

# „Chemikalien beim Fracking zur Gewinnung unkonventioneller Erdgasressourcen“

Martin Elsner, Carsten Vogt, Anett Georgi, Frank-Dieter Kopinke, Wolfgang Calmano, Kathrin Schreglmann, Axel Bergmann und Bernhard Mayer

Wenige Technologien haben so schnell Einzug gehalten in den USA wie das Hydraulic Fracturing (“Fracking”) zur Förderung unkonventioneller Erdgasvorkommen. Innerhalb weniger Jahre hat Shale Gas die USA unabhängig von Importen gemacht, Erdgaspreise gesenkt und der chemischen Industrie billige Rohstoffe zugeführt. Gleichzeitig führt aber die Sorge vor möglichen Umweltkontaminationen zu kontroversen öffentlichen Diskussionen. Im Mittelpunkt stehen dabei die Chemikalien, die bei Fracking eine Rolle spielen. Dieser Kurzbeitrag hat das Ziel, aktuelle Wissenslücken aus Sicht der Wasserchemie aufzuzeigen.

## Chemie von Fracking Operations

Um bei der *Bohrung* Stabilität zu geben, Hitzestaus zu verhindern und Bohrreste abzutransportieren, werden Bentonit (ein Tonmineral) oder eine polymerbasierte Bohrlüssigkeit als Schmiermittel verwendet. Gebohrte Abschnitte werden sofort mit Zement und Bohrröhren verschalt, zur Stabilisierung und zum Schutz von flachen Grundwasservorkommen. In der Tiefe der Gasvorkommen wird diese Verschalung dann selektiv durchlöchert und mit Säure (z.B. HCl) aufgelöst, um in Kontakt mit dem

Schiefergestein zu kommen. Beim eigentlichen *Hydraulic Fracturing* wird anschließend eine Fracking Flüssigkeit mit hohem Druck eingepresst, um feine Spalten und Risse zu erzeugen, so dass das eingeschlossene Gas entweichen und gefördert werden kann. Um diese offen zu halten, werden Stützmittel wie Sand, Keramik, etc. eingeführt.

Reibungsminderer (z.B. wasserbasierte Polyamidegele oder Guarkautschuk-Lösungen) und oberflächenaktive Stoffe (z.B. Organosulfate) machen die Flüssigkeit ‘schlüpfriger’ und sorgen für eine bessere Benetzung. Polymer vernetzende Substanzen (Crosslinker, z.B. Ethanolamine in Mischung mit Boraten und

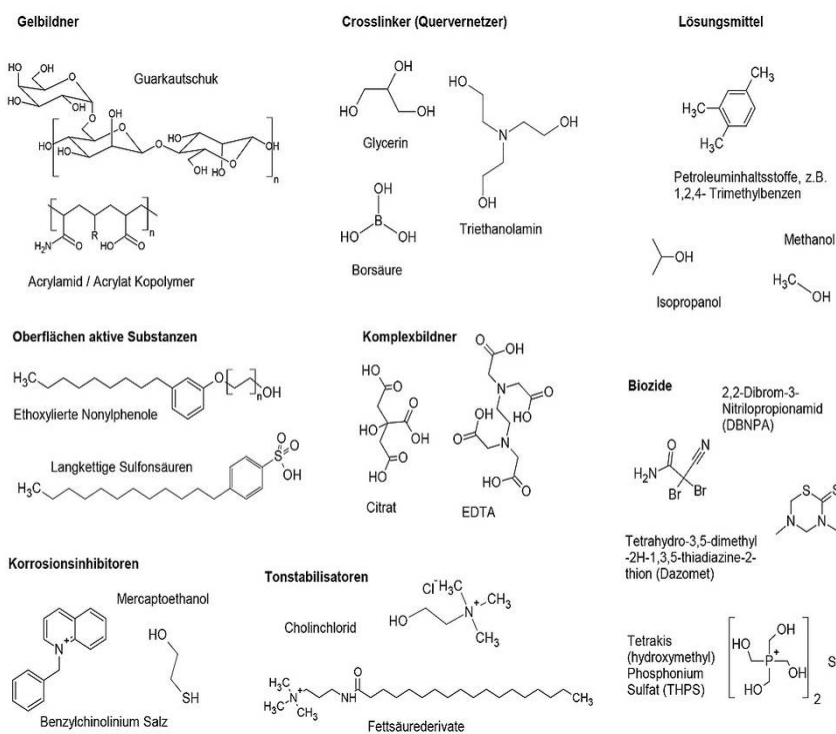


Abbildung 1: Häufig eingesetzte Chemikalien beim Fracking zur Förderung unkonventioneller Gasvorkommen

Übergangsmetallkomplexen) erhöhen die Viskosität, um Stützmittel zu transportieren. "Breaker" (Oxidantien, Säuren/Basen, Enzyme u.ä.) brechen diese Viskosität anschließend wieder auf, damit das Gas aus der Formation entweichen kann. Korrosionsinhibitoren (Chinoliniumsalze, Sulfid), Tonstabilisatoren (quaternäre Ammoniumsalze), Eisenkomplexierer (z.B. Citrat) und Biozide begleiten die Gasförderung und verhindern ein Blockieren des Rohres. Zwischen 7 und 18 Millionen Liter Wasser sind nötig, um eine einzelne Frackingoperation durchzuführen. Ein Teil davon kommt als Flowback an die Erdoberfläche zurück, gemischt mit einem steigenden Anteil an Formationswasser aus dem tiefen Untergrund.

### **Wissenslücken bezüglich Fracking-Chemikalien und der Biogeochemie des Untergrunds**

Zahlreiche Fracking-Chemikalien, die in den USA Verwendung finden, sind in Kongressberichten [1] und Onlinedatenbanken ([www.fracfocus.org](http://www.fracfocus.org)) offengelegt (Abbildung 1). Alphabetische Listen führen starke Säuren und Basen auf, Oxidantien und Reduktionsmittel, Benzininhaltsstoffe und Alkohole, Fettsäuren und deren Ester. Organosulfate und -phosphate tauchen genauso auf wie Amine und quaternäre Ammoniumsalze. Schwermetalle zusammen mit einfachem Quarzsand, natürliche Biopolymere mit synthetischen Acrylamiden, Enzyme mit Bioziden. Die große Menge an Substanzen macht zur Zeit einen systematischen Überblick schwierig. Dies wird dadurch verstärkt, dass viele Substanzen Firmengeheimnis sind und Substanzen, die weniger als 0,1% des Gesamtvolumens ausmachen, nicht deklariert werden müssen. Ein prominenter Teil der Fracking-Chemikalien ist daher der Öffentlichkeit noch gar nicht bekannt. Ein Kosten-Nutzen Dialog, wie er für andere Substanzen (z.B. Pestizide) bereits geführt wird ("Warum wird diese Substanz verwendet und nicht eine umweltfreundlichere Alternative?") und der zu mehr Akzeptanz führen würde, beginnt erst langsam in öffentlichen Diskussionen eine Rolle zu spielen. Weiterhin ist es vor der ersten Bohrung auch schwierig, die Biogeochemie des tiefen Untergrunds zu bewerten. Schwarzer Schiefer ist bekannt dafür, dass er viel organisches Material, Schwermetalle und radioaktive Nukleide enthält. Wissenslücken bestehen bezüglich der Mobilität organischer Verbindungen, von Schwermetallen und radioaktiven Elementen während der hydraulischen Stimulierung. Genauso ist die Mikrobiologie des tiefen Untergrunds noch weitgehend unbekannt. Mikroorganismen können unbeabsichtigt mit der Frackingflüssigkeit zugeführt werden oder aus dem Untergrund selbst kommen. Hitze-resistente Mikroorganismen können in Poren leben und möglicherweise durch den hydraulischen Gesteinsaufbruch sogar stimuliert werden. Nicht alle von ihnen werden notwendigerweise durch Biozide in der Frackingflüssigkeit abgetötet.

### **Wissenslücken bezüglich der Prozesse im Untergrund**

Bei hoher Temperatur, hohem Druck und hohen Salzkonzentration können Fracking-Chemikalien chemische Reaktionen eingehen, die sich von denen, die wir vom flachen Grundwasser gewohnt sind, signifikant unterscheiden. Dazu kommen wechselnde Redoxbedingungen während des Frackingprozesses (durch Zugabe von Oxidantien und Reduktionsmitteln), so dass auch geogene Substanzen möglicherweise zu neuen Produkten umgewandelt werden. Beides kann dazu führen, dass potentiell neue *organische* Transformationsprodukte im Untergrund gebildet werden. Für die Sorption, Fällung und Freisetzung von *anorganischen* Substanzen wie Schwermetallen ist wiederum deren Spezierung entscheidend, zusammen mit der Geochemie des tiefen Untergrunds. Um diese unter Bedingungen, wie sie während des Frackingprozesses herrschen, zu modellieren, sind Randbedingungen noch wenig erforscht und zudem standortabhängig.

Es ist daher noch nicht möglich, die Freisetzung von problematischen Substanzen sicher zu prognostizieren, oder durch Optimierung des Frackingprozesses gar zu verhindern. Ähnlich schwierig ist es, mikrobielle Aktivität vorauszusagen. Auf der einen Seite kann z.B. mikrobielle Sulfidproduktion zu Korrosion führen, auf der anderen Seite können Mikroorganismen auch Fracking-Chemikalien abbauen und damit eine natürliche Reinigungsfunktion wahrnehmen.

### **Forschungsbedarf**

Kenntnisse über die eingesetzten Chemikalien, eine Charakterisierung der Bedingungen im Untergrund und Erforschung der Prozesse, die dort ablaufen, sind wichtig

- (a) zur Gefährdungsbeurteilung (welche Stoffe würden im schlimmsten Fall freigesetzt?),
- (b) zur Optimierung des Frackingprozesses (wie können wir ihre Freisetzung vermeiden?),
- (c) für effektive Monitoringkonzepte (nach welchen Substanzen sollten wir Ausschau halten?) und
- (d) zur sicheren und kosteneffizienten Abwasserbehandlung (welche Substanzen gilt es zu eliminieren?).

Potentiell kann die Wasserchemie hier wichtige Beiträge leisten. Damit diese Fragestellungen untersucht werden können, bedarf es jedoch der Bereitschaft der Industrie, Informationen über Fracking-Chemikalien zu teilen und unabhängigen wissenschaftlichen Zugang zu laufenden Frackingoperationen zu gewähren [2]. Zukünftige Forschung in diesem Bereich ist damit nicht nur eine wissenschaftliche Herausforderung, sondern hängt entscheidend von den Voraussetzungen ab, unter denen diese Beiträge überhaupt geleistet werden können.

## Kontakt:



**Martin Elsner,  
Kathrin Schreglmann**

Helmholtz Zentrum München  
Institut für Grundwasserökologie  
Ingolstädter Landstr. 1  
85764 Neuherberg  
Tel.: +49 (0)89 3187-2565  
E-Mail: [martin.elsner@helmholtz-muenchen.de](mailto:martin.elsner@helmholtz-muenchen.de)



[kathrin.schreglmann@helmholtz-muenchen.de](mailto:kathrin.schreglmann@helmholtz-muenchen.de)

**Carsten Vogt,  
Anett Georgi,  
Frank-Dieter Kopinke**

Helmholtz Zentrum für Umweltforschung –  
UFZ  
Department Isotopenbiogeochemie  
Permoserstraße 15  
04318 Leipzig  
Tel.: +49 (0)341 235-1357  
E-Mail: [carsten.vogt@ufz.de](mailto:carsten.vogt@ufz.de)



**Wolfgang Calmano**

TU Hamburg-Harburg  
Umwelttechnik und Energiewirtschaft  
Harburger Schloßstraße 36  
21079 Hamburg  
Tel: +49 (0)40 428-78 31 08  
E-Mail: [calmano@tuhh.de](mailto:calmano@tuhh.de)



**Axel Bergmann**

IWW Zentrum Wasser  
Moritzstr. 26  
45476 Mülheim an der Ruhr  
Tel.: +49 (0)208 40303-251  
E-Mail: [a.bergmann@iww-online.de](mailto:a.bergmann@iww-online.de)



**Bernhard Mayer**

Department of Geoscience  
University of Calgary  
2500 University Dr. NW  
Calgary  
Alberta, Canada T2N 1N4  
+1 403 220-5389  
E-Mail: [bmayer@ucalgary.ca](mailto:bmayer@ucalgary.ca)



## Schlauer Fuchs

Unsere Schlaue-Fuchs-Frage zu diesem Beitrag lautete:

Warum enthält die Fracking-Flüssigkeit Crosslinker?

## Literatur:

[1] Waxman, H.A., E.J. Markey, and D. DeGette, *Chemicals used in hydraulic fracturing*. 2011, United States House of Representatives, Committee on Energy and Commerce

[2] Jackson, R.E., et al., *Groundwater Protection and Unconventional Gas Extraction: The Critical Need for Field-Based Hydrogeological Research*. *Groundwater*, 2013. 51(4): p. 488-510.