

НОВОЕ УРАВНЕНИЕ ДЛЯ РАСЧЕТА ПЛОТНОСТИ МОРСКОЙ ВОДЫ ПО ИЗМЕРЕНИЯМ СКОРОСТИ ЗВУКА

А.Н. Греков, Н.А. Греков, Е.Н. Сычев

Институт природно-технических систем
РФ, г. Севастополь, ул. Ленина, 28
E-mail: oceanmhi@ya.ru; ngrekov@nm.ru

В работе обоснован теоретически и реализован практически новый вид уравнения, выражающего плотность морской воды через независимые и измеряемые *in situ* параметры: температуру, давление и скорость звука. Новизна подхода заключается в том, что использование скорости звука в качестве одного из аргументов позволяет при определении плотности морской воды обходиться без измерений солености. Разработанное уравнение с высокой точностью воспроизводит плотность морской воды в широком диапазоне параметров.

Ключевые слова: уравнение состояния, морская вода, плотность, скорость звука, TEOS-10.

Введение. Плотность морской воды является одним из важнейших ее свойств и используется при расчетах геострофических течений, расчетах и моделировании динамики движения морских вод и в различных морских технологиях и приложениях.

Известно, что плотность морской воды равна массе единичного объема морской воды, которая зафиксирована при определенных условиях, т.е. при условии постоянства ряда независимых параметров. Обычно в практике океанографических исследований используют следующие три параметра: температуру, давление и соленость. Если задачи по измерению температуры и давления технологически хорошо отработаны, то в измерении солености до сих пор имеются нерешенные проблемы. Это связано с тем, что соленость является таким свойством, которое прямо определить *in situ* пока затруднительно. Традиционный лабораторный химический анализ морской воды со взятием проб с различных глубин является длительным, сложным, трудоемким и затратным процессом. Поэтому обычно соленость определяют косвенным путем через результаты измерения какого-либо физического показателя морской воды, например, по электрической проводимости морской воды. Между соленостью и проводимостью с приемлемой точностью установлена функциональная связь. В настоящее время в практике океанографических исследований принята следующая технология

определения абсолютной солености: сначала через отношение проводимостей, методика измерения которого до сих пор не имеет надлежащего метрологического обеспечения [1–3], определяется значение относительной солености, величина которой затем корректируется прибавлением специальной поправки на абсолютную соленость. Таким образом, к не вполне обоснованному значению солености добавляется еще и некоторая малоизученная поправка. Специально для этой поправки по результатам лабораторных измерений плотности морской воды в 811 пробах, взятых в Атлантическом (1 точка, 9 проб), Тихом (1 точка, широтный разрез – 22 точки, два меридиональных разреза по 11 и 19 точек, 585 проб) и Индийском (1 точка, один меридиональный разрез – 48 точек, 217 проб) океанах, а также с использованием приблизительных соотношений между аномалиями абсолютной солености и концентрациями силикатов, был рассчитан глобальный атлас поправки на абсолютную соленость [2]. Совершенно очевидно, что обоснованность такого атласа оставляет желать лучшего. Существование проблем, связанных с точностью измерения солености, признается и самими разработчиками международного уравнения состояния морской воды TEOS-10 [2, 3]. Предлагаемый ими подход к решению проблемы обусловлен, по-видимому, желанием внести лишь коррекцию в результаты косвенных измерений солености, не меняя при этом

роли и значимости измерений солености в целом. Однако, по мнению авторов данной работы роль и значимость косвенных измерений солености, имеющих ныне практически монопольный характер, должны будут снижаться по мере развития более точных методов измерения *in situ* иных параметров морской среды.

Основная часть I. Теоретическое обоснование. С точки зрения термодинамики растворов морская вода является многокомпонентным раствором, образованным молекулами воды и растворенными в ней веществами, насчитывающими в своем составе десятки (более 40) химических элементов. Однако в справочниках по солевому составу морской воды учитываются лишь 15 главных компонент, в основном в виде ионов (cationов и анионов), массовая доля которых превышает 0,001 г/кг (см. [2]), а влияние остальных компонент вообще игнорируется. Следовательно, с учетом изложенного выше, можно принять допущение о том, что морская вода является 16-компонентной (15+1) системой.

Согласно правилу фаз Гиббса число независимых интенсивных (не зависящих от количества вещества) переменных (параметров состояния), определяющих состояние, находящееся в равновесии, термодинамической системы равно

$$p = n - m + 2, \quad (1)$$

где n – число компонентов системы; m – число фаз в системе; 2 – число степеней свободы.

В нашем случае для морской воды получим, что $p = 16 - 1 + 2 = 17$. Это означает, что любой интенсивный параметр морской воды однозначно определяется величиной 17 других интенсивных параметров, т.е.

$$Y_1 = f_{Y_1}(Y_2, Y_3, x_1, \dots, x_{15}), \quad (2)$$

где Y_i – три каких-либо интенсивных термодинамических параметра; x_j – масовые доли 15 главных компонент солевой части морской воды. Уравнение (2), называется уравнением состояния данной системы, т.е. в нашем случае морской воды. Оно также может быть представлено в виде однородного уравнения

$$F(Y_1, Y_2, Y_3, x_1, \dots, x_{15}) = 0. \quad (3)$$

Для примера запишем уравнения состояния для плотности (ρ) и скорости звука (W) в зависимости от температуры, давления и массовых долей главных компонентов морской воды:

$$F_\rho(\rho, T, P, x_1, \dots, x_{15}) = 0, \quad (4)$$

$$F_W(W, T, P, x_1, \dots, x_{15}) = 0. \quad (5)$$

Совершенно очевидно, что уравнения состояния в форме (4) или (5) в силу огромного числа независимых параметров не могут быть реализованы практически. Однако выход был найден путем замены 15 параметров, выражающих массовые доли 15 главных компонент солевой части морской воды всего лишь одним параметром известным как соленость морской воды

$$S = S(x_1, \dots, x_{15}). \quad (6)$$

Обоснованием такой замены является, открытый еще в конце XIX в. во время знаменитой научной экспедиции судна "Челленджер", закон "постоянства солевого состава" (точнее постоянства структуры солевого (ионного) состава), называемый также по имени автора "законом Дитмара", согласно которому: "Количественное соотношение главных ионов в морской воде всегда остается неизменным в различных регионах океанов, а доля остальных веществ настолько мала, что может не учитываться при проведении различных гидрохимических исследований". Это открытие было сделано на основании результатов анализа весьма небольшого числа проб (всего 77 проб) морской воды взятых в разных районах Мирового океана. Сразу отметим, что названный закон содержит ряд допущений и потому не является строгим, более того, исследования последних лет выявили наличие не типичных и аномальных зон в морях и океанах, где этот закон или нарушается, или вообще не выполняется. Достаточно сказать, что воды таких морей как Черное, Азовское, Балтийское, Каспийское, Аральское

имеют различия по ионному составу как между собой, так и с мировым океаном [1]. Следовательно, названный закон постоянства ионного состава морской воды имеет не всеобщий, а локальный характер в масштабах заливов, морей и иных географически ограниченных масс воды, которые успевают прийти или в состояние термодинамического равновесия, или в состояние близкое к таковому.

С учетом (6) уравнения (4) и (5) можно записать в следующем виде:

$$F_\rho(\rho, T, P, S) = 0, \quad (7)$$

$$F_W(W, T, P, S) = 0. \quad (8)$$

В наших работах [4, 5] форма (8) была успешно использована для построения уравнения скорости звука. Уравнения (7) и (8) подчиняются закону Дитмара. Из уравнения (8) можно получить уравнение выражающее соленость

$$S = f_S(W, T, P). \quad (9)$$

Подставив (9) в уравнение (7) получим:

$$F_\rho(\rho, T, P, f_S(W, T, P)) = 0 \quad (10)$$

или

$$F_\rho(\rho, T, P, W) = 0. \quad (11)$$

Отметим, что здесь значения плотности и скорости звука параметрически связаны со структурой солености. Таким образом, уравнения для плотности в форме (10) или (11) хотя и не содержат соленость в явном виде, тем не менее, также подчиняются закону Дитмара.

Уравнения для плотности в форме (10) или (11) могут быть очень удобны для использования в практике морских исследований, т.к. наличие таких уравнений позволяет заменить измерительный канал солености измерительным каналом скорости звука, который, с точки зрения метрологии, является более обоснованным. Использование уравнений (10) или (11), в которых входными параметрами являются данные с измерительных каналов скорости звука, температуры и давления, позволит оперативно

определять плотность морской воды с высокой точностью без измерения солености.

Выполнение уравнения (6) равносильно тому, что морская вода рассматривается уже не как многокомпонентная система, а как двухкомпонентная у которой число независимых интенсивных параметров состояния будет равно $p = 2 - 1 + 2 = 3$. В этом случае мы можем записать уравнение состояния морской воды для любых сочетаний всего четырех (3+1) интенсивных параметров, причем даже не включающих соленость. В результате, для параметров T, P, W и ρ мы сразу же приходим к следующему виду уравнения состояния в однородной форме

$$\Phi(T, P, W, \rho) = 0, \quad (12)$$

откуда для плотности и скорости звука, выраженных явно, можно записать соответственно:

$$\rho = \phi_\rho(T, P, W), \quad (13)$$

$$W = \phi_W(T, P, \rho). \quad (14)$$

Между уравнениями состояния (11) и (12) несмотря на их внешнее сходство имеется принципиальное различие. Уравнение состояния (12) и его производные формы (13) и (14), отличаются тем, что для них фактически не обязательно наложение такого серьезного ограничения как совпадение структуры ионного состава морской воды с международным стандартом (см. [2]). Поэтому в отличие от уравнений состояния в форме (7) и (8) или (10) и (11) они могут найти применение также и в аномальных или не типичных зонах, где закон Дитмара не действует. Для установления вида функциональной зависимости в уравнениях (12) или (13) и (14) достаточно иметь результаты синхронных измерений температуры, давления, скорости звука и плотности *in situ*. Если вопросы измерения *in situ* первых трех из перечисленных параметров к настоящему времени являются технологически отработанными, то вопрос измерения

плотности морской воды *in situ* пока находится в стадии решения.

В случае, если попытки разработки методики измерения плотности морской воды *in situ* увенчиваются успехом, а предпосылки к этому имеются, то акцент в практике морских измерений может постепенно смещаться с измерений солености в сторону измерений плотности и скорости звука, выполняемых как синхронно, так и независимо.

Основная часть II. Практическая реализация. В целях построения уравнения состояния вида (13) авторами была использована международная система TEOS-10 [2]. На основе расчетов по уравнениям для плотности и скорости звука системы TEOS-10 [2], был сгенерирован массив исходных данных вида $\{\rho_m, W_m, T_m, P_m, S_m\}_M$, в котором "M" – количество данных составило порядка 130 тысяч. Для этого были рассчитаны в количестве "M" значения пар плотностей $\rho(T_m, P_m, S_m)$ и скоростей звука $W(T_m, P_m, S_m)$ с шагом 1°C в диапазоне температур от кривой плавления до 40°C , с шагом 2 МПа в диапазоне морских давлений 0–120 МПа и с шагом 1% в диапазоне соленостей 0–42%. При этом диапазон изменения скорости звука составил порядка 1300–1800 м/с, а плотности соответственно 990–1090 кг/м³. В наборе из пяти параметров (ρ , W , T , P ,

S), только три, в любом сочетании, могут быть использованы в качестве независимых.

Предлагаемое нами уравнение для интерполяции плотности морской воды вида (13) было принято в следующей форме

$$\gamma = \sum_i \sum_j \sum_k b_{ijk} \tau^i \pi^j \omega^k, \quad (15)$$

где $\gamma = (\rho - \rho_0)/\rho^*$; $\tau = (T - T_0)/T^*$; $\pi = (P_{abc} - P_0)/P^*$; $\omega = (W - W_0)/W^*$; $\rho_0 = 990$ кг/м³; $\rho^* = 100$ кг/м³; $T_0 = -10^\circ\text{C}$; $T^* = 50^\circ\text{C}$; $P_0 = 0,101325$ МПа; $P^* = 120$ МПа; $W_0 = 1300$ м/с; $W^* = 500$ м/с.

Уравнение (15) выражает функциональную зависимость плотности морской воды от параметров T , P , W в явной форме и может быть полезным в морских исследованиях. Преимуществом уравнения является то, что соленость в уравнении явно не присутствует, хотя подразумевается, что такие свойства морской воды, как плотность и скорость звука функционально связаны с соленостью. Наличие уравнения такого вида позволяет в ряде случаев исключить косвенные (через проводимость) измерения солености, заменив их прямыми измерениями скорости звука.

Для уравнения (15) использована индексная матрица, приведенная в табл. 1.

Таблица 1. Индексная матрица уравнения (15)

$k = 0$	0	0	0	0	0	1	1	1	1	1	2	2	2	2	3	3	3	3	4	4	4
$j = 0$	1	2	3	4	0	1	2	3	4	0	1	2	3	0	1	2	0	1	2		
$i = 0$	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
$i = 1$	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
$i = 2$	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	–	–	–	–	–	
$i = 3$	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	
$i = 4$	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	
$i = 5$	+	+	+	+	+	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	

В этой индексной матрице на каждом из пересечений строк и столбцов может быть получена только одна, являющаяся уникальной (т.е. неповторяющейся) комбинация индексов. Здесь знак «+» означает, что данная комбинация индексов использована, а знак «–» означает, что данная комбинация индексов про-

пущена. Всего в данной индексной матрице использовано 79 комбинаций, т.е. уравнение (15) в таком случае будет содержать 79 коэффициентов.

Коэффициенты b_{ijk} уравнения (15) были рассчитаны авторами по методу наименьших квадратов, и совместно с индексами приведены в табл. 2.

Таблица 2. Индексы и коэффициенты уравнения (15)

N	i	j	k	b _{ijk}	N	i	j	k	b _{ijk}
1	0	0	0	-0,323474572353243	41	0	2	1	41,1122768956598
2	1	0	0	-2,61052852853926	42	1	2	1	127,489244347504
3	2	0	0	-1,25282282933016	43	2	2	1	90,4770873310821
4	3	0	0	-4,05194768329123	44	3	2	1	34,0568943202623
5	4	0	0	-4,75718928994638	45	4	2	1	-2,80647766031511
6	5	0	0	1,35246306700429	46	0	3	1	26,0700206023845
7	0	1	0	-1,58573785665124	47	1	3	1	26,8962331714441
8	1	1	0	-6,17802678326577	48	2	3	1	64,8467249538919
9	2	1	0	-17,9414321072584	49	3	3	1	-6,23805014385411
10	3	1	0	-29,5016465982731	50	4	3	1	5,78653868844489
11	4	1	0	10,0361583156344	51	0	4	1	-14,7238013318731
12	5	1	0	-1,02367871521456	52	1	4	1	15,5233415705374
13	0	2	0	-3,94271532912074	53	2	4	1	-5,00221702113707
14	1	2	0	-17,3180226870909	54	3	4	1	-2,38569664017924
15	2	2	0	-56,1941458233329	55	4	4	1	1,30899162542083
16	3	2	0	-10,2232404603107	56	0	0	2	-26,0896213783704
17	4	2	0	1,08008089604956	57	1	0	2	-81,7959395776633
18	5	2	0	-0,215204425138987	58	2	0	2	-109,219751364335
19	0	3	0	-5,91559663215341	59	0	1	2	-107,08543599038
20	1	3	0	-29,2676693238212	60	1	1	2	-227,106998190509
21	2	3	0	-33,8072052796647	61	2	1	2	-2,47721750331145
22	3	3	0	0,0485154669118931	62	0	2	2	-85,8422506476092
23	4	3	0	-4,76287215989976	63	1	2	2	93,3545959547231
24	5	3	0	0,478522498835545	64	2	2	2	-131,655865531367
25	0	4	0	-3,70090732710256	65	0	3	2	92,3924544521505
26	1	4	0	-11,8242581200948	66	1	3	2	-48,2580115742852
27	2	4	0	-4,00674681588644	67	2	3	2	16,0335487887494
28	3	4	0	-0,0305307923202697	68	0	0	3	97,3052961781545
29	4	4	0	-1,04873066115089	69	1	0	3	179,263777041781
30	5	4	0	-0,81806496328397	70	0	1	3	173,550444094841
31	0	0	1	6,05198875817299	71	1	1	3	-193,929771714651
32	1	0	1	14,3793233043429	72	0	2	3	-201,925242746972
33	2	0	1	25,7412632398216	73	1	2	3	-20,6900315526571
34	3	0	1	37,9676817625738	74	0	0	4	-142,091866687502
35	4	0	1	-4,52965127701382	75	1	0	4	9,68482361465972
36	0	1	1	19,1925176879528	76	0	1	4	141,954590076825
37	1	1	1	73,4509857972438	77	1	1	4	95,6897154048258
38	2	1	1	152,438792774745	78	0	2	4	3,08061726293501
39	3	1	1	-8,22361002943686	79	1	2	4	0,402558073773966
40	4	1	1	-2,7406780332077	-	-	-	-	-

Среднее квадратическое отклонение (СКО) по всему массиву исходных данных (порядка 130 тысяч точек) для уравнения (15) составляет 0,062213 кг/м³.

Гистограмма расчетных отклонений, приведенная в табл. 3, подтверждает нормальный закон распределения отклонений.

Таблица 3. Гистограмма отклонений расчетной плотности морской воды

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
<-0,24	<-0,18	<-0,12	<-0,06	<0	<0,06	<0,12	<0,18	<0,24	<+∞	Всего:
0,24444	0,58681	1,8225	5,9459	43,35	40,125	5,6544	1,0936	0,46571	0,71165	100%

Графическое представление гистограммы отклонений расчетной плотности морской воды по всему массиву исходных данных показано на рис. 1.

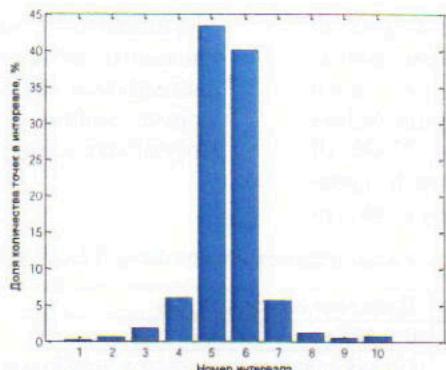


Рис. 1. Гистограмма отклонений

На рис. 2. в зависимости от величины давления приведены отклонения предельных и среднеквадратических значе-

ний плотности между значениями, полученными по уравнениям авторов статьи и данных по TEOS-10.

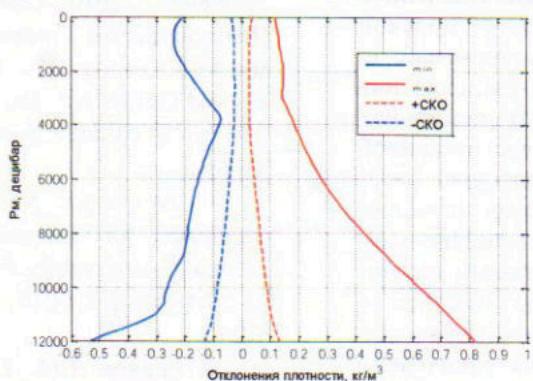


Рис. 2. Отклонения расчетной плотности морской воды от данных TEOS-10

На рис. 3. в зависимости от величины давления показаны отклонения плотностей для двух уравнений: для уравнения авторов и для дробно-рационального уравнения плотности $\rho(P, \Theta, S)$, вклю-

чающего 48 коэффициентов, которое ранее было рекомендовано TEOS-10 для ускоренных расчетов в океанографическом диапазоне параметров (см. табл.4).

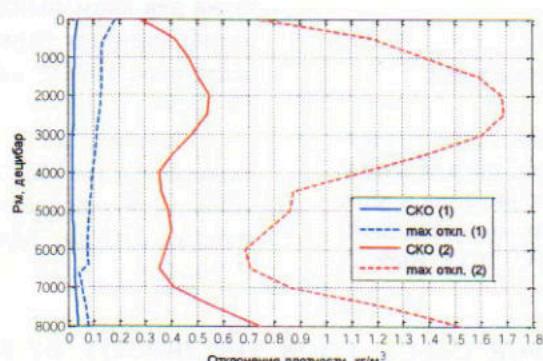


Рис. 3. Отклонения расчетной плотности в океанографическом диапазоне параметров, где:
(1) – для ур. авторов, (2) – для ур. TEOS-10, 48 коэффициентов

Из рис. 3. следует, что уравнение, полученное авторами, имеет предельные отклонения по плотности в 10 раз меньшие, а СКО почти в 20 раз меньшие, чем аналогичные показатели для уравнения плотности с 48 коэффициентами, в котором к тому же помимо давления, среди

аргументов имеются два таких не определяемых *in situ* параметра как консервативная температура (Θ) и абсолютная соленость [2]. Кроме того, следует отметить, что упомянутое уравнение для ускоренных расчетов с 48 коэффициентами может применяться лишь для дав-

лений не более 8000 децибар в гораздо более узком океанографическом диапазоне параметров [2], границы которого приведены в табл. 4. В последней редакции международной системы TEOS-10 на замену дробно-рационального уравнения для плотности $\rho(P, \Theta, S)$ с 48 ко-

эффициентами введено уравнение для удельного объема $v(P, \Theta, S)$ с 75 коэффициентами [6] уже в полиномиальной форме, анализ и сравнение с которым могут быть выполнены в дальнейшем.

Таблица 4. Океанографический диапазон параметров согласно TEOS-10

Диапазон давления P_m , децибар	Диапазон солености, %
0 – 500	0 – 42%
500 – 6500	(Левая граница изменяется линейно с P_m от 0 до 30 %) – 42%
6500 – 8000	30 – 42%, причем $T \leq 10^\circ\text{C}$

Заключение. В работе обосновано теоретически и реализовано практически уравнение нового вида, предназначенное для интерполяции плотности морской воды в зависимости от измеряемых *in situ* параметров – температуры, давления и скорости звука в широких диапазонах их значений: по температуре от кривой плавления до 40°C , по давлению (морскому) от 0 до 12000 децибар, по скорости звука от 1300 до 1800 м/с. При этом диапазоны изменения плотности и солености составляют от 990 до 1090 кг/м³ и от 0 до 42% соответственно. Представленное уравнение является пригодным также и для расчетов плотности пресных и слабосоленных вод при температурах вплоть до 40°C .

Разработанное авторами уравнение нового вида для плотности морской воды может быть рекомендовано для включения в состав международной системы TEOS-10.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Греков А.Н., Греков Н.А., Сычев Е.Н. Методы и средства определения солености шельфовых зон океанов и морей // Системы контроля окружающей среды. Севастополь: ИПТС. 2015. Вып. 2 (22). С. 29–34.

2. IOC, SCOR and IAPSO, 2010: The international thermodynamic equation of seawater – 2010: Calculation and use of thermodynamic properties. Intergovernmental Oceanographic Commission, Manuals and Guides No. 56, UNESCO (English), 196 pp. (Available from <http://www.TEOS-10.org>).

3. Pawlowicz R. et al. Metrological challenges for measurements of key climatological observables Part 2: oceanic salinity // Metrologia. 2015. Т. 53. №. 1. С. R12–R25.

4. Греков А.Н., Греков Н.А., Сычев Е.Н. Уравнение скорости звука для аномальных зон океанов и морей // Системы контроля окружающей среды. Севастополь: ИПТС. 2016. Вып. 4 (24). С. 27–31.

5. Греков А.Н., Греков Н.А., Сычев Е.Н. Солевая часть уравнения скорости звука для аномальных зон океанов // Системы контроля окружающей среды. Севастополь: ИПТС. 2016. Вып. 5 (25). С. 12–16.

6. Roquet F. et al. Accurate polynomial expressions for the density and specific volume of seawater using the TEOS-10 standard // Ocean Modelling. 2015. Т. 90. С. 29–43.

THE NEW EQUATION FOR CALCULATION THE DENSITY OF SEA WATER FROM MEASUREMENTS OF THE SPEED OF SOUND

A.N. Grekov, N.A. Grekov, E.N. Sychov

Institute of Natural and Technical Systems, Russian Federation, Sevastopol, Lenin St., 28

In this work the new kind of the equation of state expressing the density of sea water through independent and *in situ* measurable parameters: temperature, pressure and sound velocity, is justified theoretically and implemented in practice. The novelty of the approach is that the use of sound velocity as one of the arguments makes it possible measuring of the density of sea water without measurements of salinity. The developed equation reproduces the density of sea water with a high accuracy in a wide range of parameters.
Keywords: equation of state, sea water, density, speed of sound, TEOS-10.