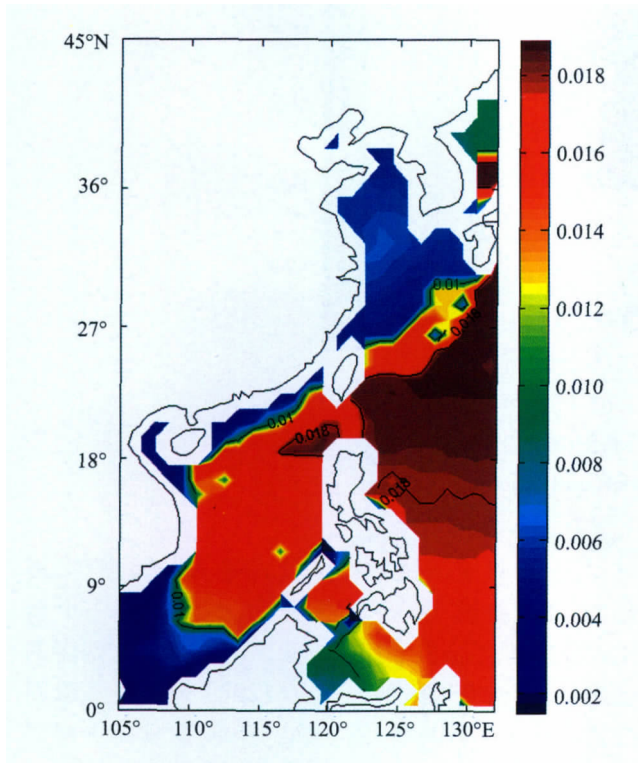


图 8  $\delta\rho_{\max}$  在中国近海的分布图(单位:  $\text{kg}/\text{m}^3$ )

Fig. 8  $\delta\rho_{\max}$  in the region of China offshore (unit:  $\text{kg}/\text{m}^3$ )

关系。在上层海洋两者差值很小,约为 0,基本可以忽略;在 1 000 m 以浅的海洋中,两者差值基本小于  $10^{-2}\text{ }^\circ\text{C}$ ,只是在某些精度要求较高的过程,如过冷却水的研究<sup>[30]</sup>中,应考虑这一修正。但在 2 000 m 以深的海洋,这一差值大于  $0.05\text{ }^\circ\text{C}$ ,并且随水深增加,这一结果与 Jackett 等<sup>[31]</sup>研究结果相同,对这个深度的海洋(如南极冰架下的洞穴)进行结冰过程研究时必须考虑这一修正。

#### 4 结 语

本文通过与旧的海水状态方程 EOS-80 进行比较,介绍了新方程 TEOS-10 的理论体系和应用方法,以其推广的绝对盐度为重点,分析了其输入量的变化及其实施后可能造成的影响,主要得到以下结论:

TEOS-10 基于完备的热力学理论体系,采用新的 ITS-90 温标和具有物理意义的绝对盐度,计算结果更为准确,应尽快推广使用。

由于采用 TEOS-10,密度的修正值在大多数海域达到  $10^{-2}\text{ kg}/\text{m}^3$ ,在赤道以北的太平洋和印度洋尤为显著,在对精度要求较高的某些海洋学研究中,

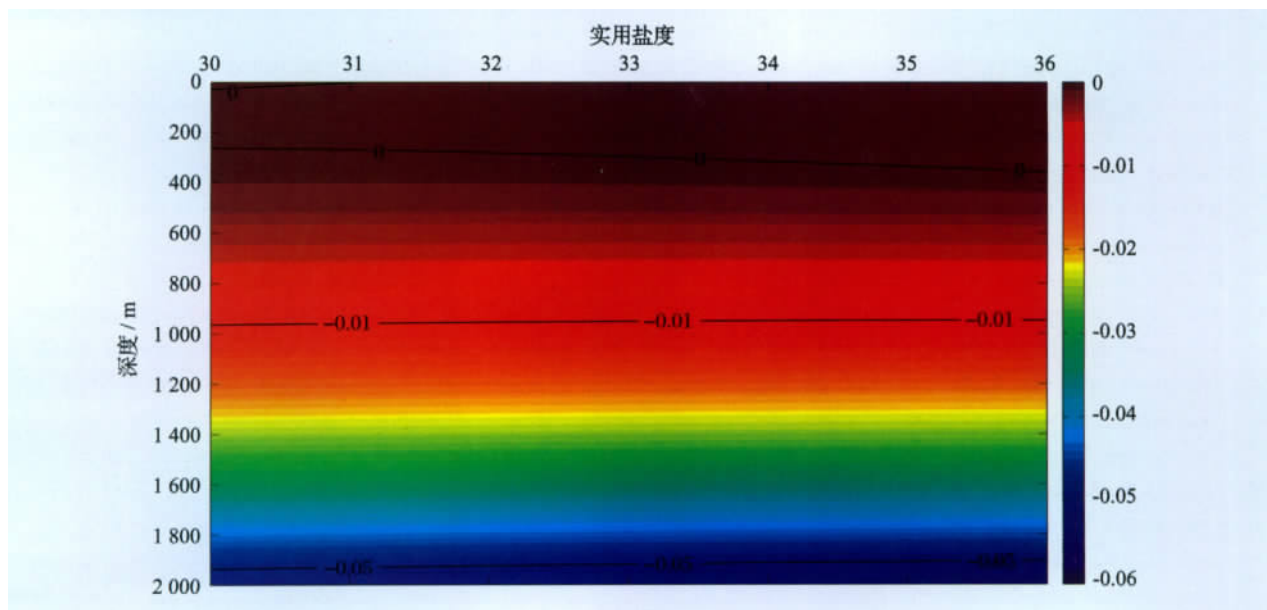


图9 新旧方程计算冰点差值随盐度深度变化图(单位: °C)

Fig.9 The deviation of freezing temperature between TEOS-10 and EOS-80 (unit: °C)

应该认真考虑。造成上述差别的根本原因在于 TEOS-10 采用了一个新的盐度——绝对盐度。绝对盐度具有真实的物理意义,采用国际单位,可以更好地表征海水的物理性质,特别是考虑了海水组成的地域差异,弥补了以往因标准海水采集地集中在大西洋而造成的缺陷。通过建立绝对盐度与实用盐度的关系,仍可以保持盐度的延续性。另外,TEOS-10 对于其他物理量也有一定的修正,如冰点的修正值在 1 000 m 的海洋中达到  $10^{-2}$  °C,且随深度增加而增大。

对于中国近海,渤海、黄海和东海大部等陆架区,采用 TEOS-10 所带来的密度修正值小于  $0.005 \text{ kg/m}^3$ ,对大多数研究和应用而言,可以忽略不计。而东海外部和南海等水深较深的地方,这一修正最大可达  $0.018 \text{ kg/m}^3$ ,应认真对待。实际上,对于近海海域,河水径流和沿岸排放以及陆—海相互作用过程带入的矿物质使得其海水组成与大洋有一定的差别,  $\delta S_A$  有所不同,波罗的海就是一个极端情况的例子。中国近海由于水交换通畅,不会有如此巨大的差异,但使用现有程序的  $\delta S_A$  仍可能造成一定的误差,因此希望海洋学界能够尽快完成测量计算中国近海  $\delta S_A$  的工作,使得 TEOS-10 在中国近海的使用更加准确。

最后,TEOS-10 也有一定的缺陷,由于放弃了马赛特原则,因此电导率不再是决定海水盐度的唯一因素,海水组成成分的变化将会影响海水性质的计

算。而海水蒸发、结冰等过程会导致海水中的矿物质(如  $\text{CaCO}_3$ )产生沉降,影响海水成分。根据 Marion 等<sup>[32]</sup>的研究,随着时间的改变,大洋海水的成分会发生变化,这将使得这一海水状态方程不再准确,大约到 2100 年该方程就会产生较大的误差。但是,根据海水状态方程的发展历史,可以预见未来一定会有更精确的方程出现,现阶段未来几十年之内这一方程仍是准确完善且适用的。

#### 参考文献 (References):

- [1] UNESCO. The Practical Salinity Scale 1978 and the International Equation of State of Seawater 1980 [R]. UNESCO Technical Papers in Marine Science, 1981: 36.
- [2] Saunders P. The international temperature Scale of 1990, ITS-90 [J]. *WOCE New Letter*, 1990, 5: 10.
- [3] Yao Yong, Wei Wei, Chen Huaqiu. Study of the ITS-90's influence on 80 International Equation of Seawater State (IESS-80) [J]. *Ocean Technology*, 2001, 20(3): 74-78. [姚勇, 卫薇, 陈华秋. 90 国际温标对 80 国际海水状态方程影响的研究 [J]. *海洋技术* 2001, 20(3): 74-78.]
- [4] Wieser M E. Atomic weights of the elements 2005 [J]. *Pure and Applied Chemistry*, 2006, 78(11): 2 051-2 066.
- [5] IAPWS. Release on the IAPWS Formulation 1995 for the thermodynamic properties of ordinary water substance for general and scientific use [C]//The International Association for the Properties of Water and Steam. Fredericia, 1996.
- [6] IAPWS. Release on an equation of state for  $\text{H}_2\text{O}$  ice Ih [C]//The International Association for the Properties of Water and Steam. Witney, 2006.

- [7] Bao Wanyou, Liu Ximin, Zhang Hao. The narrow and broad senses on the salinity scale [J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 2011, 23(2): 52-56. [包万友, 刘喜民, 张昊. 盐度定义狭义性与广义性[J]. *海洋学报*, 2011, 23(2): 52-56.]
- [8] Marcet A. On the specific gravity, and temperature of sea water, in different parts of the ocean, and in particular seas; with some account of their saline contents [J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 1819, 109: 161-208.
- [9] Millero F J. Chemical Oceanography [M]. Boca Raton, FL: CRC Taylor and Frances Group, 2006: 496.
- [10] Millero F J, Feistel R, Wright D G, et al. The composition of Standard Seawater and the definition of the reference-composition salinity scale [J]. *Deep-Sea Research*, 2008, 55: 50-72.
- [11] Logan B W, Cebulsk D E. Sedimentary environments of Shark Bay, western Australia [C] // Carbonate Sedimentation and Environments, Shark Bay, Western Australia, Memoir No. 13. The American Association of Petroleum Geologists, 1970: 1-37.
- [12] Bacon S, Fofonoff N P. Oceanic heat flux calculation [J]. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, 1996, 13: 1 327-1 329.
- [13] McDougall T J. Potential enthalpy: A conservative oceanic variable for evaluating heat content and heat fluxes [J]. *Journal of Physical Oceanography*, 2003, 33: 945-963.
- [14] Saunders P M. The Bernoulli function and flux of energy in the ocean [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1995, 100 (C11): 22 647-22 648.
- [15] Feistel R. A Gibbs function for seawater thermodynamics for -6 to 80 °C and salinity upto 120 g/kg [J]. *Deep-Sea Research I*, 2008, 55: 1 639-1 671.
- [16] Feistel R. A new extended Gibbs thermodynamic potential of seawater [J]. *Progress in Oceanography*, 2003, 58: 43-114.
- [17] Feistel R, Wagner W. A new equation of state for H<sub>2</sub>O ice Ih [J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 2006, 35(2): 1 021-1 047.
- [18] Feistel R, Marion G M. A Gibbs-Pitzer function for high-salinity seawater thermodynamics [J]. *Progress in Oceanography*, 2007, 74: 515-539.
- [19] McDougall T J, Jackett D R, Millero F J. An algorithm for estimating Absolute Salinity in the global ocean [J]. *Ocean Science Discussions*, 2009, 6: 215-242.
- [20] IOC, SCOR, IAPSO. The international thermodynamic equation of seawater-2010: Calculation and use of thermodynamic properties [J]. *Intergovernmental Oceanographic Commission, Manuals and Guides*, 2010, 56: 196.
- [21] McDougall T J, Barker P M. Getting started with TEOS-10 and the Gibbs Seawater (GSW) Oceanographic Toolbox 2010 [Z]. May 2011, SCOR/IAPSO WG127, 28pp. <http://www.TEOS-10.org> 2011.
- [22] Alberty R A. Use of Legendre transforms in chemical thermodynamics [J]. *Pure and Applied Chemistry*, 2001, 73: 1 349-1 380.
- [23] Millero F J, Feistel R, Wright D G, et al. The composition of standard seawater and the definition of the reference-composition salinity scale [J]. *Deep-Sea Research I*, 2008, 55: 50-72.
- [24] Wagner W, Prueß A. The IAPWS formulation 1995 for the thermodynamic properties of ordinary water substance for general and scientific use [J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 2002, 31: 387-535.
- [25] Millero F J. Effects of changes in the composition of seawater on the density-salinity relationship [J]. *Deep-Sea Research*, 2000, 47: 1 583-1 590.
- [26] Wright D G, Pawlowicz R, McDougall T J, et al. Absolute Salinity, "Density Salinity" and the Reference Composition Salinity Scale: Present and future use in the seawater standard TEOS-10 [J]. *Ocean Science* 2011, 7: 1-26.
- [27] Shi Jiuxin, Zhao Jinping, Jiao Yutian, et al. Pacific inflow and its links with abnormal variations in the Arctic Ocean [J]. *Chinese Journal of Polar Research*, 2004, 16(3): 253-260. [史久新, 赵进平, 矫玉田, 等. 太平洋入流及其与北冰洋异常变化的联系[J]. *极地研究*, 2004, 16(3): 253-260.]
- [28] Feistel R, Weinreben S, Wolf H, et al. Density and Absolute Salinity of the Baltic Sea 2006-2009 [J]. *Ocean Science*, 2010, 6: 3-24.
- [29] Millero F J. Freezing point of seawater [J]. *UNESCO Technical Papers in Marine Science*, 1978, 28: 35.
- [30] Shi J, Cheng Y, Jiao Y, et al. Supercooled water in austral summer in Prydz Bay, Antarctica [J]. *Chinese Journal of Oceanology and Limnology*, 2011, 29(2): 427-437.
- [31] Jackett D R, McDougall T J, Feistel R, et al. Algorithms for density, potential temperature, conservative temperature, and the freezing temperature of seawater [J]. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology* 2006, 23: 1 709.
- [32] Marion G M, Millero F J, Feistel R. Precipitation of solid phase calcium carbonates and their effect on application of seawater  $S_A$ - $T$ - $P$  models [J]. *Ocean Science*, 2009, 5: 285-291.

## The Thermodynamic Equation of Seawater 2010 and Its Comparison with the Equation of Seawater 1980

Sun Yongming<sup>1</sup>, Shi Jiuxin<sup>1</sup>, Yang Haipeng<sup>2</sup>

( 1. *College of Physical and Environmental Oceanography, Ocean University of China, Qingdao 266100, China;*

2. *Naval Submarine College, Qingdao 266100, China*)

**Abstract:** With the International Temperature Scale 1990 and the Absolute Salinity that accounts for the effects of the spatial variation of seawater composition around the world ocean, the new International Thermodynamic Equation of Seawater 2010 (TEOS-10) has higher accuracy and wider application scope, Compared to the Equation of Seawater 1980 (EOS-80). TEOS-10 allows the calculation of many thermodynamic quantities, such as entropy, enthalpy and heat content, that were not available from EOS-80. Therefore, TEOS-10 will make significant impacts on the development of oceanography. TEOS-10 is compared with EOS-80 based on their applications on climatological averaged data. The difference of the calculated density with these two equations reaches  $10^{-2} \text{ kg/m}^3$  in most regions of the world ocean. It is particularly significant in the North Pacific Ocean, North Indian Ocean and also the deep areas in East China Sea and the South China Sea. So in these regions, this difference must be considered in the studies and applications that require high accuracy. The improvements of the new equation are mostly due to a new salinity variable, Absolute Salinity that considers the impacts of all the solutes in seawater, including the neutral solutes, which could make up the deficiency of the Practical Salinity. In order to promote the development of oceanography, the Absolute Salinity and TEOS-10 are recommended to be applied as soon as possible.

**Key words:** Seawater; Thermodynamic equation; Equation of seawater; Practical salinity; Absolute Salinity.