

УДК 553.985+553.982(474.2)

Велло КАТТАЙ\*, Борис КЛУБОВ\*\*

## ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРИРОДНЫХ БИТУМОВ О-ВА ХИЙУМАА (ЭСТОНИЯ)

В последние годы (1988—1991) в ходе полевых геологических исследований на о-ве Хийумаа зафиксирован целый ряд локальных скоплений и проявлений природных битумов (ПБ). Анализ закономерностей пространственного их распределения позволил выделить две субширотные зоны битумонакопления [1—3]. «Северная» зона (I) расположена в северной части острова и связана с карбонатными породами преимущественно от кукурузеского ( $O_2kk$ ) до кейлаского ( $O_2kl$ ) горизонтов среднего ордовика (рис. 1). На востоке она ограничена районом развития Кярдласской структуры (КС), по периферии которой многочисленные скопления ПБ приурочены к отложениям раквереского ( $O_2rk$ ) и набалаского горизонтов ( $O_2-nb$ ). Мощность интервала с проявлениями битумов в разрезе составляет от первых метров до 40—50 м, кровля битумоносных пород погружается на глубину от первых метров на севере до 100—150 м в средней части острова.

«Южная» зона (II) битумопроявлений пересекает остров с запада на восток, продолжение ее прослеживается и на материковой части Эстонии. ПБ приурочены к карбонатным породам пиргуского ( $O_3prg$ ), поркуниского ( $O_3pr$ ) горизонтов верхнего ордовика и юуруского ( $S_1jr$ ), райкюласского ( $S_1rk$ ) горизонтов нижнего силура (рис. 1). Мощность интервалов пород с ПБ по скважинам — 10—40 м, кровля толщи погружается в южном направлении на глубину от 10—20 до 60—70 м от поверхности. В отложениях среднего ордовика «Южной» зоны ПБ не отмечены.

Битумонасыщение на всех участках идентично: пятна пропитки, полосы импрегнации, заполненные битумом мелкие каверны, трещины, фаунистические остатки (водоросли, кораллы). Преобладают вязкие (~80% находок), реже отмечаются твердые (14%) и жидкие нефтеподобные (6%) разности ПБ.

### Результаты исследований

Химико-битуминологические исследования ПБ выполнялись по стандартным методикам [4, 5] сотрудниками ВНИГРИ. Из образцов пород со значительными выделениями битумы извлекались механическим путем с получением соответствующей навески. Из проб, содержащих более или менее дисперсный битум, последний отмывался холодным хлороформом из породной навески в 100 г, раздробленной до 0,25 мм,

\* Eesti Teaduste Akadeemia Geoloogia Instituut (Институт геологии Академии наук Эстонии). Estonia pst. 7. EE0105 Tallinn. Estonia.

\*\* Всесоюзный нефтяной научно-исследовательский геологоразведочный институт (ВНИГРИ). Литейный пр. 39. 191104 Санкт-Петербург. Россия.

и накапливался. Выход (содержание) битума определялся в весовых процентах. В результате исследований установлено, что содержание битума в пробах варьирует в следующих пределах: от сотых долей до 2—3% в известняках и до 9—10% в тонких прослоях песчаников. Сравнительный анализ состава ПБ, с учетом закономерностей их распространения, приводится раздельно по зонам I и II. Отдельно рассматриваются и пробы битумов, отобранные в районе КС (табл. 1).

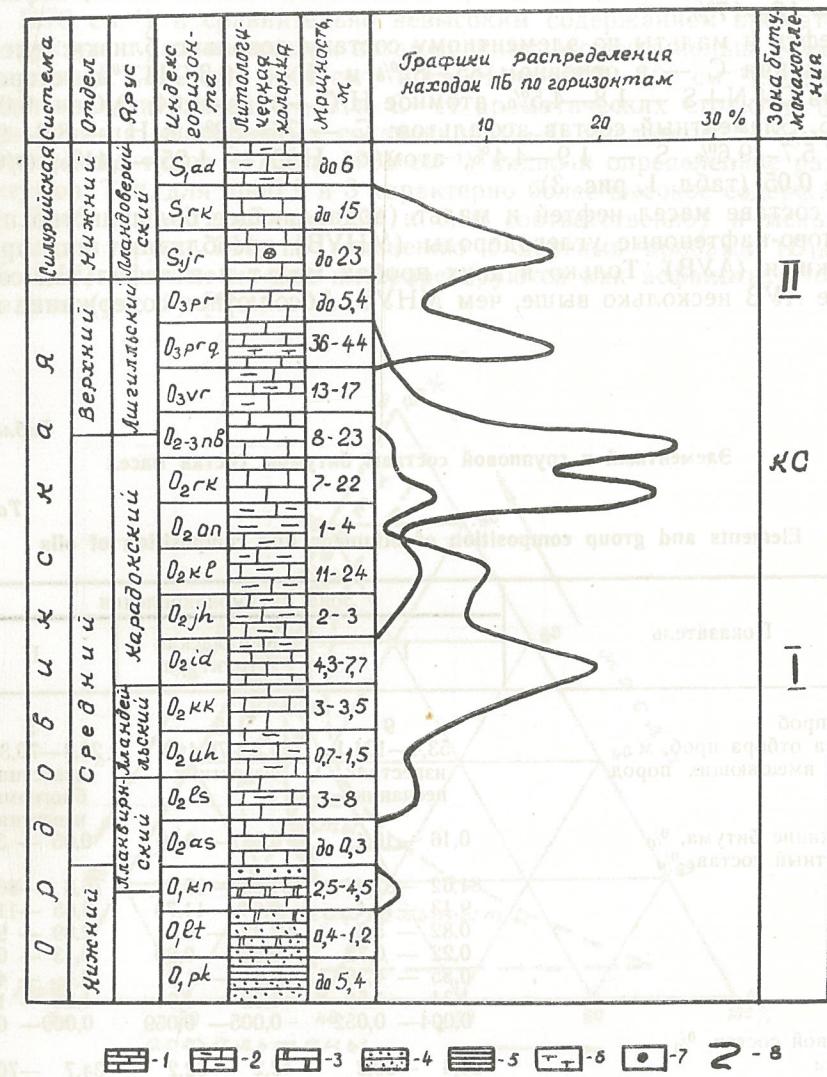


Рис. 1. Битумопроявления в стратиграфическом разрезе нижнего палеозоя о-ва Хийумаа. 1 — известняк, 2 — глинистый известняк, 3 — доломит, 4 — песчаник, 5 — глина, 6 — мергель, 7 — биогермы, 8 — кривые распределения находок природных битумов.

Fig. 1. Bitumen occurrences in the Lower Paleozoic stratigraphical section of Hiiumaa Island. 1 — limestone, 2 — argillaceous limestone, 3 — dolomite, 4 — sandstone, 5 — clay, 6 — marlstone, 7 — bioherms, 8 — curves of the distribution of NB occurrences.

Состав ПБ в пределах обеих зон характеризуется широким вещественным спектром — от смолистых нефей до асфальтов (19 проб, исполнитель Е. В. Гарибьян). Наиболее часто встречаются вязкие битумы (14 проб) представлены мальтами (рис. 2). Содержание масел в последних колеблется в пределах 40—63%, смол — 35—47%, с некоторым преобладанием бензольных (16—40%) над спирто-бензольными (4—24%), асфальтенов и асфальтогеновых кислот — 2—15%. В групповом составе нефей (2 пробы) отмечено более высокое содержание масел (~70%), меньше смол (~26%) и асфальтенов (до 4,5%). В асфальтах (3 пробы) содержание масел — 26—38%, смол — 49—58%, асфальтенов — 10—17%.

Нефти и мальты по элементному составу довольно близки: высокие содержания С — в основном 85—87% и Н — 10,3—11,7%, гетероэлементов O+N+S — 1,8—4,5%, атомное H/C — 1,4—1,64, O/C — 0,005—0,05. Элементный состав асфальтов: С — 76—82% и Н — 8,9—9,6%, О — 5,7—9,6%, S — 1,9—4,4%, атомное H/C — 1,25—1,41%, O/C — более 0,05 (табл. 1, рис. 3).

В составе масел нефей и мальт (подавляющее большинство проб) метаново-наftenовые углеводороды (МНУВ) преобладают над ароматическими (АУВ). Только в двух пробах мальт и в асфальтах содержание АУВ несколько выше, чем МНУВ. Абсолютное содержание АУВ

в битумах разных классов, вне зависимости от расположения пункта битумопоявления, колеблется в небольших пределах (5—25%), в то время как содержание МНУВ в ряду битумов нефть—мальта—асфальт уменьшается от 61 до 9%, а смол и асфальтенов увеличивается от 30 до 74% (рис. 4, табл. 2).

Результаты исследований ПБ методом ИК-спектрометрии (7 проб, прибор UR-20, исполнитель Е. М. Файзуллина), свидетельствуют о том, что спектры поглощения битумов различных классов в целом однотипны, характеризуются обогащенностью соединениями с группами CH, CH<sub>2</sub> (интенсивные полосы поглощения при 2930, 1465, 720 см<sup>-1</sup>) и CH<sub>3</sub> (2960, 1378 см<sup>-1</sup>) и сравнительно невысоким содержанием ароматических структур, с разным числом незамещенных атомов в кольце (слабые полосы связей C—C при 1600 см<sup>-1</sup> и C—H при 900—700 см<sup>-1</sup>). Однако по интенсивности связей C—C и C—H ароматических структур и по степени участия кислородных соединений C—O кислотного и эфирно-алифатического типов (1700 и 1735 см<sup>-1</sup>) видно и определенное различие битумов. Так, для проб 9 и 3 характерно более высокое содержание связей C—C и C—H ( $D_{1700}=0,23$  и 0,26 соответственно) и меньшая доля участия групп CH<sub>2</sub> по сравнению с другими пробами ( $D_{1700}=0,05—0,17$ ). Первые из них интерпретируются как асфальты, вторые как мальты (рис. 5) [6].

Таблица 1  
Элементный и групповой составы битумов, состав масел

Table 1

Elements and group composition of bitumens and composition of oils

Показатель	Зона битумонакопления		
	I	Кярдласская структура	II
Число проб	9	5	5
Глубина отбора проб, м	53,4—101,1	24,5—76,4	22,4—70,3
Состав вмещающих пород	известняк, песчаник	известняк	известняк, биогермный известняк
Содержание битума, %	0,16—10,4	0,08—0,89	0,05—3,23
Элементный состав, %			
С	81,62—87,46	81,56—85,81	76,8—86,13
Н	9,13—11,4	9,64—11,73	8,65—11,57
О	0,82—5,7	3,32—6,51	2,09—9,61
Н	0,22—0,72	0,52—0,69	0,43—0,73
S	0,55—4,36	0,6—1,9	0,4—4,18
H/C	1,34—1,58	1,32—1,64	1,25—1,61
O/C	0,004—0,052	0,005—0,059	0,009—0,09
Групповой состав, %			
Масла	26,4—69,2	42,2—62,2	34,7—70,7
Бензольные смолы	16,0—40,4	20,5—29,1	21,0—32,1
Спирто-бензольные смолы	11,1—22,1	12,6—17,7	3,8—24,6
Асфальтены	0,8—10,6	1,5—12,8	1,4—6,9
Асфальтогенные кислоты	1,0—6,9	0,5—3,5	0,6—8,2
Распределение проб по классам битумов			
Нефти	1	—	1
Мальты	7	5	2
Асфальты	1	—	2
Состав масел, %			
Метаново-наftenовые УВ	36,9—91,48	46,54—77,88	36,6—76,5
Ароматические УВ	8,52—63,1	22,12—53,46	23,5—63,4
Отношение последних	0,6—10,7	0,9—3,2	0,6—3,2

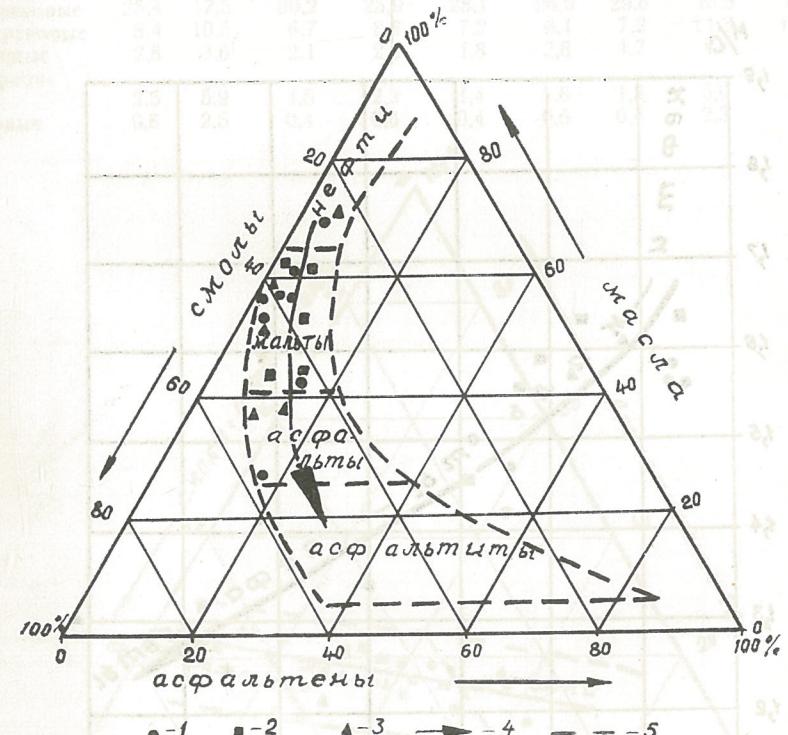


Рис. 2. Тригонограмма группового состава природных битумов. Пробы из: 1 — «Северной» зоны, 2 — района Кярдласской структуры, 3 — «Южной» зоны, 4 — направление увеличения степени преобразованности битумов, 5 — условные границы различных классов битумов (здесь и на рис. 3, 4).

Fig. 2. Composition of the bitumens studied on the classification trigonogram of the group composition of NB. Samples from: 1 — “Northern” zone, 2 — KS region, 3 — “Southern” zone; 4 — direction of the increase in the degree of bitumen transformation, 5 — conventional boundaries of different bitumen classes.

Изучение насыщенных УВ методом ГЖХ (9 проб, исполнитель А. И. Шапиро) показало сходство их группового и индивидуального составов (табл. 2). Так, содержания *n*-алканов (1,02—8,7%) и изопреноидных алканов (0,15—6,6%) низкие, а содержание циклановых УВ высокое (90—100%) при практическом отсутствии тетра- и пентациклических УВ. По большинству образцов не обнаружены и трициклические соединения. Только в одной пробе малт (проба 5), в отличие от других, обнаружено повышенное содержание нормальных и изопреноидных алканов (в сумме 23,8%) и низкое содержание легких УВ (до  $C_{15}$  — 0,18%). В двух пробах асфальтов (3 и 9) полностью отсутствуют нормальные и изопреноидные алканы, насыщенные УВ представленыmono-, би- и трициклическими соединениями.

Кривые распределения *n*-алканов в нефтях и мальтах по молекулярной массе показывают довольно отчетливо выраженный максимум в области  $C_{21}$ — $C_{25}$ . В среднем на их долю приходится около 45% (от 33,8 до 56,4%) от суммы *n*-алканов. Коэффициент нечетности стабильный — 0,93—1,13. Среди изопренанов преобладают УВ с числом углеродных атомов до  $C_{20}$ , причем наибольшие концентрации приходятся на пристан и фитан. Соотношение пристан:фитан варьирует довольно значительно — 0,21—1,48 (табл. 2).

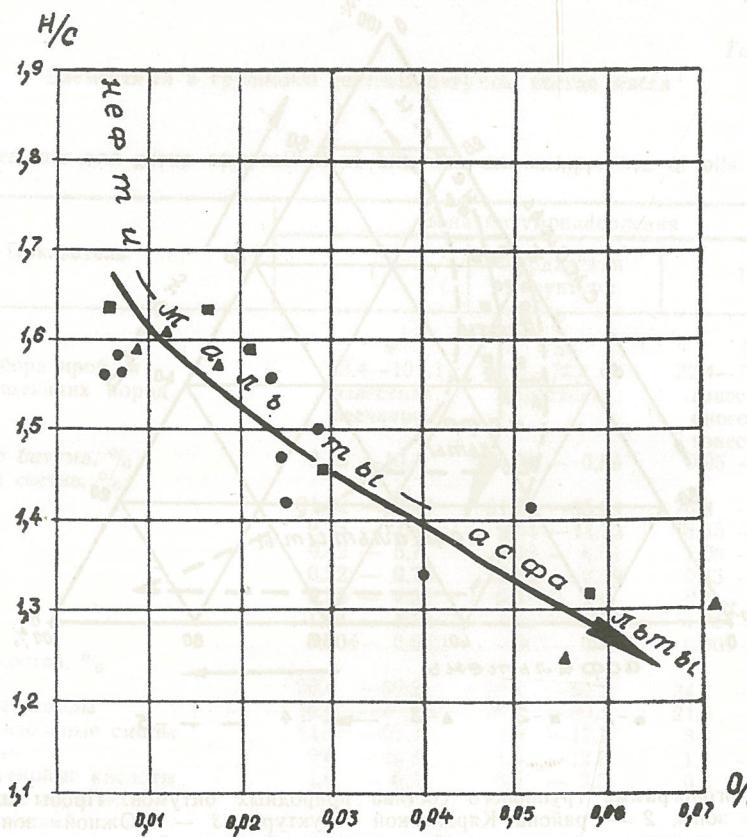


Рис. 3. Диаграмма атомных отношений Н/С—О/С элементного состава природных битумов.

Fig. 3. Composition of the bitumens studied on the diagram of atomic relations H/C—O/C. (Legend see Fig. 2.)

Состав углеводородов  
Composition of hydrocarbons

Таблица 2  
Table 2

	Зона битумонакопления, номер пробы								
	I, 9	I, 8	КС, 6	КС, 18	II, 2	II, 3	II, 4	II, 5	II, 20
Групповой состав насыщенных УВ, %									
<i>n</i> -Алканы	—	1,02	2,06	2,3	8,7	—	1,20	20,23	3,40
Изопренаны	—	0,15	6,62	0,19	0,78	—	1,04	3,64	1,50
Изоалканы	100	98,83	91,32	97,51	90,52	100	97,76	76,13	95,10
и цикланы									
Групповой состав <i>n</i> -алканов, %									
УВ до $C_{15}$	—	7,36	1,04	1,97	1,84	—	2,67	0,18	2,70
УВ $C_{16}$ — $C_{20}$	—	25,03	36,44	25,89	19,68	—	22,88	21,09	35,50
УВ $C_{21}$ — $C_{25}$	—	33,84	37,47	52,68	51,34	—	56,36	47,75	38,90
УВ $C_{26}$ — $C_{30}$	—	32,16	23,51	16,94	24,82	—	14,50	26,92	19,50
УВ $> C_{30}$	—	1,61	1,54	2,52	2,32	—	3,59	4,06	3,40
Коэффициент нечетности	—	0,94	0,98	1,0	1,04	—	1,0	1,13	0,93
Пристан:фитан	—	1,48	1,31	1,10	0,21	—	0,84	0,97	0,65
Состав ароматических УВ, %									
Бензольные	60,1	60,0	58,8	59,9	61,1	60,1	59,6	60,2	60,1
Нафтиловые	25,4	17,5	30,2	25,9	28,1	26,0	29,8	16,8	19,6
Фенантреновые	8,4	10,5	6,7	8,6	7,2	8,1	7,2	11,3	10,5
Хризеновые	2,8	3,6	2,1	2,8	1,8	2,6	1,7	4,4	3,8
Безантраценовые	2,5	5,9	1,8	2,2	1,4	2,6	1,3	5,0	3,8
Пиреновые	0,8	2,5	0,4	0,6	0,4	0,6	0,4	2,3	2,2

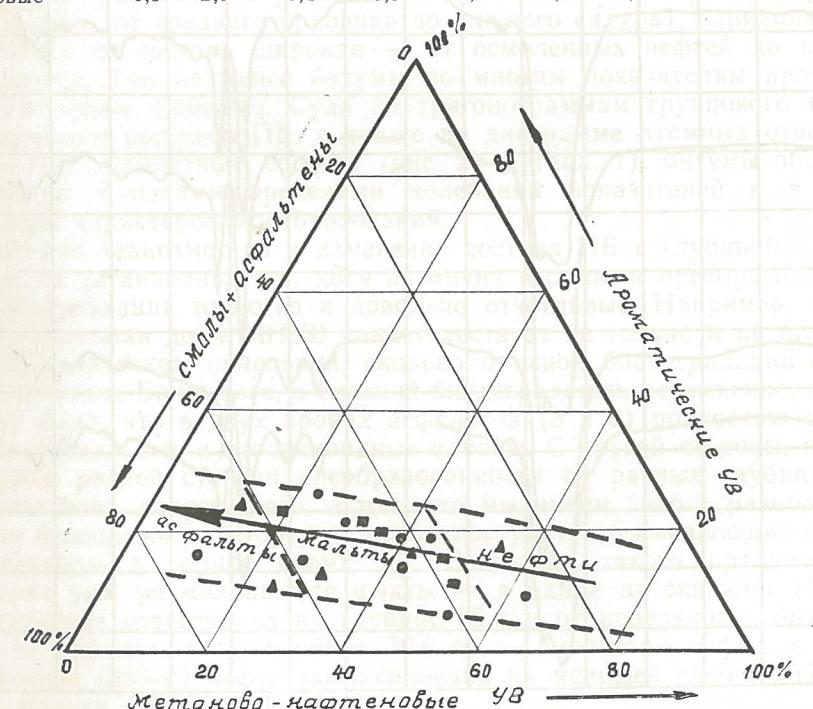


Рис. 4. Тригонограмма состава природных битумов в координатах МНУВ—АУВ—смолы+асфальтены.

Fig. 4. Composition of the bitumens studied on the trigonogram in the coordinates: methane-naphthenic hydrocarbons—aromatic hydrocarbons—tar+asphaltene. (Legend see Fig 2.)

Состав АУВ по данным УФ-спектрометрии (9 проб, прибор «Perkin-Elmer 402», исполнитель И. Л. Соловьева) характеризуется высоким и близким содержанием бензольных УВ (58,8—61,1%), а доля нафталиновых составляет 16,8—30,2%, что заметно выше по сравнению с фенантреновыми аренами (6,7—11,3%) и другими полициклическими АУВ (ПАУВ). Соотношение нафталиновых и фенантреновых аренов варьирует в большинстве проб от 3,0 до 4,5, а нафталиновых и ПАУВ — от 4,1 до 8,8. Выделяются 3 пробы (5, 8, 20) с пониженным содержанием нафталиновых и повышенным содержанием ПАУВ и, как результат, сравнительно низким отношением нафталин : фенантрен (1,5—1,8) и нафталин : ПАУВ (1,4—2,0). В целом для всех проб характерно нормальное распределение аренов: нафталиновые > фенантреновые >> ПАУВ.

Изучение ПАУВ методом тонкоструктурной люминесцентной спектрометрии (9 проб, прибор «Элюмин-2М», исполнитель Н. А. Шейнерман) показало, что незамещенные ПАУВ отсутствуют, однако во всех пробах фиксируются в небольших количествах тетрафеновые УВ (вероятнее всего, метил- и диметилтетрафены), а также азотсодержащие соединения — N-алкилакрилон. Спектры этих соединений прослеживаются на фоне широкой полосы, характерной для соединений смолистого типа.

Специальное изучение смол и асфальтенов ПБ о-ва Хийумаа методом ИК-спектрометрии (8 проб, прибор UR-20, исполнитель Т. Г. Тарасова)

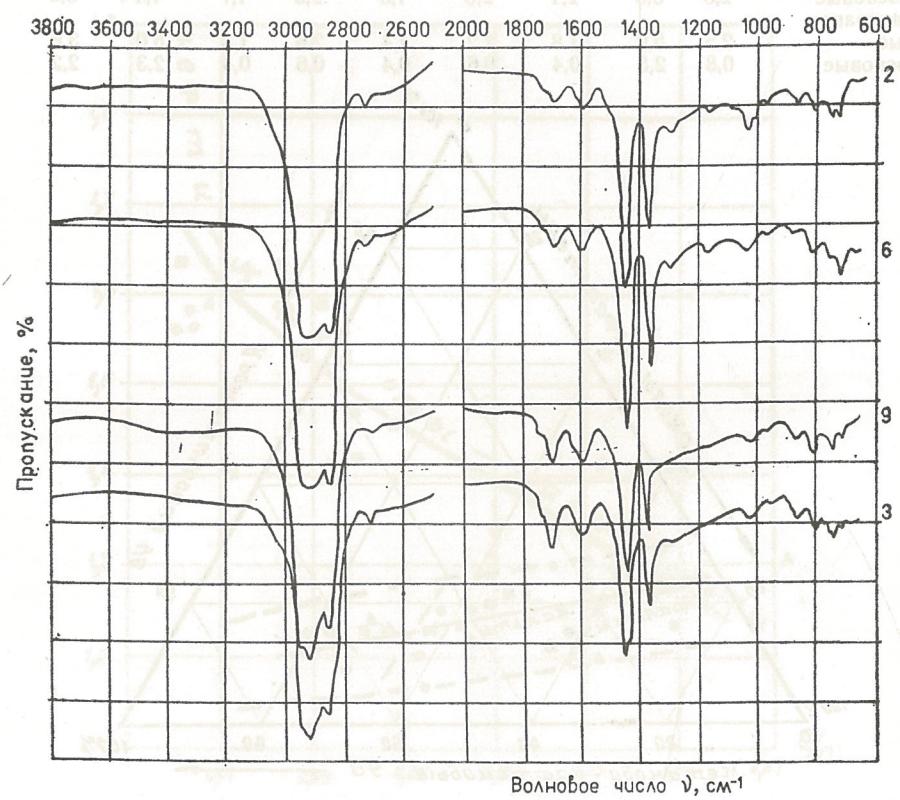


Рис. 5. Характерные ИК-спектры поглощения природных битумов классов малт (2, 6) и асфальтов (3, 9).

Fig. 5. Characteristic infrared absorption spectra of NB of malths (2, 6) and asphalts (3, 9).

показали следующее. Для бензольных смол характерна высокая интенсивность полос поглощения  $\text{CH}_3$ -групп ( $1380 \text{ cm}^{-1}$ ), ароматических структур  $\text{C}-\text{C}$  ( $1600 \text{ cm}^{-1}$ ) и  $\text{C}-\text{H}$ -связей различных типов замещения ( $700—900 \text{ cm}^{-1}$ ). Интенсивность длинных парафиновых цепей  $(\text{CH}_2)_n$  не столь высока. В спирто-бензольных смолах интенсивность  $\text{C}-\text{H}$ -связей и групп  $(\text{CH}_2)_n$  заметно ниже по сравнению с имевшей место в бензольных смолах. Однако наблюдается значительное увеличение кислородсодержащих соединений разных типов, а именно: альдегидов, кетонов (связи  $\text{C}-\text{O}$  при  $1700 \text{ cm}^{-1}$ ), сложных алифатических эфиров ( $\text{C}-\text{O}$  при  $1740 \text{ cm}^{-1}$  и  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  при  $1170 \text{ cm}^{-1}$ ), а также кислот ( $3530 \text{ cm}^{-1}$ ). Последние, однако, зафиксированы не во всех пробах, как и ароматические амины (типа индола, карbazола) и фенол, а если и зафиксированы, то в основном в следовых количествах ( $3605—3610 \text{ cm}^{-1}$ ).

В асфальтенах наблюдается усиление по сравнению со смолами роли групп  $\text{CH}_3$  ( $1380 \text{ cm}^{-1}$ ), ароматических структур ( $1600 \text{ cm}^{-1}$ ), а также отсутствие таких классов соединений, как кислоты, спирты, ароматические амины. Для асфальтогеновых кислот характерна ведущая роль ароматических структур и групп  $\text{CH}_3$ . По сравнению с асфальтами наблюдается увеличение содержания карбонилсодержащих структур типа альдегидов, кетонов, сложных алифатических эфиров ( $1740, 1700 \text{ cm}^{-1}$ ).

### Обсуждение результатов

Анализ результатов геохимического изучения ПБ показывает следующее. Несмотря на то, что на исследованной площади ПБ зафиксированы в сравнительно узком стратиграфическом интервале карбонатной фации (от среднего ордовика до нижнего силура), вариация вещественного их состава широкая — от осмоленных нефтей до твердых асфальтов. Тем не менее битумы по многим показателям проявляют геохимическое единство. Судя по тригонограммам группового и углеводородного составов ПБ, а также по диаграмме атомных отношений  $\text{H/C}-\text{O/C}$  элементного состава (рис. 2—4, табл. 1), битумы обеих зон обладают близкими пределами колебаний показателей и в целом сходным характером преобразований.

Четких зависимостей в изменении состава ПБ с глубиной их залегания не устанавливается, хотя различия в степени преобразованности и биодеградации имеются и довольно отчетливые. Например, существенно меньшая доля МНУВ свидетельствует не только и не столько о чисто химическом окислении, сколько о явной биодеградации отдельных битумов. Более того, о сильной биодеградации, несомненно, говорит и тот факт, что в двух пробах асфальтов (3 и 9) полностью отсутствуют нормальные и изопренOIDНЫЕ алканы. С другой стороны, наличие битумов разной степени преобразованности на разных глубинах свидетельствует, скорее всего, о том, что мы имеем дело с разновозрастными флюидами, т. е. битумы могли поступать во вмещающие породы-коллекторы в разное время [1]. В пользу такого предположения говорят уже упоминавшиеся факты — в одной из скважин (К-39) в биогермных известняках на глубине 22,4 м от поверхности был обнаружен асфальт, а на глубине 30,6 м — смолистая нефть, в другой скважине (353-Ф) нефть зафиксирована на меньшей глубине (75,2 м), чем мальта (101,1 м) [3].

Известно, что нефти Балтийской синеклизы — метановые со сравнительно невысоким содержанием аренов, отношение МНУВ : АУВ — 4,7—16,6, и достаточно смолистые [7]. Близкий состав имеют и менее измененные разности ПБ о-ва Хийумаа (МНУВ : АУВ — 3,2—10,7) (табл. 1).

Коэффициент нечетности *n*-алканов для всех анализируемых проб ПБ близок к единице (0,93—1,13), что считается характерным для нефтяных *n*-алканов и практически совпадает с данными по нефтям Балтийской синеклизы — 0,99—1,09 [8, 9]. Это обстоятельство позволило в свое время [1] высказать предположение о возможном подтоке рассматриваемых битумов из погруженной юго-западной части Балтийской синеклизы. Но труднообъяснимым в этом варианте остается вопрос, почему битумонасыщенность на о-ве Хийумаа связана только с карбонатными отложениями среднего-верхнего ордовика и нижнего силура, в то время как в кембрийских и нижнеордовикских песчаных породах ПБ не зафиксированы.

Вместе с тем весьма заманчивой представляется и та идея, что источником битумопоявлений на острове могли быть сами вмещающие их ордовикско-силурейские породы, обогащенные водорослевым органическим веществом. Такое объяснение вполне допустимо хотя бы потому, что весь геохимический спектр рассмотренных битумов говорит об их незрелости. К тому же известно [10], что тяжелые смолистые нефти, мальты и асфальты, обогащенные гетероатомными соединениями с высокой концентрацией цикланов, могут образовываться также за счет ранней генерации УВ (мягкий термолиз) незрелыми нефтепаринскими породами при относительно небольших глубинах погружения толща — 600—2000 м. В этом случае существенную роль может играть временной фактор. Конечно, для строгого доказательства подобной гипотезы нужны данные о биомаркерах, которыми авторы пока не располагают.

Идею об образовании ПБ в результате битумогенеза, стимулированного энергией взрыва в районе КС, опровергают имеющиеся геохимические данные, показывающие, что битумы не подвергались заметным температурным воздействиям [1].

Таким образом, вопрос о природе ПБ о-ва Хийумаа продолжает оставаться открытым. Можно лишь предполагать, что УВ флюиды поступали со стороны акватории Балтийского моря, поскольку в западном направлении возрастает интенсивность битумонасыщения пород и в разрезе появляются менее преобразованные жидкие разности битумов [3].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Каттай В. А., Клубов Б. А., Кала Э. А., Сууроя К. А. О битумопоявлении на острове Хийумаа. — Горючие сланцы, 1990, 7, 1, 10—18.
2. Kattai, V. Naftabituumenite levikust Eestis. — В кн.: Eesti geoloogiline ehitus ja maavarad. Sümpoosiumi materjalid. Tallinn, 1991, 75—76.
3. Каттай В., Клубов Б., Баегасарян Л., Сууроя К. Новые данные о битумонасности нижнепалеозойских отложений о-ва Хийумаа. — Изв. АН Эстонии. Геол., 1992, 41, 2, 73—80.
4. Руководство по анализу битумов и рассеянного органического вещества горных пород. Ленинград, Недра, 1966.
5. Руководство по анализу нефтей. Ленинград, Недра, 1966.
6. Файзулина Е. М. Природные битумы разных генетических классов по данным ИК-спектрометрии. — Литология и полезные ископаемые, 1983, 2, 57—63.
7. Губницкий В. М., Сакалаускас К. А., Богомолов А. И., Панина К. И., Андреева Л. Г. Геохимическая характеристика нефтей Прибалтики. — В кн.: Вопросы нефтеносности Прибалтики. Вильнюс, Минтис, 1973, 99—111.
8. Словарь по геологии нефти и газа. Ленинград, Недра, 1988.
9. Здановичют О. К., Сакалаускас К. А., Кадунене Е. Ф. О генетических связях нефти и органического вещества палеозойских отложений Балтийской синеклизы. — В кн.: Аспекты генетических связей нефтей и органического вещества пород. Москва, Наука, 1986, 117—120.
10. Баженова О. К. Образование нефти на небольших глубинах. — Геол. нефти и газа, 1990, 7, 2—7.

Представил В. Пуура

Поступила в редакцию  
14/II 1992

Vello KATTAI, Boris KLUBOV

#### HIIUMAA LOODUSLIKE BITUUMENITE GEOKEEMILISED ISEARASUSED

On eristatud kaks looduslike bituumenite ilmingute levikutsooni, kus bituumenid on seotud karbonaatkivimite kompleksidega. Keemilis-bituminoloogiliste analüüsides tulemused näitavad eri tsoonide bituumenite geokeemilist sarnasust. Tegemist on looduslike naftabituumenite hüpergeense muutuste tavalise reaga: kõrgendatud törvasisalusega naftad — maltad — asfaldid.

Vello KATTAI and Boris KLUBOV

#### GEOCHEMICAL COMPOSITION OF NATURAL BITUMENS OF HIIUMAA ISLAND, ESTONIA

Geological field studies carried out in recent years on Hiiumaa Island have revealed several occurrences of natural bitumens (NB). Two major zones (I, II) of the greatest bitumen accumulation have been distinguished (Fig. 1). High accumulation of NB has been recorded in the region of the Kärdla impact structure (KS). Chemical investigation of bitumen was performed at the All-Union Scientific Research Institute of Geological Prospecting of Oil in St. Petersburg. Considering the vertical and areal distribution of NB (Figs. 2—4), comparative analysis of the composition of bitumens was carried out separately for zones I and II and the KS region (Tables 1 and 2).

Although NB have been found in a relatively short stratigraphical interval of Middle Ordovician and Lower Silurian carbonate rocks, their organic composition is highly variable ranging from tarry oil to asphalt. Maltha occurs the most frequently, asphalt and oils are rarer. Geochemical characteristics of bitumens of different zones are similar in several aspects, varying in almost the same limits and generally changing in an analogous way. In most NB samples methane-naphthenic hydrocarbons dominate over aromatic ones in the composition of oils. The content of the aromatic hydrocarbons varies within 5—25%, whereas that of methane-naphthenic hydrocarbons is 9—61%, the amount of tar and asphaltene, however, is 30—74% (Fig. 4, Table 2). Infrared absorption spectra of different bitumens are generally monotypical, although also some differences are observed (Fig. 5). The group and individual compositions of saturated hydrocarbons are quite similar. Characteristic are a low content of normal (1.0—9.7%) and isoprenoid (0.05—6.6%) alkanes, and a high content of cyclaneous hydrocarbons (Table 2). Aromatic hydrocarbons are characterized by a similar and high content of benzol hydrocarbons (58.8—61.1%). The amount of naphthalene hydrocarbons (16.8—30.2%) is somewhat higher than that of phenanthrene (6.7—11.3%) and other polycyclic hydrocarbons.

Rather conspicuous differences occur also in the degree of transformation and biodegradation of bitumens. This is evidenced, for example, by the decrease in the share of methane-naphthenic hydrocarbons and practical absence of normal and isoprenoid alkanes in a number of samples.

There are different views as to the origin of NB. Presumably the flow of bitumens took place from the inclined oil-bearing southwestern part of the Baltic syneclyse. The possible inflow of hydrocarbon fluids from the direction of the water area is also proved by the westward increase in the intensity of bitumen saturation and by the appearance of less transformed liquid bitumen varieties, in the section to some extent also by geochemical similarity of oils and NB.

As a source of NB also Ordovician-Silurian host rocks containing algal organic matter may have served. In these rocks heavy oils, malthas, could have formed at relatively small immersion depths due to early generation of hydrocarbons.

The idea of possible explosive origin of NB is refuted by geochemical data showing that bitumens have not been noticeably affected by high temperatures. Thus, the problem of the origin of bitumens of Hiiumaa Island remains open to debate.