

УДК 622.765.061

**ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ
ЭКСТРАКТОВ БОРЩЕВИКА И ЕГО ВЛИЯНИЕ
НА ФЛОТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ СУЛЬФИДОВ**

Т. А. Иванова, Т. Н. Матвеева, В. А. Чантурия, Е. Н. Иванова

*Институт проблем комплексного освоения недр РАН, E-mail: tivanova06@mail.ru,
Крюковский тупик, 4, 111020, г. Москва, Россия*

Разработан способ получения и исследован состав флотационного реагента БО — экстракта измельченных листьев и стеблей борщевика Сосновского (*Heracleum sosnowskyi*). С помощью качественных реакций, тонкослойной хроматографии (ТСХ), УФ-спектрофотометрии и флотационных экспериментов установлено, что в водные и органические экстракты переходят разные по своим химическим и технологическим свойствам вещества. Приведены результаты лабораторных исследований водных, спиртовых и водно-спиртовых экстрактов БО в качестве реагента-модификатора при флотации халькопирита и пирита. Установлены селективные свойства водных и водно-спиртовых экстрактов БО. Наибольшей депрессирующей активностью по отношению к пириту обладает водный экстракт БО, полученный при $\text{pH}=3$ с нагреванием и обработкой в ультразвуковой ванне. Органические экстракты, содержащие преимущественно фурукумарины, эфирные масла и смолы, не оказывают существенного влияния на флотоактивность пирита.

Селекция сульфидов, флотация, золотосодержащие сульфидные минералы халькопирит, пирит, извлечение, растительные модификаторы, экстракция, борщевик

Расширение сырьевой базы производства эффективных и экологически безопасных флотационных реагентов может быть достигнуто за счет получения новых реагентов из доступного растительного сырья. За рубежом и в России исследовались растительные экстракты и показана эффективность их применения при флотации руд [1, 2]. В настоящее время на отечественных обогатительных фабриках использование растительных экстрактов не выявлено. За рубежом при флотации некоторых видов сульфидных и малосульфидных руд для депрессии окисленных минералов пустой породы используются экстракты дубильных веществ и растворимые гуминовые вещества [3].

Получение коллективных экстрактов растений без выделения отдельных компонентов — достаточно простой процесс, который не требует сложного оборудования и может быть легко налажен на обогатительной фабрике. По этой причине интересно исследование растительных

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках федеральной целевой программы “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы” (проект RFMEFI60414X0043).

экстрактов, обладающих поверхностной активностью, в качестве новых флотационных реагентов, как один из путей снижения стоимости и экологических последствий флотационного обогащения.

Несмотря на широкую распространенность богатого зеленой массой сорняка *борщевика Сосновского* в различных районах нашей страны и наличие в нем множества веществ, обладающих полезными свойствами, переработка этого растения не ведется [4–7]. Выбор растительного сырья для исследований обусловлен наличием в составе экстрактов борщевика (БО) циклических соединений с гидрофильными заместителями и заместителями, обладающими комплексообразующей активностью по отношению к переходным металлам.

По данным многих авторов, химический состав зеленой массы борщевика богат и разнообразен. Он содержит 20–25 % углеводов, около 10 % сахаров, до 16 % белков, до 14 % каротина, 17 аминокислот, дубильные вещества, эфирные масла, глютамин, витамины С и Р, фолиевую кислоту, полисахариды, вещества кумаринового ряда, макро- и микроэлементы [4, 8, 9]. В зависимости от избранного экстрагента в экстракты БО переходят те или иные группы соединений, содержащиеся в данном растительном сырье.

Цель настоящей работы — выбор условий получения экстракта *борщевика Сосновского*, обладающего свойствами селективного модификатора при флотации золотосодержащих сульфидных минералов.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Сырье. Листья и стебли борщевика Сосновского собраны в Тверской области. Сырье измельчали до крупности – 3 мм и высушивали до постоянного веса.

Общие экспериментальные условия. При получении экстрактов проводилась двукратная экстракция пробы сырья при соотношении сырья и экстрагента ($T_c : Ж_c$) = 1 : (15–30). Измельченное сырье помещали в коническую плоскодонную колбу со шлифом вместимостью 100 мл, прибавляли экстрагент. В качестве экстрагентов использовали воду (рН 7, рН 4), сочетание воды с этанолом (ГОСТ 5962-51) или один органический растворитель (этанол, хлороформ). Колбу помещали в ультразвуковую ванну (“Сапфир” 5,7 ТТЦ (РМД), рабочая частота 35 кГц), постепенно нагревая воду 60°С. Длительность УЗВ обработки 15 мин, суммарное время экстракции (при температуре 50–60°С) составляло 60–120 мин. После охлаждения суспензию фильтровали под вакуумом с помощью воронки Бюхнера с бумажным фильтром, промывали водой и переливали в мерную колбу (фильтрат I). Извлечение из влажного сырья повторяли в тех же условиях еще раз, фильтрат II добавляли в мерную колбу к фильтрату I и доводили водой объем объединенного фильтрата ($Ж_\phi$) до метки, приводя концентрацию к постоянному соотношению в реагенте $T_c : Ж_\phi = 1 : 50$.

Для идентификации экстрагируемых веществ в полученных экстрактах применяли тонкослойную хроматографию (ТСХ) в сочетании с флюоресцентным анализом и УФ-спектрофотометрией [10]. ТСХ выполняли на хроматографических пластинках Sorbofil (50×75 мм). Исследуемые растворы и реагенты-свидетели в летучем растворителе наносили капилляром на линию старта пластинки. После высушивания пластинку ставили в стакан со специально подобранной элюирующей смесью растворителей, так называемой подвижной фазой (ПФ). По мере продвижения растворителей от линии старта до финиша вещества разделялись на пластинке. Пластинку высушивали и проявляли с помощью УФ-облучателя (Лампы Вуда ОЛДД-01) либо с помощью специальных детектирующих проявителей — железоаммонийных квасцов и иода I_2 . Компоненты экстрактов идентифицировали по окраске пятен и расстоянию от пятна до линии старта на пластинке. Оптическую плотность полученных экстрактов анализировали на

спектрофотометре UV-1700 Shimadzu в кювете толщиной 10 мм. Флотационные опыты проводили на мономинеральных порошках пирита и халькопирита Березовского и Николаевского месторождений крупностью $(-0.1 + 0.063)$ мм и $(-0.08 + 0.063)$ мм соответственно во флотомашине с объемом камеры 20 мл. В опытах использовали собиратели ксантогенат (БКс) и Hostafлот X23 фирмы “Клариант”, модификаторы — полученные экстракты БО и вспениватель МИБК.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На основании опыта выделения растительных экстрактов в фармацевтике, пищевой промышленности и при переработке древесины [10–12] получены в разных условиях и исследованы водные, спиртовые, водно-спиртовые экстракты борщевика (всего 12 образцов). Водные экстракты окрашены в желто-коричневый цвет и обладают коллоидными свойствами. Экстракты, полученные в органических растворителях, имеют изумрудную или зеленую окраску. Установлено, что УФ-спектры спиртового, водного и водно-спиртового извлечений различаются. Водный экстракт имеет максимумы при 324, 253 и 205 нм. Спиртовый экстракт характеризуется шестью четкими максимумами поглощения — при 670, 459, 414, 320, 246 и 202 нм (рис. 1). По всей видимости, в водный и органический экстракты из борщевика экстрагировались вещества, обладающие неодинаковыми физико-химическими и флотационными свойствами. Идентифицировать все содержащиеся в экстрактах вещества по полученным спектрам сложно из-за возможных наложений максимумов в сложной многокомпонентной системе.

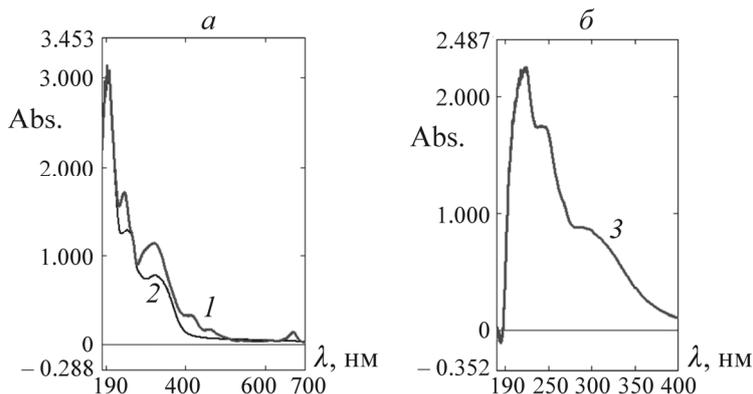


Рис. 1. УФ-спектры экстрактов зеленой массы борщевика в воде: 1а — экстрагент этанол (λ_{\max} 670, 459, 414, 320, 246 и 202 нм); 2а — экстрагент вода (λ_{\max} 324, 253 и 205 нм); 3б — экстрагент “вода – этанол” в соотношении 3 : 1 (λ_{\max} 288, 246, 240, 224 и 217 нм)

В водных экстрактах борщевика, исследованных в работе [13], содержится около 40 % белка и более 50 % растворимых пектиновых полисахаридов, которые могут соэкстрагироваться в виде пектин-белковых комплексов. Пектиновые полисахариды — наиболее интересные с точки зрения функциональной активности компоненты, так как кроме гидроксильных групп они содержат карбоксильные группы, водород в которых способен замещаться на катионы поливалентных металлов: Pb^{2+} , Hg^{2+} , Cr^{3+} , Cr^{4+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} и Zn^{2+} и Fe^{3+} . Растительные белки — высокомолекулярные вещества, которые состоят из аминокислот, соединенных между собой пептидной связью и содержащих активные ($-COOH$) и ($-NH_2$) группы. В работе [14] среди веществ, переходящих в процессе экстракции из борщевика в горячую воду помимо белков, моно- и полисахаридов, упоминаются также алкалоиды, витамин С, циклические спирты, растворимые соли минеральных элементов и дубильные вещества, которые легко вступают в реакцию с ионами железа и проявляют депрессирующую активность по отношению к некоторым сульфидным минералам [3, 15, 16].

Наличие пектиновых полисахаридов в полученном водном экстракте подтверждено осаждением их из подкисленного раствора двукратным объемом 80 % спирта, а наличие белков — с помощью биуретовой реакции с CuSO_4 в щелочной среде [17]. Присутствие дубильных веществ оценивали спектрофотометрически и с помощью ТСХ (рис. 1а, 2). В УФ-спектре водного экстракта максимум при 275 нм не обнаружен, что может свидетельствовать о низком содержании или полном отсутствии в экстракте хорошо растворимых в воде дубильных веществ [18].

В органические экстрагенты из сырья БО могут переходить фурукумарины, каротин, эфирные масла, смолы, а также алкалоиды [14]. При экстрагировании этанолом получают вытяжки, свободные от биополимеров (белков и пектинов) [10]. В спектре спиртового экстракта (рис. 1а) обнаружен четкий максимум при 246 нм, принадлежащий, очевидно, псоралену — соединению класса фуракумаринов, и максимум при 459 нм, характерный для каротина [8]. В спектрах водно-этанольных экстрактов наблюдается наложение максимумов веществ, экстрагируемых в водный и органический экстрагенты (рис. 1б).

Данные тонкослойной хроматографии (ТСХ) подтвердили многокомпонентность как водного, так и спиртового экстрактов, поскольку при хроматографировании экстрактов в разных элюирующих смесях на пластинках для ТСХ были обнаружены несколько пятен (рис. 2, 3). У разделенных на пластинке водорастворимых компонентов наблюдалось зелено-желтое свечение при облучении УФ-светом, характерное для пектиновых веществ.

Для идентификации дубильных веществ на ТСХ пластинке в качестве реагента-свидетеля использовался таннин. Водный экстракт BO_{12} и спиртовый BO_{10} , а также раствор танина наносили на хроматографическую пластинку. Хроматограммы после элюирования в системе растворителей “н-бутанол–уксусная кислота–вода” в соотношении 5 : 1.5 : 3.5 проявляли в 1 % растворе железоммонийных квасцов [17]. Пятно на хроматограмме, отвечающее танину-свидетелю окрасилось при этом в черно-фиолетовый цвет. На хроматограмме водного экстракта обнаружено светло-серое пятно, соответствующее танину. Это может свидетельствовать о присутствии в экстракте следов дубильных веществ. Кроме того, в данной системе растворителей у спиртового экстракта BO_{10} в УФ-свете проявилось красное флуоресцирующее пятно, отвечающее фурукумарину (рис. 2) [8].

По данным, приведенным в работах [8, 10], в борщевике Сосновского встречается несколько природных кислородсодержащих гетероциклических соединений класса фурукумаринов. Причем в 1 кг сухого борщевика содержится до 8 г кумаринов. Флотационные свойства фурукумаринов ранее не исследовались.

Методом ТСХ определено, в каком из полученных экстрактов содержатся фурукумарины. Капли водного и органических (спиртового и хлороформного) экстрактов наносили на старт хроматографической пластинки, элюировали ее в системе “этанол–гексан–хлороформ–ацетон” в соотношении 2 : 2 : 4 : 2. Характерное ярко-красное окрашивание двух пятен, появившееся в УФ-свете на пластинке, свидетельствовало о присутствии по крайней мере двух фурукумаринов в органических экстрактах [8]. В водных экстрактах фурукумарины не обнаружены, что объясняется их плохой растворимостью в воде. Алкалоиды растворимы как в органике, так и в подкисленной воде, поэтому они могут переходить как в водные, так и в органические экстракты [10]. Одно из пятен на хроматограммах подкисленного водного и спиртового экстрактов при проявлении в парах I_2 приобрело бурую окраску, что может свидетельствовать о присутствии алкалоида (рис. 3).

Таким образом, с помощью качественных реакций, УФ- и ТСХ-анализов установлено, что в водный экстракт перешли несколько веществ, среди которых, по всей видимости, преобладают пектиновые вещества и белки, а в подкисленный водный экстракт еще и алкалоиды. В органических извлечениях присутствуют преимущественно фурукумарины, каротин и алкалоиды, а белки и полисахариды отсутствуют. Полученные экспериментальные данные не противоречат данным, полученным в [4, 8, 10, 14].

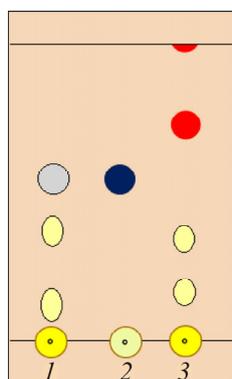


Рис. 2. Обнаружение танина в экстрактах на пластинке для ТСХ: 1 — водный экстракт БО₁₂; 2 — раствор танина-свидетеля; 3 — этанольный экстракт БО₁₀ (окраска пятен в УФ-свете и с помощью железоммонийных квасцов)

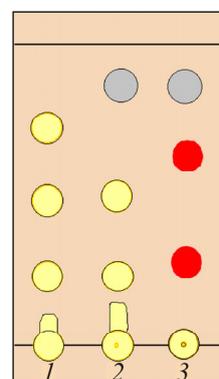


Рис. 3. Обнаружение фурукумаринов (красные пятна) и алкалоидов (серые пятна) в экстрактах БО: 1 — водный экстракт (рН 7) БО₁₂; 2 — водный экстракт (рН 4) БО₃; 3 — этанольный экстракт БО₁₀ (окраска пятен в УФ-свете и в парах I₂)

РЕЗУЛЬТАТЫ ФЛОТАЦИОННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ЭКСТРАКТОВ БОРЩЕВИКА

Флотационные исследования проводились на образцах пирита и халькопирита месторождения Березовское. Выполненные ранее эксперименты показали, что ксантогенат и реагент Hostafлот X23 достаточно активно флотируют данный тип пирита. В качестве депрессора пирита исследованы пять образцов экстракта БО, полученных с разными экстрагентами и отличающихся по своему составу. В экстрактах БО₁₀, БО₆, БО₁, БО₁₂ и БО₃ соотношение воды и этанола составляло 0 : 1; 1.5 : 1; 3 : 1; 1 : 0 (рН 7) и 1 : 0 (рН 4) соответственно. Органический экстракт БО₁₀, в котором преобладают кумарины, практически не повлиял на флотируемость минералов в присутствии собирателя в исследуемом интервале концентраций (рис. 4а). Водно-спиртовые экстракты способны в присутствии собирателей снижать флотируемость как пирита, так и халькопирита (рис. 4б). При повышении концентрации водно-спиртовых экстрактов БО₁ и БО₆ в пульпе депрессия как пирита, так и халькопирита усиливалась. Однако для халькопирита обнаружена область концентраций реагента, в которой экстракты оказывают слабое воздействие на флотируемость (рис. 4б). Экстракт БО₁, полученный при соотношении воды и этанола 3 : 1, обладает большей селективностью при флотации халькопирита и пирита, чем БО₆, полученный с меньшим содержанием воды — при соотношении воды и этанола 1.5 : 1. Таким образом, проведенные испытания выявили существенные различия во флотационных свойствах используемых экстрактов.

Флотационные свойства водного и водно-спиртового экстрактов исследовались также на образцах пирита Николаевского месторождения. Выход минерала в присутствии одного ксантогената составил 68 %. При концентрации растительного экстракта, оптимальной для разделения Березовского пирита и халькопирита, установлено снижение извлечения пирита Никола-

евского месторождения за счет введения экстракта $\Delta \varepsilon \text{FeS}_2 = \varepsilon \text{FeS}_2_{\text{БКс}} - \varepsilon \text{FeS}_2_{(\text{БКс} + \text{БО})}$. Как следует из диаграммы (рис. 5), водные экстракты БО₁₂ и БО₃ депрессируют пирит активнее, чем водно-спиртовый экстракт БО₁. Наиболее заметно снижение извлечения пирита при использовании экстракта БО₃, полученного в подкисленной воде и введенного после собирателя. Возможной причиной усиления депрессии в этом случае служит присутствие в экстракте алкалоидов (см. рис. 3). Показано, что введение экстракта БО₁₂ перед собирателем существенно снижает эффективность его действия по отношению к пириту по сравнению с обратным порядком введения реагентов (рис. 5).

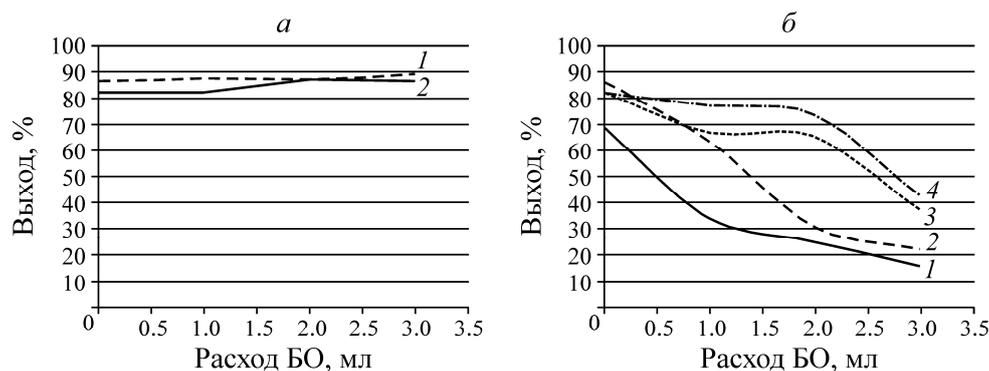


Рис. 4. Флотация FeS_2 и CuFeS_2 Березовского месторождения в присутствии: *a* — спиртового экстракта БО₁₀ и Hostafлот X23 (1 — пирит; 2 — халькопирит); *б* — водно-спиртовых экстрактов БО₁ и БО₆ и Hostafлот X23 (1 — пирит БО₁; 2 — пирит БО₆; 3 — халькопирит БО₆; 4 — халькопирит БО₁)

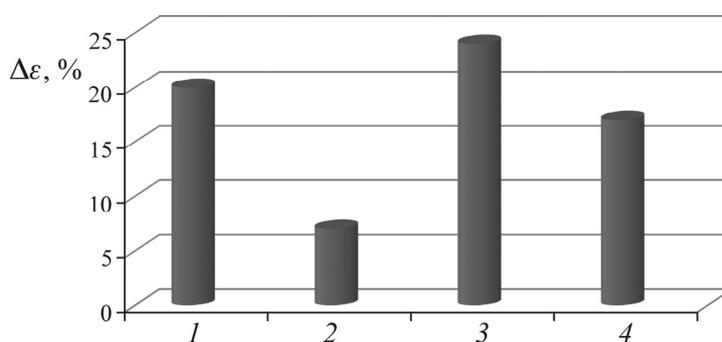


Рис. 5. Разница в извлечении пирита $\Delta \varepsilon \text{FeS}_2 = \varepsilon \text{FeS}_2_{\text{БКс}} - \varepsilon \text{FeS}_2_{(\text{БКс} + \text{БО})}$ при флотации: 1 — с водным экстрактом БО₁₂, подача после собирателя; 2 — водного экстракта БО₁₂, подача перед собирателем; 3 — подкисленного водного экстракта БО₃; 4 — водно-спиртового экстракта БО₁

ВЫВОДЫ

Получены и исследованы водные, спиртовые и водно-спиртовые экстракты борщевика Соновского. Спектрофотометрическим методом и методом тонкослойной хроматографии показано, что при использовании в качестве экстрагента воды, спирта или их сочетаний получают многокомпонентные экстракты, различающиеся составом и физико-химическими свойствами.

Флотационные испытания выявили существенные различия во флотационных свойствах водных и органических экстрактов. В условиях мономинеральной флотации подача органических экстрактов БО, в которых преобладают фурукумарины, не повлияла на флотуемость пирита и халькопирита, в то время как введение водных и водно-спиртовых экстрактов БО, содержащих преимущественно белки и полисахариды, привело к снижению флотуемости пирита в присутствии собирателя при сохранении высокой флотационной активности халькопирита.

Основываясь на результатах проведенных исследований и исходя из анализа литературных данных, водные и водно-спиртовые экстракты борщевика, включающие преимущественно пектиновые полисахариды, растительные белки, а также алкалоиды и дубильные вещества, обладают депрессирующей активностью и могут рассматриваться в качестве флотационных модификаторов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шубов Л. Я., Иванков С. И., Щеглова Н. К. Флотационные реагенты в процессах обогащения минерального сырья: справочник. — М.: Недра, 1990.
2. Матвеева Т. Н., Иванова Т. А., Громова Н. К. Сорбционные и флотационные свойства реагентов растительного происхождения при селективной флотации сульфидных минералов, содержащих благородные металлы // Цв. металлы. — 2012. — № 12.
3. Robertson C., Bradshaw D., Harris P. Decoupling the effects of depression and dispersion in the batch flotation of a platinum bearing ore, Proc. XXII IMPC, 29 Sept–3 Oct 2003, Cape Town, South Africa.
4. Мусихин П. В., Сигаев А. И. Исследование физических свойств и химического состава борщевика Сосновского и получение из него волокнистого полуфабриката // Современные наукоемкие технологии. Техн. науки. — 2006. — № 3.
5. Пат. № 2131728 РФ. Способ получения средства, обладающего антибактериальной активностью по отношению к сальмонеллам / В. П. Мишуров, Л. А. Скупченко. — заявл. 05.05.1998; опубл. 20.06.1999.
6. Варданян Р. Л., Варданян Л. Р., Арутюнян Р. С. и др. Кинетические закономерности окисления лецитина и его стабилизация // Химия раст. сырья. — 2009. — № 1.
7. Асемкулова Г. Б. Химический состав некоторых кормовых культур и оценка качества силоса // Кормопроизводство. — 2011. — № 11.
8. Орлин Н. А. Об извлечении кумаринов из борщевика // Успехи совр. естествознания. Биол. Науки: комментарии. — 2010. — № 3.
9. Терентьева М. В., Чекалинская И. И. Содержание некоторых микроэлементов в новых кормовых растениях // Вести АН БССР. Серия биол. наук. — 1964. — № 3.
10. Химический анализ лекарственных растений / под ред. Н. И. Гринкевич и Л. Н. Сафронович. Кумарины. Гл. 8. — М.: Высш. шк., 1983.
11. Муравьев И. А. Технология лекарств. — М.: Медицина, 1980. — Т. II.
12. Молчанов Г. И. Ультразвук в фармации (состояние и перспективы применения). — М.: Медицина, 1980.
13. Головченко В. В. Структурно-химическая характеристика физиологически активных пектиновых полисахаридов: автореф. дис. ... д-ра хим. наук. — Сыктывкар, 2013.
14. Михайлова Е. А., Щербакова Т. П., Шубаков А. А. Изучение эффективности применения препаратов пектиновых полисахаридов на разнотравье в условиях полевого опыта // Междунар. заочная науч.-практ. конф. “Научные достижения биологии, химии, физики”. — Новосибирск, 2012.
15. Трусов П. Д. Органические коллоиды и их использование во флотации // Зап. Ленингр. горного ин-та. — 1939. — Т. XII. — Вып. 3.
16. Хан Г. А., Габриелова Л. И., Власова Н. С. Флотационные реагенты и их применение. — М.: Недра, 1986.
17. Шапиро Д. К. Практикум по биохимии. — 2-е изд. — Минск: Высш. шк., 1976.
18. Мальцева А. А., Чистякова А. С., Сорокина А. А. и др. Количественное определение дубильных веществ в траве горца почечуйного // Вестн. ВГУ. Серия: Химия, биология, фармация. — 2013. — № 2.

Поступила в редакцию 28/IV 2015