

αντιοξειδωτικών ενζύμων υπεροξειδάση της γλουταθειόνης και αναγωγή της θειορεδοξίνης, που εμμέσως μειώνουν τις συγκεντρώσεις ορισμένων οξειδωμένων μορίων στα ζώα και σε κάποια φυτά. Επίσης, το σελήνιο βρίσκεται σε τρεις (3) δειωδινάσεις, που είναι ένζυμα που μετατρέπουν μια ορμόνη του θυροειδούς σε μια άλλη. Η αναγκαιότητα του σεληνίου στα φυτά διαφέρει από είδος σε είδος, με κάποια φυτά να χρειάζονται σχετικά μεγάλες ποσότητες σεληνίου, ενώ άλλα φαινομενικά δε χρειάζονται καθόλου^[7].

Συναντάται σε τέσσερις αλομορφές: τριγωνικό σελήνιο (Se_3), μονοκλινές σελήνιο (Se_8), ρομβοεδρικό σελήνιο (Se_6) και άμορφο σελήνιο (a-Se).

Φυσική παρουσία

Το φυσικό στοιχειακό σελήνιο είναι σπάνιο ορυκτό, που συνήθως δεν σχηματίζει καλούς κρυστάλλους, αλλά όταν σχηματίζει έχουν σχήμα απότομων ρομβόεδρων ή μικρών τριχοειδών κρυστάλλων^[8].

Στη φύση, το σελήνιο βρίσκεται (πιο συνήθως) σε έναν αριθμό ανόργανων, που περιέχουν (σε σχετικά χημικά καθαρή μορφή) σεληνούχες, σεληνικές ή και σεληνώδεις ενώσεις, αλλά και πάλι αυτά τα ορυκτά είναι σπάνια. Το συνηθισμένο ορυκτό σεληνίτης, παρά το όνομά του, δεν είναι σεληνιούχο ορυκτό ούτε περιέχει καθόλου σελήνιο. Περιέχει κυρίως γύψο (δηλαδή ένυδρο θειικό ασβέστιο, CaSO_4), αλλά απλά και η ονομασία αυτού του ορυκτού προήλθε από το ελληνικό όνομα του φυσικού δορυφόρου της Γης, και μάλιστα αρκετά πριν ανακαλυφθεί και ονομαστεί το στοιχείο σελήνιο. Το πιο συνηθισμένο είναι να βρεθεί σελήνιο ως πρόσμειξη σε θειούχα ή θειικά ορυκτά πολλών μετάλλων^{[9][10]}.

Σε ζωντανούς οργανισμούς, το σελήνιο βρίσκεται στα αμινοξέα σεληνομεθειονίνη, σεληνοκυστεΐνη και μεθυλοσεληνοκυστεΐνη. Σε αυτές τις ενώσεις το σελήνιο παίζει ένα ρόλο ανάλογο με αυτό του θείου (στα αντίστοιχα θειούχα αμινοξέα). Μια άλλη φυσικά υπάρχουσα οργανοσεληνιούχα ένωση είναι το διμεθυλοσεληνίδιο (Me_2Se)^[11].

Αρκετά εδάφη είναι «πλούσια» σε σελήνιο και το σελήνιο μπορεί να βιοσυγκεντρωθεί από συγκεκριμένα φυτά. Στα εδάφη το σελήνιο βρίσκεται σε ευδιάλυτες μορφές, όπως τα σεληνικά (άλατα, που είναι ανάλογα με τα θειικά), που ξεπλύνονται και

Ατομικές ιδιότητες	
Ατομική ακτίνα	120 pm
Ομοιοπολική ακτίνα	120±4 pm
Ηλεκτρικότητα	2,55 (κλίμακα Pauling)
Κυριότεροι αριθμοί οξείδωσης	6 ^[1] , 4 ^[2] , 2 ^[3] , 1 ^[4] , 0 ^[5] , -2 ^[6]
Ενέργειες ιονισμού	941,0 kJ/mole ($\text{Se} \rightarrow \text{Se}^+ + e^-$) 2.045 kJ/mole ($\text{Se}^+ \rightarrow \text{Se}^{2+} + e^-$) 2.973,7 kJ/mole ($\text{Se}^{2+} \rightarrow \text{Se}^{3+} + e^-$)
Φυσικά χαρακτηριστικά	
Κρυσταλλικό πλέγμα	Εξαγωνικό
Σημείο τήξης	221 °C (494,16 K)
Σημείο βρασμού	685 °C (958,16 K)
Πυκνότητα	4.810 kg/m ³ (γκρι 20 °C) 4.390 kg/m ³ (άλφα 20 °C) 4.280 kg/m ³ (υαλώδες 20 °C) 3.990 kg/m ³ (221 °C)
Ενθαλπία τήξης	6,69 kJ/mol (γκρι)
Ενθαλπία εξάτμισης	95,48 kJ/mol
Ειδική θερμοχωρητικότητα	25,363 J/(mol·K)
Μαγνητική συμπεριφορά	Διαμαγνητικό
Ειδική θερμική αγωγιμότητα	0,519 W/(m·K)
Σκληρότητα Mohs	2,0
Σκληρότητα Brinell	736 MPa
Η κατάσταση αναφοράς είναι η πρότυπη κατάσταση (25°C, 1 Atm) εκτός αν σημειώνεται διαφορετικά	



Μαύρο, γκρι και κόκκινο σελήνιο.

παρασέρνονται εύκολα στα ποτάμια^{[9][10]}. Το ωκεάνιο νερό περιέχει σημαντικές ποσότητες σεληνίου^{[12][13]}. Ανθρωπογενείς πηγές σεληνίου περιλαμβάνουν την καύση γαιάνθρακα και η εκμετάλλευση θειούχων ορυκτών (όπου το σελήνιο υπάρχει ως πρόσμειξη)^[14].

Ιστορία

Το σελήνιο ανακαλύφθηκε το 1817 από τους Γιους Γιάκομπ Μπερτσέλιους (*Jöns Jacob Berzelius*) και Γιόχαν Γκόττλεμπ Γκαν

(*Johan Gottlieb Gahn*)^[15]. Οι δυο (αυτοί) χημικοί είχαν ένα χημικό εργοστάσιο, κοντά στο Γκρίψχολμ της Σουηδίας, όπου παρήγαγαν θειικό οξύ, με τη διεργασία μολύβδινου θαλάμου. Χρησιμοποιούσαν σιδηροπυρίτη από το ορυχείο Φάλουν, ο οποίος άφηνε ένα κόκκινο υπόλειμμα στους μολύβδινους θαλάμους, το οποίο θεωρούσαν (τότε) ότι ήταν μια ένωση του αρσενικού, αλλά έτσι η χρήση σιδηροπυρίτη για την παραγωγή θειικού οξέος διακόπτονταν. Οι Μπερτσέλιους και Γκαν ήθελαν να χρησιμοποιήσουν τον σιδηροπυρίτη τους, αλλά παρατήρησαν ότι το κόκκινο υπόλειμμα έβγαζε μια οσμή χρένου όταν καίγονταν. Η οσμή αυτή δεν ήταν καθόλου τυπική για μια ένωση του αρσενικού, όπως θεωρούσαν ότι ήταν, αλλά μάλλον για ένωση του τελλουρίου. Έτσι, στην πρώτη του επιστολή προς τον Αλεξάντερ Μαρκέτ (*Alexander Marcet*), ο Μπερτσέλιους δήλωσε ότι το υπόλειμμα ήταν ένωση του τελλουρίου. Ωστόσο, επειδή έλλειπαν οι ενώσεις του τελλουρίου από τα κοιτάσματα του ορυχείου Φάλουν, ο Μπερτσέλιους αποφάσισε τελικά να αναλύσει εκ νέου (πιο προσεκτικά) το κόκκινο υπόλειμμα και το το 1818 έγραψε μια δεύτερη επιστολή στο Μαρκέτ, περιγράφοντας ότι ανακάλυψε ένα νέο (για τότε) χημικό στοιχείο, παρόμοιο (χημικά) με το θείο και το τελλούριο. Εξαιτίας της ομοιότητας με το τελλούριο, του οποίου η ονομασία προέρχεται από το λατινικό *tellur*, που σημαίνει Γη, ο Μπερτσέλιους ονόμασε το νέο (για τότε) χημικό στοιχείο από το ελληνικό όνομα για τη Σελήνη^{[16][17]}.

Το 1873, ο Γουίλογκμπυ Σμιθ (*Willoughby Smith*) ανακάλυψε ότι η ηλεκτρική αντίσταση του γκρι σεληνίου εξαρτάται από τον περιβάλλοντα φωτισμό. Αυτή η ανακάλυψη οδήγησε στη χρήση του γκρι σεληνίου σε μια συσκευή ευαίσθητη στην παρουσία φωτός. Τα πρώτα εμπορικά προϊόντα που χρησιμοποιούσαν σελήνιο αναπτύχθηκαν από τον Βέρνερ φον Ζίμενς (*Ernst Werner von Siemens*) κατά τα μέσα της δεκαετίας του 1870. Το σελήνιο χρησιμοποιήθηκε στο φωτόφωνο (*photophone*) που αναπτύχθηκε από τον Αλεξάντερ Γκράχαμ Μπελ (*Alexander Graham Bell*) το 1879. Το (γκρι) σελήνιο μεταδίδει το ηλεκτρικό ρεύμα ανάλογα με την ποσότητα του φωτός που πέφτει στην επιφάνειά του. Το φαινόμενο χρησιμοποιήθηκε για τον σχεδιασμό φωτόμετρων και παρόμοιων συσκευών. Οι ημιαγωγικές ιδιότητες του σεληνίου βρήκαν και πολλές εφαρμογές σε ηλεκτρονικές συσκευές^{[18][19][20]}. Η ανάπτυξη των ανορθωτών σεληνίου άρχισε από τις αρχές της δεκαετίας του 1930, αντικαθιστώντας τους ανορθωτές οξειδίου του χαλκού (CuO), εξαιτίας των ανώτερων ιδιοτήτων των σεληνίου στον τομέα αυτό^{[21][22][23]}. Οι ανορθωτές σεληνίου χρησιμοποιήθηκαν σε εμπορικές εφαρμογές μέχρι τη δεκαετία του 1970, οπότε αντικαταστάθηκαν, με τη σειρά τους, από τους φθηνότερους και πιο αποτελεσματικούς ανορθωτές πυριτίου.

Το σελήνιο έγινε αντικείμενο ιατρικής προσοχής αργότερα, όταν έγινε αντιληπτή η τοξικότητά του στους ανθρώπους, αρχικά στους εργαζόμενους στις βιομηχανίες που το χρησιμοποιούσαν. Το σελήνιο επίσης αναγνωρίστηκε ως σημαντική κτηνιατρική τοξίνη, γεγονός που παρατηρήθηκε σε ζώα που έφαγαν φυτά πλούσια σε σελήνιο. Το 1954, ανακαλύφθηκαν οι πρώτες ενδείξεις για τις ειδικές βιολογικές λειτουργίες του σεληνίου σε μικροοργανισμούς^{[24][25]}. Η αναγκαιότητά του για τη ζωή των θηλαστικών ανακαλύφθηκε το 1957^{[26][27]}. Κατά τη δεκαετία του 1970 αποδείχθηκε η παρουσία του σε δυο

ανεξάρτητα σύνολα ενζύμων. Αυτή η ανακάλυψη ακολουθήθηκε από την ανακάλυψη της σεληνοκουστεΐνης, ενός πρωτεϊνικού αμινοξέος. Κατά τη δεκαετία του 1980 αποδείχθηκε ότι η σεληνοκουστεΐνη αντιστοιχούσε στο κωδόνιο UGA. Η αποκωδικοποίηση του μηχανισμού έγινε πρώτα σε βακτήρια και έπειτα σε θηλαστικά^[28].

Παραγωγή

Το σελήνιο συνήθως παράγεται από σεληνιούχες ενώσεις του που συνυπάρχουν σε πολλά θειούχα μεταλλεύματα, όπως αυτά του χαλκού, του νικελίου και του μολύβδου. Ο ηλεκτρολυτικός καθαρισμός μετάλλων είναι ιδιαίτερα βολικός για την παραγωγή σεληνίου, ως παραπροϊόν, που λαμβάνεται από το λασπώδες υπόλειμμα στην άνοδο των (ηλεκτρολυτικών) μονάδων καθαρισμού χαλκού. Μια άλλη πηγή σεληνίου αποτελεί το υπόλειμμα στους μολύβδινους θαλάμους παραγωγής θειικού οξέος, αλλά το πρόβλημα είναι ότι αυτή η μέθοδος δε χρησιμοποιείται πια για την παραγωγή του θειικού οξέος. Αυτά τα λασπώδη υπολείμματα μπορούν να υποστούν επεξεργασία με έναν αριθμό τρόπων με τους οποίους μπορεί να ληφθεί σελήνιο από αυτά (τα υπολείμματα). Ωστόσο, το περισσότερο στοιχειακό σελήνιο παράγεται ως παραπροϊόν του καθαρισμού του χαλκού ή παραγωγής θειικού οξέος^{[29][30]}. Από την εφεύρεση της εκχύλισης και της ηλεκτροεξαγωγής για την παραγωγή του χαλκού, η μέθοδος αυτή κερδίζει ένα αυξανόμενο μερίδιο της παγκόσμιας παραγωγής χαλκού^[31]. Το γεγονός αυτό αλλάζει τη διαθεσιμότητα του σεληνίου επειδή έτσι συγκριτικά μικρό ποσοστό του σεληνίου που περιέχεται στο μέταλλευμα παραμένει συνδεδεμένο με τον χαλκό^[32].

Η βιομηχανική παραγωγή σεληνίου συνήθως περιλαμβάνει την εξόρυξη διοξειδίου του σεληνίου (SeO_2) από τις διεργασίες καθαρισμού του χαλκού. Η συνηθισμένη παραγωγή αρχίζει με την οξείδωση με ανθρακικό νάτριο (Na_2CO_3) για την παραγωγή διοξειδίου του σεληνίου. Στη συνέχεια, το διοξείδιο του σεληνίου αναμιγνύεται με νερό και το διάλυμα οξυνίζεται για να σχηματιστεί σεληνώδες οξύ (H_2SeO_3)^[33]. Μετά, στο διάλυμα σεληνώδους οξέως διοχετεύονται φυσαλίδες διοξειδίου του θείου (SO_2), που ανάγουν το σεληνώδες οξύ σε στοιχειακό σελήνιο^{[34][35]}.

Περίπου 2.000 τόνοι (t) σελήνιο παράγονταν παγκοσμίως το 2011, κυρίως από τη Γερμανία (650 t), την Ιαπωνία (630 t), το Βέλγιο (200 t) και τη Ρωσία (140 t), ενώ τα συνολικά αποθέματα εκτιμήθηκαν σε 93.000 t. Ωστόσο τα δεδομένα αυτά δεν συμπεριλαμβάνουν δυο μεγάλες παραγωγικές χώρες, τις ΗΠΑ και την Κίνα. Η τιμή του σεληνίου ήταν σχετικά σταθερή κατά τη διάρκεια της χρονικής περιόδου 2004 - 2010 στα περίπου 30 US\$/λίβρα (για δοχεία των 100 λιβρών), αλλά αυξήθηκε στα 65 US\$/λίβρα το 2011. Μια απότομη αύξηση από 4-5 US\$/λίβρα σε 27 US\$/λίβρα είχε παρατηρηθεί το 2004, Η κατανάλωση σεληνίου το 2010 χωρίζονταν στους ακόλουθους τομείς:

1. Μεταλλουργία: 30%.
2. Υαλουργία: 30%.
3. Γεωργία: 10%.
4. Χημικά και βαφές: 10%.
5. Ηλεκτρονικά: 10%.



Η Κίνα είναι η κυρίαρχη καταναλώτρια χώρα, με κατανάλωση σεληνίου 1.500 - 2.000 t τον χρόνο^[36].

Παραπομπές και σημειώσεις

1. Για παράδειγμα στο τριοξείδιο του σεληνίου.
2. Για παράδειγμα στο διοξείδιο του σεληνίου.
3. Για παράδειγμα στο διχλωροδισελήνιο.
4. Greenwood, Norman N.; Earnshaw, Alan (1997). Chemistry of the Elements (2nd ed.). Butterworth-Heinemann. ISBN 0080379419.
5. Για παράδειγμα στο #2 άτομο σεληνίου του δισουλφίδιου σεληνίου.
6. Για παράδειγμα στο υδροσελήνιο.
7. Ruyle, George. "Poisonous Plants on Arizona Rangelands" (PDF). The University of Arizona. Retrieved 2009-01-05.
8. "Native Selenium". Webminerals. Retrieved 2009-06-06.
9. Kabata-Pendias, A. (1998). "Geochemistry of selenium". *Journal of environmental pathology, toxicology and oncology : official organ of the International Society for Environmental Toxicology and Cancer* **17** (3–4): 173–177. PMID 9726787.
10. Fordyce, Fiona (2007). "Selenium Geochemistry and Health". *AMBIO: A Journal of the Human Environment* **36**: 94. doi:10.1579/0044-7447(2007)36[94:SGAH]2.0.CO;2.
11. Wessjohann, Ludger A.; Schneider, Alex; Abbas, Muhammad; Brandt, Wolfgang (2007). "Selenium in chemistry and biochemistry in comparison to sulfur". *Biological Chemistry* **388** (10): 997–1006. doi:10.1515/BC.2007.138. PMID 17937613.
12. Amouroux, David; Liss, Peter S; Tessier, Emmanuel; Hamren-Larsson, Marie; Donard, Olivier F.X (2001). "Role of oceans as biogenic sources of selenium". *Earth and Planetary Science Letters* **189** (3–4): 277. Bibcode:2001E&PSL.189..277A. doi:10.1016/S0012-821X(01)00370-3.
13. Haug, Anna; Graham, Robin D.; Christophersen, Olav A.; Lyons, Graham H. (2007). "How to use the world's scarce selenium resources efficiently to increase the selenium concentration in food". *Microbial Ecology in Health and Disease* **19** (4): 209–228. doi:10.1080/08910600701698986. PMC 2556185. PMID 18833333.
14. "Public Health Statement: Selenium" (PDF). Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Retrieved 2009-01-05.
15. Berzelius, J. J. (1818) "Lettre de M. Berzelius à M. Berthollet sur deux métaux nouveaux" (Letter from Mr. Berzelius to Mr. Berthollet on two new metals), *Annales de chimie et de physique*, series 2, vol. 7, pp. 199–206.
16. Weeks, Mary Elvira (1932). "The discovery of the elements. VI. Tellurium and selenium". *Journal of Chemical Education* **9** (3): 474. Bibcode:1932JChEd...9..474W. doi:10.1021/ed009p474.
17. Trofast, Jan (2011). "Berzelius' Discovery of Selenium". *Chemistry International* **33** (5): 16–19. PDF
18. "Action of light on selenium". *Popular Science* **10** (1): 116. 1876.
19. Levinshstein, M. E; Simin, G. S (1992-12-01). "Earliest semiconductor device". *Getting to Know Semiconductors*. pp. 77–79. ISBN 978-981-02-3516-1.
20. Winston, Brian (1998-05-29). *Media Technology and Society: A History : From the Telegraph to the Internet*. p. 89. ISBN 978-0-415-14229-8.
21. Morris, Peter Robin (1990). *A History of the World Semiconductor Industry*. p. 18. ISBN 978-0-86341-227-1.
22. Bergmann, L. (1931). "Über eine neue Selen-Sperrschicht-Photozelle". *Physik. Z.* **32**: 286–288.

23. Waitkins, G. R.; Bearse, A. E.; Shutt, R. (1942). "Industrial Utilization of Selenium and Tellurium". *Industrial & Engineering Chemistry* **34** (8): 899. doi:10.1021/ie50392a002.
24. Pinsent, Jane (1954). "The need for selenite and molybdate in the formation of formic dehydrogenase by members of the Coli-aerogenes group of bacteria". *Biochem J.* **57** (1): 10–16. PMC 1269698. PMID 13159942.
25. Stadtman, Thressa C. (2002). "Trace Elements in Man and Animals 10". p. 831. doi:10.1007/0-306-47466-2_267. ISBN 0-306-46378-4. |chapter= ignored (help)
26. Schwarz, Klaus; Foltz, Calvin M. (1957). "Selenium as an Integral Part of Factor 3 Against Dietary Necrotic Liver Degeneration". *Journal of the American Chemical Society* **79** (12): 3292–3293. doi:10.1021/ja01569a087.
27. Oldfield, James E. (2006). "Selenium". p. 1. doi:10.1007/0-387-33827-6_1. ISBN 978-0-387-33826-2.
28. Hatfield, D. L.; Gladyshev, V. N. (2002). "How Selenium Has Altered Our Understanding of the Genetic Code". *Molecular and Cellular Biology* **22** (11): 3565–3576. doi:10.1128/MCB.22.11.3565-3576.2002. PMC 133838. PMID 11997494.
29. "Public Health Statement: Selenium – Production, Import/Export, Use, and Disposal" (PDF). Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Retrieved 2009-01-05.
30. "Chemistry : Periodic Table : selenium : key information". webelements. Retrieved 2009-01-06.
31. Bartos, P.J. (2002). "SX-EW copper and the technology cycle". *Resources Policy* **28** (3–4): 85. doi:10.1016/S0301-4207(03)00025-4.
32. Naumov, A. V. (2010). "Selenium and tellurium: State of the markets, the crisis, and its consequences". *Metallurgist* **54** (3–4): 197. doi:10.1007/s11015-010-9280-7.
33. Βήμα οξείδωσης.
34. Hoffmann, James E. (1989). "Recovering selenium and tellurium from copper refinery slimes". *JOM* **41** (7): 33. Bibcode:1989JOM....41g..33H. doi:10.1007/BF03220269.
35. Hyvärinen, Olli; Lindroos, Leo; Yllö, Erkki (1989). "Recovering selenium from copper refinery slimes". *JOM* **41** (7): 42. Bibcode:1989JOM....41g..42H. doi:10.1007/BF03220271.
36. Selenium and Tellurium: Statistics and Information". United States Geological Survey. Retrieved 2012-05-30.

Εξωτερικοί σύνδεσμοι

-  Πολυμέσα σχετικά με το θέμα Selenium στο Wikimedia Commons
-  Λεξιλογικός ορισμός του σελήνιο στο Βικιλεξικό

Ανακτήθηκε από "<https://el.wikipedia.org/w/index.php?title=Σελήνιο&oldid=10747720>"