

Doctoral School of Geosciences

# The hydrocarbon system of the central part of the Hungarian Palaeogene Basin (Pannonian Basin)

*Az Észak-magyarországi Paleogén-medence  
központi részének szénhidrogén rendszere  
(Pannon-medence)*

Theses of the Ph.D. dissertation

Author

Sándor Körmös

Supervisor

Félix Schubert Ph.D.

assistant professor, Department of Mineralogy, Geochemistry and Petrology

Department of Mineralogy, Geochemistry and Petrology

Faculty of Science and Informatics

University of Szeged

2022

Szeged

## **Introduction and aims**

The Neogene Pannonian Basin formed part of the Central Paratethys and is underlain by the Eocene and Oligocene sediments of the Hungarian Palaeogene Basin (Tari et al., 1993). In the Pannonian Basin, there are six known hydrocarbon systems and the Palaeogene hydrocarbon system belongs to the Hungarian Palaeogene Basin (Dolton, 2006), which is located in the north-central part of Hungary. The Hungarian Palaeogene Basin is interpreted as a retro-arc flexural foreland basin, where the depositional facies migrated towards the east-northeast according to the present position (Tari et al., 1993; Kováč et al., 2016). The tectonic evolution has been related to normal faulting and strike-slip regimes (Palotai, 2013 and references therein). The term Palaeogene Basin comprises all sedimentary sequences, forming a single cycle from the Eocene to the Early Ottangian (Sztanó and Tari, 1993).

The Palaeogene sediments are unconformably overlying the Mesozoic basement. The generalized lithostratigraphy begins with sediments showing a continuous upward transition from a terrigenous to a lagoonal environment, the Eocene Kosd Formation (Gidai, 1978; Less, 2005). The Kosd Formation is followed by the shelf deposits of the Szépvölgy Limestone Formation (Kázmér, 1985). The continued subsidence and the east-northeast trending of the depositional facies caused the deposition of the Buda Marl Formation under oxygen-depleted conditions (Less, 2005; Nagymarosy and Báldi-Beke, 1988; Ozsvárt et al., 2016). The sediments of the Tard Clay Formation accumulated in a euxinic basin (Báldi, 1984, Bechtel et al., 2012) then the Kiscell Clay Formation settled down in a well-oxygenated depositional environment (Báldi and Báldi-Beke, 1985). The sedimentary sequence of the Hungarian Palaeogene Basin is covered by thick Neogene sediments.

In the last few decades, several hydrocarbon reservoirs have been discovered in the Hungarian Palaeogene Basin. Hydrocarbons were detected in the fractured and weathered Mesozoic basement rocks in the research area. The basal conglomerate and breccia and the sandstone sequence of the Kosd Formation also form reservoirs and host substantial amounts of hydrocarbons. The karstified Szépvölgy Limestone and turbidite sandstone bodies within the Kiscell Clay Formation and the clastic sediments of the Miocene formations also serve as targets of exploration activities (Dolton, 2006). The reservoirs were discovered along with various structural, stratigraphic and combination trap types within the study area (Kokai, 1994; Dolton, 2006).

Fine-grained, organic matter-rich sediments within the Eocene and Oligocene succession were recognized as potential source rocks (e.g., Badics and Vétő,

2012; Bechtel et al., 2012; Brukner-Wein et al., 1990; Milota et al., 1995). It is widely accepted that the Lower Oligocene Tard Clay Formation provides the most important source rocks (Bechtel et al., 2012; Brukner-Wein et al., 1990; Hertelendi and Vető, 1991; Milota et al., 1995). However, the Late Eocene Buda Marl Formation (Sachsenhofer et al., 2018a, 2018b) and Late Oligocene Kiscell Clay Formation (Milota et al., 1995) were also considered as potential source rocks.

Boreholes, drilled in the early 2000s in the south-central part of the Hungarian Palaeogene Basin, penetrated Eocene mixed siliciclastic-carbonate sequence, forming hydrocarbon reservoirs and coal-bearing sequences of the Kosd Formation beneath the Oligocene source rocks. The Oligocene source rocks have been investigated by several authors (e.g., Badics and Vető, 2012; Bechtel et al., 2012; Milota et al., 1995; Sachsenhofer et al., 2018a, 2018b), but the Eocene Kosd Formation remained largely uninvestigated. Comprehensive organic geochemical studies have only been performed on sediments of the Tard Clay Formation (Bechtel et al., 2012), whereas in-depth investigations are still missing for the Kosd, Buda Marl and Kiscell Clay formations. Furthermore, the detailed analysis of crude oils and thorough oil-to-source rock correlation are also absent. Besides the missing organic geochemical analyses of the potential source rocks and oil-to-source rock correlation, the Eocene mixed siliciclastic-carbonate reservoir section also waits for detailed investigation. These reservoirs are characterised by diverse reservoir quality. The initial high production capacity of the reservoirs can only be maintained by multiple workover activities (Radovics et al., 2017). To maintain favourable production capacity, a detailed investigation of diagenetic processes characterising the Eocene mixed siliciclastic-carbonate reservoir rocks and their surroundings is needed as a prerequisite for appropriate reservoir description.

This study focuses on the south-central part of the Hungarian Palaeogene Basin. The aims are to (i) enhance the understanding of the depositional environment and organic matter sources of the coal-bearing Kosd Formation, (ii) estimate the hydrocarbon potential of deep Eocene Kosd coal, moreover, (iii) advance knowledge of the petroleum system by characterising the maturity and source rock potential of the Upper Eocene (Kosd and Buda Marl formations) and Oligocene (Tard Clay and Kiscell Clay formations) succession, (iv) determine the source rock facies of crude oils produced in several oil fields in the Hungarian Palaeogene Basin, (v) correlate these crude oils to the source rock formation, furthermore, (vi) call attention on specific diagenetic

processes that determine the quality of the Eocene mixed siliciclastic-carbonate reservoirs and their surroundings in the Hungarian Palaeogene Basin.

## Methods applied

To achieve these goals, organic petrological and organic geochemical analyses were performed. Maceral composition, petrography-based facies indicators and biomarker analysis were used to reconstruct the paleoenvironments and peat-forming floral changes. Maturity and source rock potential of the Palaeogene succession were assessed using numerous Rock-Eval data from deep boreholes. Biomarker data of the crude oil samples were applied to reconstruct the depositional environment of their source rocks. Oil-to-source rock correlation was based on biomarker and compound-specific isotope data from oil and source rock samples. Moreover, inorganic optical petrography, qualitative and semi-quantitative analysis of the mineral phases, stable isotope and fluid inclusion analyses were performed to understand the diagenetic processes of the Eocene mixed siliciclastic-carbonate succession.

Organic and inorganic micropetrographic analyses were performed on whole-rock polished blocks and thin sections using Leica DM4P, Olympus BX41 and Brunel SP300P microscopes. Mean random reflectance of telovitrinite was measured according to the methods of Taylor et al. (1998), and reflectance values were processed by image analysis.

Powdered rock samples were analysed in duplicate for total sulphur and total carbon contents using an ELTRA Helios CS-580A analyser. Samples pre-treated with hot and diluted H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> were used to determine total organic carbon content. Ash yields were determined according to standard procedures (ASTM, 2018). Pyrolysis was carried out using a Rock-Eval 6 instrument (Lafargue et al., 1998).

Representative portions of powdered rock samples were extracted using a Dionex ASE 350 accelerated solvent extractor. The crude oil samples and the concentrated extracts were diluted by a mixture of hexane–dichloromethane (80:1) solution and insoluble asphaltenes were precipitated, and separated by centrifugation. Hexane diluted and dissolved the maltenes, which were injected into a Margot Köhnen-Willsch medium-pressure liquid chromatography instrument to separate the NSO (containing nitrogen, sulphur and oxygen), saturated and aromatic compounds (Radke et al. 1980). The saturated and aromatic compounds were concentrated and internal standards were added (deuterated *n*-tetracosane and 1,1'-binaphthyl, respectively). The normal and branched–cyclic alkanes were further separated for compound-

specific isotope analyses using an improved 5 Å molecular sieve method (Grice et al., 2008).

The saturated hydrocarbon fractions were analysed using a Thermo Scientific TraceGC gas chromatograph attached to a flame ionisation detector, installed with an HP-PONA fused silica capillary column (50 m, i.d. 0.2 mm; 0.5 µm film thickness). A gas chromatograph coupled to a ThermoFisher ISQ mass spectrometer equipped with a DB-5MS fused silica capillary column (60 m, i.d. 0.25 mm; 0.25 µm film thickness) was used to analyse the saturated and aromatic hydrocarbon fractions. Data were processed using an Xcalibur data system. Individual compounds were identified based on retention time. The concentration of n-alkanes and acyclic isoprenoids, as well as the corresponding concentration ratios, are based on peak area integration compared to the internal standard. Absolute concentrations and relative percentages of different compound groups were estimated using peak areas of internal standards in the total ion current chromatograms, or by integrating peak areas in convenient mass chromatograms employing response factors to quantify the total ion abundance.

Stable carbon isotope measurements of *n*-alkanes were performed on selected samples, including crude oils and rock extracts from drill cores, using a Trace GC instrument coupled to a ThermoFisher DELTA-V IR mass spectrometer via a GC isolink combustion interface. CO<sub>2</sub> was injected during each analysis as monitoring gas. The GC column and temperature programme used were the same as above. The saturated and aromatic hydrocarbon fractions of selected crude oils and rock extracts from drill cuttings were placed into tinfoil boats for the bulk carbon isotope analyses and combusted in an oxygen atmosphere using an elemental analyser (Flash EA 1112) at 1020 °C. The evolving CO<sub>2</sub> was separated by column chromatography and analysed online using a DELTA-V IR-MS. The <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C isotope ratios of CO<sub>2</sub> were compared with the monitoring gas. Stable isotope ratios are expressed relative to the Vienna Pee Dee Belemnite (V-PDB) standard in delta notation ( $\delta^{13}\text{C} = [(\delta^{13}\text{C}/\delta^{12}\text{C})_{\text{sample}} / (\delta^{13}\text{C}/\delta^{12}\text{C})_{\text{standard}} - 1]$ ; Coplen, 2011).

A Reliontron VII cold-cathode cathodoluminescence (CL) device assembled on an Olympus BX43 polarising microscope equipped with an Olympus DP73 digital camera was used for CL microscopy.

X-ray powder diffraction measurements were performed for qualitative and semi-quantitative analysis of the mineral phases in sandstones and siltstones. The clay fraction was separated and oriented clay specimens were made. The homogenised bulk samples and air-dried clay specimens were measured on

standard sample holders using a Rigaku Ultima IV X-ray diffractometer (CuK $\alpha$  radiation, Bragg-Brentano geometry, secondary graphite monochromator, proportional counter, divergence and detector slits of 2/3°). Qualitative interpretation of the samples was done by the International Centre for Diffraction Data database of Rigaku PDXL 1.8 software. Semi-quantitative compositions of the bulk samples were determined by the reference intensity ratio method. The semi-quantitative composition of the clay fraction was estimated by the integrated area of the conventionally used basal reflections and correction factors of Poppe et al. (2001).

Scanning electron microscopy was applied for the characterisation of pore-filling minerals. Freshly broken, approximately 1 cm<sup>3</sup> rock fragments and thin sections were gold coated and analysed by a Hitachi S-4700 field emission scanning electron microscope combined with a Bruker (former Röntec) QX2 energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer.

Stable carbon and oxygen isotope measurements of carbonates were performed in selected samples. Powder samples were taken by a hand-held drill. The pulverized samples were solvent extracted, using 20 ml chloroform, acetone then ethanol in two runs, to avoid contamination caused by solid bitumen and oil stain. Milli-Q water was used to flush the samples. The samples were analysed using a continuous flow technique with the H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> digestion method (Spötl and Vennemann, 2003). The isotope ratios of CO<sub>2</sub>, generated by the acid reaction, were measured using a Thermo Finnigan DELTA plus XP IR mass spectrometer through a GasBench interface. Stable isotope ratios are expressed relative to the Vienna Pee Dee Belemnite standard (V-PDB) in delta notation (Coplen, 2011).

Fluid inclusion petrography, microthermometry, UV-fluorescence and Raman microspectroscopy were performed on thick sections. Fluid inclusion assemblages were characterised following the instructions of Goldstein and Reynolds (1994). Linkam MDSG-600 and THMSG-600 heating-freezing stages mounted on an Olympus BX41 polarizing microscope were used for microthermometry. Terms and symbols suggested by Diamond (2003) were used during the study. Volume fractions of the vapour and liquid phases ( $\phi_v$ ) were estimated at room temperature. Salinity values of aqueous inclusions (AI) were calculated by final ice-melting temperatures and reported in mass per cent (mass%) of NaCl equivalent (Bodnar, 1993; Bakker, 2003).

UV-fluorescence micro-spectroscopy was utilized to characterise the hydrocarbon-bearing fluid inclusions. An Olympus BX41 polarizing microscope equipped with a 100 W high-pressure Hg lamp and an Olympus U-MNU-2

filter set for ultraviolet (360–370 nm) and Olympus U-MWBV2 filter set for blue-violet (400–440 nm) excitation was used for analysis. The spectra were recorded by an Ocean Optics QE PRO spectrometer connected through a QP115-025-XSR optical fibre to an Olympus BX41 polarization microscope. The comparison between different petroleum types was done by the transformation of each spectrum to XYZ chromaticity coordinates and was plotted on CIE-1931 (Commission Internationale d'Eclairage) chromaticity chart (Smith and Guild, 1931).

Raman spectroscopy was applied to identify the volatile phases of FIs. The measurements were carried out on a Thermo Scientific DXR confocal Raman microscope. A frequency-doubled diode-pumped solid-state Nd-YAG 532 nm wavelength laser with a 100x objective lens at 5 mW laser power was used. The Raman shifts were compared to the outcomes of Frezzotti et al. (2012) for qualitative results.

### New scientific results

The investigation of the coal measure of the Eocene Kosd Formation in the northern Pannonian Basin has yielded important new results regarding its depositional environment, organic matter source and hydrocarbon potential:

**T1** The coal measure evolved in a marine deltaic environment. The accumulation of peat-forming vegetation in a low-lying, rheotrophic mire was affected by fluctuations of the water table. Slightly alkaline conditions and the depletion in dissolved oxygen noted in the sediments promoted the reduction of sulphates by sulphate-reducing bacteria and bacterial decomposition of plant remains. In addition to the high sulphur contents observed (max. 8.8 wt%), the orange-brown fluorescence colour of vitrinite and its strong swelling during pyrolysis are typical indicators of marine-influenced coals.

**T2** The peat-forming flora was dominated by land plants with varying contributions of algae and aquatic macrophytes. Similar to other Eocene coal seams, angiosperms predominated over gymnosperms. An upward increase in the relative contribution of gymnosperms (e.g., Cupressaceae) to the biomass is observed at a depth between 2599.0 and 2604.4 m. The organic matter in the paleomire was highly reworked by microbial processing. Dense flourishing vegetation established a CO<sub>2</sub>-limited environment forcing aquatic plants to utilise HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> during photosynthesis.

**T3** Vitrinite reflectance, Tmax, and biomarker indices denote that organic matter in the Kosd Formation (as identified in deep borehole W-1) is thermally mature and suggests that the Kosd coal reached the high-volatile

bituminous rank in the research area. This is higher than the rank of the sub-bituminous coal in the shallow Kosd coalfield of the North Hungarian Mountains. This advanced maturity influenced the molecular and isotopic composition of hydrocarbons. Rock-Eval pyrolysis results indicate that the coaly samples studied are gas- and oil-prone and have reached the maturity threshold for first gas generation and the onset of oil expulsion.

The previously considered but hypothetical model of the petroleum system in the Hungarian Palaeogene Basin has been clarified in this study. The detailed organic geochemical investigation of the Upper Eocene and Oligocene source rocks and accumulated oils in the Hungarian Palaeogene Basin led to the following conclusions:

**T4** The sediments of the Kosd, Buda Marl and Tard Clay formations are identified as hydrocarbon-generating source rocks. In contrast, the involved rocks of the Kiscell Clay Formation are interpreted as non-source rocks. The spatial distribution and Rock-Eval characteristics of the former formations indicate diverse petroleum potential along the study area.

**T5** Molecular parameters of crude oil samples indicate a shaly source rock deposited in a marine/brackish environment. Salinity stratification, causing the development of oxygen-depleted conditions, is likely. Aquatic biomass, including algae, dino-flagellates and chemoautotrophic bacteria, dominates the accumulated organic matter. Minor angiosperm-dominated organic matter is transported into the basin from the shoreline.

**T6** The molecular composition of accumulated crude oils determines the Tard Clay as the most probable source rock. Minor differences in source-related biomarker parameters are assumed to be caused by vertical and lateral variations in the source facies. Considering the maturity parameters and the common V-shape pattern in the compound-specific carbon isotope profile of *n*-alkanes in sediment extracts, deposited during nannoplankton zones, NP21 to NP23, a contributing source from the Buda Marl is assumable. Therefore, detailed organic geochemical studies of the Buda Marls are highly recommended to explore the significance of these findings.

The detailed investigation of an Eocene mixed siliciclastic–carbonate succession in the northern Pannonian Basin resulted in the following conclusions.

**T7** The shallow-marine depositional environment controlled the eogenetic processes. The sandy carbonate shelf provided suitable conditions for bacterial sulphate reduction. Extensive calcite cementation and neomorphism resulted in the loss of reservoir quality and lateral homogeneity. Whereas, the

meteoric water incursion during sea-level lowstand at shallow burial enhanced the reservoir properties by the development of intragranular and intergranular porosity and also resulted in important vertical heterogeneity. Kaolinite formation and conversion into dickite during burial diagenesis on the one hand increased secondary porosity since it consumed feldspar and clay intraclasts but on the other hand partly reduced permeability as kaolinite clogged some of the pore spaces. Besides kaolinization, chemical compaction during increasing burial provided a sufficient source of silica for quartz cementation. The earlier alteration of feldspar resulted in a lack of potassium supply for late-diagenetic illite formation. The progressive transformation of smectite *via* mixed-layer illite/smectite to illite in the basin-wide mudstones released a considerable amount of Mg<sup>2+</sup> and Fe<sup>2+</sup> for dolomite formation. Dolomite replacement may have locally improved porosity. Hydrocarbon emplacement with accompanying late pyrite formation further deteriorated porosity. The tectonostratigraphic evolution of the study area, i.e., propagation and cementation of the fault system by late ferroan calcite, contributed to improving and reducing the lateral and vertical fluid flow. These steps collectively resulted in a heterogenic reservoir, characterising the Eocene lithology in the Hungarian Palaeogene Basin.

## Összefoglalás

A doktori kutatásomban a Központi-Paratethys Észak-magyarországi területén, az úgynevezett Észak-magyarországi Paleogén-medencében feltárt szénhidrogén rendszer vizsgálatával foglalkoztam. A kutatási terület az Észak-magyarországi Paleogén-medence középső részén helyezkedik el. A Paleogén-medence kialakulása egy ív-mögötti medence előterében történt, amelyben az üledékképződési környezetek kelet-északkelet irányban vándoroltak (Tari és mtsai., 1993; Kováč és mtsai., 2016). A medence fejlődését intenzív lemeztektonikai események kísérték (Palotai, 2013), amelyek meghatározzák mind a fluidumok migrációját, mind a rezervoárak tárolókapacitását. A vizsgált medence általános földtani felépítésére jellemző, hogy a mezozoós aljzatra üledékhézaggal települ a paleogén összetételű, amelynek kezdő tagja az eocén korú Kosdi Formáció. Ennek alsó részét szárazföldi, míg felső részét édes-, később csökkent sós vizű környezetben lerakódott kőzetek építik fel (Gidai, 1978; Less, 2005). Ennek a fedőjét a sekélytengeri karbonátrámpa kifejlődésű Szépvölgyi Mészkő Formáció üledékei alkotják (Kázmér, 1985). Ezt a medence fáciessé Budai Márga Formáció, a mély szublitorális Tardi Agyag Formáció és a sekély szublitorális Kiscelli Agyag Formáció üledékes kőzetei követik (Báldi, 1984; Báldi és

Báldi-Beke, 1985; Bechtel és mtsai., 2012; Less, 2005; Nagymarosy és Báldi-Beke, 1988; Ozsvárt és mtsai., 2016). A paleogén korú üledékeket jelentős vastagságú neogén korú képződmények zájják.

Az utóbbi néhány évtizedben számos szénhidrogén-kutató fúrás mélyült az Észak-magyarországi Paleogén-medence területén, amelyek nagy vastagságban tártak fel szervesanyagban gazdag paleogén korú finomtörmelékes közeteket (pl., Badics és Vető, 2012; Bechtel és mtsai., 2012; Brukner-Wein és mtsai., 1990; Hertelendi és Vető, 1991; Milota és mtsai., 1995; Sachsenhofer és mtsai., 2018a, 2018b) és sziliciklasztos, karbonátos, valamint kevert sziliciklasztos és karbonátos szénhidrogéntároló képződményeket (Dolton, 2006; Kokai, 1994).

Doktori kutató munkámban az Észak-magyarországi Paleogén-medence szénhidrogén rendszerének vizsgálatát és az eddigi ismeretanyag pontosítását tűztem ki célul, hogy (1) feltárjam, az eddig részletesen nem vizsgált Kosdi Formáció szén-tartalmú összletének eredetét, beleértve a felhalmozódott szervesanyag prekurzor vegetációját, valamint életterét, (2) meghatározzam a barnakőszén szénhidrogén generáló kapacitását. Ezenfelül kiemelt figyelmet fordítottam a szénhidrogénrendszer egyes elemeinek pontossítására, hogy (3) részmedence-léptékben bemutassam a szervesanyagban gazdag paleogén korú finomtörmelékes közetek szénhidrogén generáló potenciálját, (4) megállapítsam mind a hagyományos, mind a nem-hagyományos szénhidrogén tárolókból termelt fluidumok eredetét, valamint (5) biomarkerek alapján korreláljam a kőolajat és annak anyaközétét. A kevert sziliciklasztos és karbonátos tárolóközeteket jellemző és a kitermelést megnehezítő rezervoár-heterogenitásának feltárása érdekében (6) ismertessem a tárolóközet és környezetének diagenetikus fejlődéstörténetét.

Az Észak-magyarországi Paleogén-medence központi részén fekvő eocén korú Kosdi Formáció szén-tartalmú összletének vizsgálata során az alábbi új tudományos eredmények születtek a felhalmozódási környezet, a prekurzor szervesanyag és a szénhidrogén potenciál tekintetében:

A szemes összlet alacsonyan fekvő reutróf lápban, tengeri deltai környezetben halmozódott fel, amelyre a talajvízszint ingadozása jelentős hatással volt. A lápban kialakult enyhén lúgos kémhatás és az oldott oxigén tartalom csökkenése megfelelő környezeti körülményeket biztosított a szulfátredukáló baktériumok élettevékenységének és a növényi maradványok bakteriális lebontásának. A magas kéntartalom (max. 8,8 tömeg%) mellett, a vitrinit narancssárga-barna fluoreszcens színe és a pirolízis során tapasztalt jelentős mértékű duzzadás a tengeri környezetben történt felhalmozódást bizonyítja.

A tőzegképző flórát a magasabbrendű szárazföldi növények uralták, a moszatok és vízi makrofiták változó mértékű megjelenése mellett. Az eocén korú széntelepekhez hasonlóan a zárvatermők domináltak a nyitvatermőkkel szemben. Mindazonáltal a vizsgált rétegsorban a nyitvatermők (pl. Cupressaceae) fokozatosan növekvő hozzájárulása figyelhető meg, az a normál rétegződést feltételezve a fiatalabb üledékek szervesanyagában dúsul. A leülepedett szervesanyagot jelentősen átdolgozta a mikrobiális tevékenység. A sűrű, virágzó növényzet CO<sub>2</sub>-korlátozott környezetet hozott létre, amely a vízi növényeket a HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> felhasználására készítette azok fotosintézis során.

A vitrinit reflexió, Tmax és biomarker indexek azt jelzik, hogy a Kosdi Formáció szervesanyaga (a W–1 mélyfúrásban) termikusan érett, a vizsgált területen a szemes összlet elérte a nagy illékonyiságú bitumenes köszén állapotot. Ez magasabb, mint az Észak-magyarországi-középhegység sekély Kosdi szénmezőjében feltárt szubbitumenes köszén esetében. Ez az előrehaladott termikus érettség befolyásolta a szénhidrogének molekuláris és stabil izotópos összetételét. A Rock-Eval pirolízis eredményei azt mutatják, hogy a vizsgált köszénminták gáz- és olaj-generálására alkalmasak, és elértek az első gázképződés és az olajkiszorítás kezdetének érettségi küszöbét.

Az Észak-magyarországi Paleogén-medence hipotetikus szénhidrogén rendszerének modelljét a kutatási eredményeim pontosítják. A magas szervesanyag tartalmú finomtörmelékes közetek és a termelt kőolaj részletes szerves geokémiai vizsgálata alapján a Kosdi, Budai Márga és Tard Agyag formációk szervesanyagban gazdag üledékei tekinthetők anyakőzettel. Ezzel szemben a Kiscelli Agyag Formáció kőzeteket nem lehet anyakőzettel kértelmezni. A képződmények térbeli eloszlása és azok Rock-Eval jellemzői változatos szénhidrogén-generáló potenciára utalnak a vizsgált területen.

A kőolajminták molekuláris összetétele alapján azok eredeti szervesanyaga tengeri és/vagy brakkvízi környezetben leülepedett agyagos közetben halmozódott fel. A sótartalom különbség miatt kialakult vízrétegződés valószínűsíthető, ami oxigénihiányos állapot kialakulását eredményezte. A szervesanyagot a vízi biomassza uralta, beleértve az algákat, dinoflagellátokat és kemoautotróf baktériumokat. Kisebb mennyiséggű, zárvatermő domináns magasabb rendű növényi szervesanyag a partvonallal felől került a medencébe.

A felhalmozódott kőolajok, azok biomarker összetételük alapján a Tardi Agyag Formáció képződményeivel mutanak rokonságot. Az űskörnyezet rekonstrukció során feltárt enyhébb eltérések a forráskőzet litofáciésének vertikális és horizontális változékonyságára mutatnak rá. Amennyiben

figyelembe vesszük a vizsgált közetek termikus érettségét és a nanoplankton, NP21 és NP23 zónában felhalmozódott üledékek komponens-specifikus (*n*-alkán) szénizotópos összetételre jellemző V-alakú mintázatot, akkor feltételezhető, hogy a Budai Márga Formáció üledékei is hozzájárulhattak a felhalmozódott szénhidrogénekhez. Ezért a Budai Márga Formáció részletes szerves geokémiai vizsgálata kifejezetten ajánlott ezen megfigyelések jelentőségének feltárása érdekében.

Az Észak-magyarországi Paleogén-medence területén található kevert sziliciklasztos és karbonátos közetek tárolóképességét meghatározó diagennetikus folyamatok vizsgálata alapján a közetegyüttés felhalmozodási környezete alapvetően meghatározza az eogenetikus folyamatokat. A homokos és karbonátos self biztosította a szükséges környezeti feltételeket a baktériális szulfátredukcióhoz. A kiterjedt koradiagenetikus kalcitcementáció és a neomorfizmus a közetegyüttés tározó képességének csökkenéséhez és laterális homogenitásának kialakulásához vezetett. A sekélybetemetődés során a tengerszint kisvízállása mellett az összleten keresztül migráló csapadékvíz a szemcsénbelüli és szemcseközi porozitás kialakításával javította annak tároló kapacitását, és jelentős vertikális heterogenitást eredményezett. A kaolinitképződés és a betemetődéshez kapcsolódó kaolinit-dickit átalakulás egyrészt növelte a másodlagos porozitást, a vázépítő földpát és agyag intraklasztok oldódása révén, másrészt részben csökkentette a közet permeabilitását, mivel a kaolinit eltömítette a pörustér egy részét. A kémialag instabil vázépítőszemcsék átalakulása mellett a növekvő betemetődési mélységgel bekövetkezett kémiai kompakció elegendő kova forrást biztosított a kvarccementációhoz. A földpát szemcsék kora- és sekélydiagenetikus átalakulása a késődiagenetikus illitképződést korlátozta. A medenceléptékben megjelenő finomtörmelékes közetek szmektit tartalmának fokozatos átalakulása – kevert szerkezetű illit/szmektit ásványokon kersztül – illíté jelentős mennyiségű kationt,  $Mg^{2+}$  és  $Fe^{2+}$  biztosított a dolomitképződéshez. A dolomit helyettesítés lokálisan növelte, míg a szénhidrogén migrációt követő késő diagenetikus piritképződés rontotta a közetek porozitását. A vizsgált terület horizontális és vertikális fluidumáramlási tulajdonságait a törérendszerek kialakulása és annak fejlődése fokozta, míg a törések cementációja – vastartalmú kalcittal – csökkentette azt. Ezen diagenetikus események együttesen eredményezték azt a tározó heterogenitást, amely az Észak-magyarországi Paleogén-medence eocén korú kevert sziliciklasztos és karbonátos összletét jellemzi.

## References

- ASTM International, 2018. ASTM D3174-12: Standard test method for ash in the analysis sample of coal and coke from coal. ASTM International, West Conshohocken, Pennsylvania, 6 p. <https://doi.org/10.1520/d3174-12r18>.
- Bádics, B., Vető, I., 2012. Source rocks and petroleum systems in the Hungarian part of the Pannonian Basin: The potential for shale gas and shale oil plays. *Mar. Petrol. Geol.* 31, 53–69. <https://doi:10.1016/j.marpetgeo.2011.08.015>.
- Bakker, R.J., 2003. Package FLUIDS 1. Computer programs for analysis of fluid inclusion data and for modelling bulk fluid properties. *Chem. Geol.* 194, 3–23. [https://doi.10.1016/s0009-2541\(02\)00268-1](https://doi.10.1016/s0009-2541(02)00268-1).
- Báldi, T., 1984. The terminal Eocene and Early Oligocene events in Hungary and the separation of an anoxic, cold Paratethys. *Eclogae Geol. Helv.* 77, 1–27.
- Báldi, T., Báldi-Beke, M., 1985. The evolution of the Hungarian Paleogene Basins. *Acta Geol. Hung.* 28, 5–28.
- Bechtel, A., Hámor-Vidó, M., Gratzer, R., Sachsenhofer, R.F., Püttmann, W., 2012. Facies evolution and stratigraphic correlation in the early Oligocene Tard Clay of Hungary as revealed by maceral, biomarker and stable isotope composition. *Mar. Pet. Geol.* 35, 55–74. <https://doi:10.1016/j.marpetgeo.2012.02.017>.
- Bodnar, R.J., 1993. Revised equation and table for determining the freezing point depression of H<sub>2</sub>O-NaCl solutions. *Geochem. Cosmochim. Acta* 57, 683–684. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(93\)90378-a](https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90378-a).
- Bruckner-Wein, A., Hetényi, M., Vető, I., 1990. Organic geochemistry of an anoxic cycle: a case history from the Oligocene section, Hungary. *Org. Geochem.* 15, 123–130. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(90\)90077-d](https://doi.org/10.1016/0146-6380(90)90077-d).
- Coplen, T.B., 2011. Guidelines and recommended terms for expression of stable-isotope-ratio and gas-ratio measurement results. *Rapid Commun. Mass Sp.* 25, 2538–2560. <https://doi.org/10.1002/rcm.5129>.
- Diamond, L.W., 2003. Glossary: Terms and symbols used in fluid inclusion studies, in: Samson, I., Anderson, A., Marshall, D. (Eds.), *Fluid inclusions: Analysis and Interpretation*. Mineral. Assoc. Can., Québec, pp. 365–374.
- Dolton, G.L., 2006. Pannonian Basin Province, Central Europe (Province 4808)—Petroleum geology, total petroleum systems, and petroleum resource assessment. U.S. Geological Survey Bulletin 2204-B. <https://doi.org/10.3133/b2204b>.

- Frezzotti, M.L., Tecce, F., Casagli, A., 2012. Raman spectroscopy for fluid inclusion analysis. *J. Geochem. Explor.* 112, 1–20. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2011.09.009>.
- Gidai, L., 1978. A kósdi eocén képződmények rétegtani viszonyai (Conditions stratigraphiques des formations éocènes de Kósd). *Bull. Hu. Geol. Soc.* 108, 65–86. (in Hungarian with extended French summary)
- Goldstein, R.H., Reynolds, T.J., 1994. Systematics of fluid inclusions in dia-genetic minerals. *Soc. Sediment. Geol.*, Tulsa. <https://doi.org/10.2110/scn.94.31>.
- Grice, K., de Mesmay, R., Glucina, A., Wang, S., 2008. An improved and rapid 5 Å molecular sieve method for gas chromatography isotope ratio mass spectrometry of *n*-alkanes ( $C_8$ – $C_{30+}$ ). *Organic Geochemistry* 39, 284–288.
- Kázmér, M., 1985. Microfacies pattern of the Upper Eocene limestones at Budapest, Hungary. *Annales Universitatis Scientiarum Budapestinensis de Rolando Eötvös Nominatae Sectio Geologica* 25, 139–152.
- Kováč, M., Plašienka, D., Soták, J., Vojtko, R., Oszczypko, N., Less, Gy., Čosović, V., Fügenschuh, B., Králiková, S., 2016. Paleogene palaeogeography and basin evolution of the Western Carpathians, Northern Pannonian domain and adjoining areas. *Global Planet. Change* 140, 9–27. <https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2016.03.007>.
- Lafargue, E., Marquis, F., Pillot, D., 1998. Rock-Eval 6 applications in hydrocarbon exploration, production, and soil contamination studies. *Revue de l'Institut Français du Pétrole* 53, 421–437. <https://doi.org/10.2516/ogst:1998036>.
- Less, Gy., 2005. Palaeogene, in: Pelikán, P. (ed.), *Geology of the Bükk mountains, Explanatory book of the geological map of the Bükk Mountains (1:50 000)*, Hungarian Geological Society, Budapest, pp. 204–210.
- Milota, K., Kovacs, A., Galicz, Z., 1995. Petroleum potential of the North Hungarian Oligocene sediments. *Petrol. Geosci.* 1, 81–87. <https://doi:10.1144/petgeo.1.1.81>.
- Nagymarosy, A., Báldi-Beke, M., 1988. The position of the Paleogene Formations of Hungary in the standard Nannoplankton zonation. — *Annales Universitatis Scientiarum Budapestinensis de Rolando Eötvös Nominatae Sectio Geologica* 28, 3–25.
- Ozsvárt, P., Kocsis, L., Nyerges, A., Györi, O., Pálfy, J., 2016. The Eocene–Oligocene climate transition in the Central Paratethys. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 459, 471–487. <https://doi:10.1016/j.palaeo.2016.07.034>.

- Palotai, M., 2013. Oligocene–Miocene tectonic evolution of the central part of the Mid-Hungarian Shear Zone. Doctoral dissertation, Eötvös Loránd University, Budapest.
- Poppe, L.J., Paskevich, V.F., Hathaway, J.C., Blackwood, D.S., 2001. A Laboratory Manual for X-Ray Powder Diffraction. USGS Open-File Report 01-041. 88 p.
- Radke, M., Willsch, H., Welte, D.H., 1980. Preparative hydrocarbon group type determination by automated medium pressure liquid chromatography. *Anal. Chem.* 52, 406–411. <https://doi.org/10.1021/ac50053a009>.
- Radovics, B.G., Kőrmös, S., Schubert, F., 2017. A magyar Paleogén-medence szénhidrogén rendszere és eocén tárolóinak kihívása – hatástanulmány (The hydrocarbon system of the Hungarian Palaeogene Basin and the challenges of the Eocene reservoirs), in: Dégi, J., Király, E., Kónya, P., Kovács, I.J., Pál-Molnár, E., Thamóné-Bozsó, E., Török, K., Udvardi, B. (Eds.), *Ahol az elemek találkoznak: víz, föld és tűz határán*. MFGI, Budapest, pp. 147–149. (in Hungarian).
- Sachsenhofer, R.F., Popov, S.V., Bechtel, A., Coric, S., Francu, J., Gratzer, R., Grunert, P., Kotarba, M., Mayer, J., Pupp, M., Rupprecht, B.J., 2018a. Oligocene and Lower Miocene source rocks in the Paratethys: Palaeogeographic and stratigraphic controls. in: Simmons, M. (Ed.), *Petroleum Geology of the Black Sea*. *Geol. Soc. Spec. Publ.* 464, 267–306. <https://doi.org/10.1144/SP464.1>.
- Sachsenhofer, R.F., Popov, S.V., Coric, S., Mayer, J., Misch, D., Morton, M.T., Pupp, M., Rauball, J., Tari, G., 2018b. Paratethyan petroleum source rocks: an overview. *J. Petrol. Geol.* 41, 219–245. <https://doi.org/10.1111/jpg.12702>.
- Smith, T., Guild, J., 1931. The C.I.E. colorimetric standards and their use. *Trans. Opt. Soc.* 33. 73–134.
- Spötl, C., Vennemann, T.W., 2003. Continuous-flow isotope ratio mass spectrometric analysis of carbonate minerals. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 17. 1004–1006. <https://doi.org/10.1002/rcm.1010>.
- Szatanó, O., Tari, G., 1993. Early Miocene basin evolution in Northern Hungary: tectonics and eustasy. *Tectonophysics* 261, 485–502. [https://doi.org/10.1016/0040-1951\(93\)90134-6](https://doi.org/10.1016/0040-1951(93)90134-6).
- Taylor, G.H., Teichertmüller, M., Davis, A., Diessel, C.F.K., Littke, R., Robert, P., 1998. *Organic Petrology*. Gebrüder Bontraeger, Berlin.
- Tari, G., Báldi, T., Báldi-Beke, M., 1993. Paleogene retroarc flexural basin beneath the Neogene Pannonian Basin: A geodynamic model. *Tectonophysics* 226, 433–455. [https://doi.org/10.1016/0040-1951\(93\)90131-3](https://doi.org/10.1016/0040-1951(93)90131-3).

## List of publications related to the Ph.D. dissertation

- Körmös, S.**, Bechtel, A., Sachsenhofer, R.F., Radovics, B.G., Milota, K., Schubert, F., 2020. Petrographic and organic geochemical study of the Eocene Kosd Formation (northern Pannonian Basin): Implications for paleoenvironment and hydrocarbon source potential. *Int. J. Coal Geol.* 103555. <https://doi:10.1016/j.coal.2020.103555> (*IF 6.928 in 2020*)
- Körmös, S.**, Sachsenhofer, R.F., Bechtel, A., Radovics, B.G., Milota, K., Schubert, F., 2021. Source rock potential, crude oil characteristics and oil-to-source rock correlation in a Central Paratethys sub-basin, the Hungarian Palaeogene Basin (Pannonian basin). *Mar. Pet. Geol.* 127. 104955. <https://doi:10.1016/j.marpetgeo.2021.104955> (*IF 4.994 in 2021*)
- Körmös, S.**, Varga, A., Raucsik, B., Radovics, B.G., Papp, N., Futó, I., Schubert, F. Reservoir heterogeneity of an Eocene mixed siliciclastic-carbonate succession, northern Pannonian Basin. *Mar. Pet. Geol.* submitted (*IF 4.994 in 2021*)

## Other Articles

- Körmös, S.**, Czirbus, N., Schubert, F., 2017. Furadékminták gáz és illékony komponenseinek vizsgálatához szükséges minta-előkészítési és -feltárási protokoll fejlesztésének eredményei (Development of measuring protocol for gas and volatile analysis of drill cuttings). *Földtani Közlöny*, 147, 399–414. <https://doi:10.23928/foldt.kozl.2017.147.4.399> (in Hungarian with English abstract)
- Körmös, S.**, Lukoczki, G., Schubert, F., 2020. Indication of hydrocarbon migration in the Western Mecsek Mountainsevidenced by fluid inclusion chemostratigraphy. *Földtani Közlöny*, 150, 611–614. <https://doi:10.23928/foldt.kozl.2020.150.4.611>
- Han, Y., Noah, M., Lüders, V., **Körmös, S.**, Schubert, F., Poetz, S., Horsfield, B., Mangelsdorf, K., 2022. Fractionation of hydrocarbons and NSO-compounds during primary oil migration revealed by high resolution mass spectrometry: Insights from oil trapped in fluid inclusions. *Int. J. Coal Geol.* 254. 103974. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2022.103974> (*IF 6.806 in 2022*)
- M.Tóth, T., Molnár, L., **Körmös, S.**, Czirbus, N., Schubert, F., 2020. Localisation of Ancient Migration Pathways inside a Fractured Metamorphic Hydrocarbon Reservoir in South-East Hungary. *Appl. Sci.* 10. 7321. <https://doi.org/10.3390/app10207321> (*IF 2.679 in 2020*)

Papp, N., M.Tóth, T., **Körmös, S.**, Garaguly, I., Schubert, F., Raucsik, B., Varga, A. Indications of multiple paleofluid migrations along a mylonitized dolomarble zone (Tisza Mega-unit, S Hungary). Geofluids. submitted (*IF 2.046 in 2021*)

## Conferences and abstracts

**Körmös, S.**, Czirbus, N., Schubert, F., 2017. Analysis of volatile compounds of drill cuttings using mass spectrometry, in: Association of Hungarian Geophysicists and Hungarian Geological Society (Eds.), XLVIII. Meeting of Young Geoscientists, pp. 67–68.

**Körmös, S.**, Fekete, J., Milota, K., Schubert, F., 2019. Hydrocarbon generation potential of Paleogene sediments in the Hungarian Paleogene Basin. in: Tari, G., Sachsenhofer, R. (Eds.), Paratethys Petroleum Systems Between Central Europe and the Caspian Region: Book of Abstracts. AAPG Europe Region, pp. 118.

**Körmös, S.**, Steinbach, G., Schubert, F., 2019. Fluid inclusion chemostratigraphy on the Eocene Kosd Formation (Central Hungary), in: Pál-Molnár, E., Berkesi, M., Guzmics, T., Kiss, B.G., Cseresznyés, D., Spránitz, T., Gelencsér, O., Király, Cs., Liptai, N. (Eds.), European Current Research on Fluid Inclusions, A meeting dedicated to fluid and melt inclusions. Acta Mineralogica-Petrographica, pp. 66.

**Körmös, S.**, Varga, A., Radovics, B.G., Schubert, F., 2019. Diagenetic evolution of the sandstone member of Kosd Formation (Central Hungary), in: EGU (European Geosciences Union) General Assembly, EGU2019-15470.

Lázár, A., **Körmös, S.**, Janovszky, P., Schubert, F., 2021. Szép remények, porzó termelőcsövek – avagy rájöttem, hogy nem kell félni a vízkótól, meg is lehet szeretni (Good hopes, stamen production casings – or I realized that you do not have to be afraid of scales, you can even love them), in: Király, E., Füri, J. (Eds.), Átalakulások II. MFT, pp. 32. (in Hungarian).

Radovics, B.G., **Körmös, S.**, Schubert, F., 2017. A magyar Paleogén-medence szénhidrogén rendszere és eocén tárolónak kihívása – hatástanulmány (The hydrocarbon system of the Hungarian Palaeogene Basin and the challenges oft he Eocene reservoirs), in: Dégi, J., Király, E., Kónya, P., Kovács, I.J., Pál-Molnár, E., Thamóné-Bozsó, E., Török, K., Udvardi, B. (Eds.), Ahol az elemek találkoznak: víz, föld és tűz határán. MFGI, Budapest, pp. 147–149. (in Hungarian).