

Hydraulic Fracturing Chemicals: Structural Classification, Detections in Flowback Water and Analytical Challenges

Dissertation

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Eberhard Karls Universität Tübingen

zur Erlangung des Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von

Kathrin Gabriele Hölzer, geb. Schreglmann

aus Weiden i.d. Opf.

Tübingen

2016

Summary

The rapid expansion of unconventional -and in particular shale- gas production has not only increased the number of reported spills and accidents but also the amount of co-occurring wastewaters containing organic contaminants. So far, a comprehensive assessment of the controversially discussed hydraulic fracturing (HF) chemicals has been intricate for several reasons: Commonly, fracturing mixtures are not entirely disclosed, hampering their analysis, assessment and discussion about the used compounds and their influence to the environment. Further, prior to the presented thesis, the insight on the additives' structures and functional groups which are required for HF applications as well as the resulting potential for transformation reactions and possibly harmful metabolites has been limited. This knowledge however, is crucial for its implications for risk assessment and wastewater treatment.

Therefore, the aims of this thesis were to establish a more thorough understanding of the rationale behind the use of hydraulic fracturing chemicals and to overcome analytical challenges for their analysis in complex environmental samples.

In Chapter 2 of this thesis, a comprehensive literature-based review was compiled to surmount the obstacles which were posed by the previously available alphabetic and unstructured lists which were the basis for research work so far: With the application of this environmental chemist's approach to cluster fracturing additives after chemical structures, it was possible to link their purpose in the fracturing process to their functional chemical groups, enabling their assessment, specifically with respect to toxicity, fate, "green" chemistry use and analytical approaches.

In Chapter 3, the organic content of shale gas wastewater samples from the Fayetteville Shale (USA) was investigated with gas chromatography coupled to a mass spectrometer or flame ionization detector as well as comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry (GC-MS, GC-FID and GC×GC-TOF-MS) measurements with strict confidence criteria. Hereby and by using the results of Chapter 2, an unprecedented degree of interpretation could be achieved: Alongside fracturing additives and distinctive geogenic compounds, several compounds were identified to be putative intended byproducts in HF applications, while others were hypothesized to be unintended byproducts of the fracturing process. Moreover, it could

be concluded that fracturing additives are less likely to be disclosed if they feature moieties that are more readily undergoing reaction processes. This is very problematic, as several of the identified compounds pose environmental or health hazards, and non-disclosure of reactive additives is restricting risk assessment of shale gas wastewaters.

To pave the way for using compound-specific isotope analysis (CSIA) at relevant concentrations, a sensitive CSIA analytical method was developed in Chapter 4, making this technique potentially amenable for fingerprinting HF compounds, but also for other micropollutants in environmental water samples. Using the model substance atrazine and its metabolite desethylatrazine, sensitivity, peak shape and matrix effects were improved substantially in comparison to previous approaches by implementing cold-on column injection and a cleanup step by preparative HPLC prior to GC-IRMS. This way, micropollutants at concentrations of sub- $\mu\text{g/L}$ could be analyzed by CSIA in environmental samples for the first time.

Zusammenfassung

In den letzten Jahren fand insbesondere in den USA eine rasante Ausweitung der unkonventionellen Erdgasförderung, zumeist von Schiefergas, statt. Zusammen mit der exponentiell steigenden Fördermenge erhöhten sich sowohl Unfälle z.B. in Form von Leckagen als auch die Menge des anfallenden Abwassers, welches mit organischen Schadstoffen kontaminiert ist und zusammen mit dem Gas zur Oberfläche befördert wird. Eine umfassende Bewertung, aber auch die Analytik der für die Förderung verwendeten, kontrovers diskutierten Hydraulic Fracturing (HF)- Chemikalien war bislang erschwert, da die Zusammensetzung der Fracking-Mixturen nicht vollständig offengelegt ist und somit die Auswahl relevanter Stoffe unmöglich macht. Weiterhin waren vor dem Erscheinen dieser Dissertation die Kenntnisse über die chemischen Strukturen im Kontext mit deren Funktion als Additive sowie mögliche Transformationsreaktionen und Metaboliten nie dezidiertes Forschungsgegenstand.

Daher war es das Ziel der vorliegenden Dissertation, den theoretischen Kenntnisstand in Bezug auf HF - Chemikalien substanziell und tiefgehend zu verbessern und analytische Herausforderungen für deren Untersuchung in komplexen Umweltproben zu bewältigen.

In Kapitel 2 dieser Arbeit wurde eine umfassende, literaturbasierte Übersicht über Fracking-Additive in Anlehnung an ein umweltchemisches Lehrbuch zusammengestellt, was eine Alternative für die den bisherigen Forschungsarbeiten zugrunde liegenden alphabetischen Chemikalienlisten darstellt. Der gewählte Ansatz, die Chemikalien nach ihrer Struktur und Substanzklasse zu gruppieren, ermöglichte die Verknüpfung ihrer intrinsischen chemischen Charakteristika mit den für das Fracking benötigten Funktionalitäten. Somit wurde eine Diskussions- und Bewertungsgrundlage für die verwendeten Substanzen geschaffen, die auch Aspekte der Toxizität, des Umweltverbleibs, Ansätze für „grüne“ Chemie und mögliche analytische Herangehensweisen beleuchtet.

Die Untersuchung der organischen Substanzen in Schiefergasabwässern aus dem US-amerikanischen Fayetteville Shale mittels GC-MS, GC-FID und GC×GC-TOF-MS ist Gegenstand von Kapitel 3. Durch die gewählte analytische Herangehensweise und das Anwenden von strengen Konfidenzkriterien konnte erstmalig ein detaillierter und spezifischer Einblick in die Probenzusammensetzung gewonnen werden. Die mittlerweile solide Kenntnis der chemischen Strukturen und Funktionsweise von verwendeten

Additiven (Kapitel 2) erwies sich hierbei als ausschlaggebend für die Dateninterpretation: Neben Fracking-Additiven und eindeutig geogenen Substanzen konnten einige Stoffe als mutmaßlich erwünschte Transformationsprodukte des Frack-Prozesses identifiziert werden. Andere hingegen sind vermutlich unerwünschte Nebenprodukte, die keine Funktion im Fracking-Prozess ausüben, jedoch befinden sich darunter auch einige problematische Stoffe. Weiterhin wurde festgestellt, dass die Offenlegungsrate für Chemikalien geringer ist, wenn diese chemisch reaktive funktionelle Gruppen besitzen, was für eine Risikoabschätzung gerade im Hinblick auf Transformationsprodukte bedenklich ist.

In Kapitel 4 wurde eine wegbereitende Methode für die substanz-spezifische Isotopenanalytik (CSIA) von Analyten im Spurenbereich in wässrigen Umweltproben entwickelt. Diese Methode ist potentiell auf HF – Substanzen, etwa für ein Fingerprinting, aber auch auf andere Spurenschadstoffe übertragbar. Durch Etablierung einer On-Column-Injektion und eines präparativen HPLC- Aufreinigungsschrittes wurden für die Modellsubstanzen Atrazin und Desethylatrazin substantielle Verbesserungen in den Bereichen Messsensitivität, Peakform und Matrixeffekten erzielt. Auf diese Weise konnten nun erstmalig Umweltproben mit Spurenschadstoffkonzentrationen unterhalb der $\mu\text{g/L}$ -Schwelle mithilfe von CSIA analysiert werden.