

Selen, das Element mit den zwei Seelen

In der Nahrung ist daran kein Mangel

Wolfgang Hasenpusch, Universität Siegen

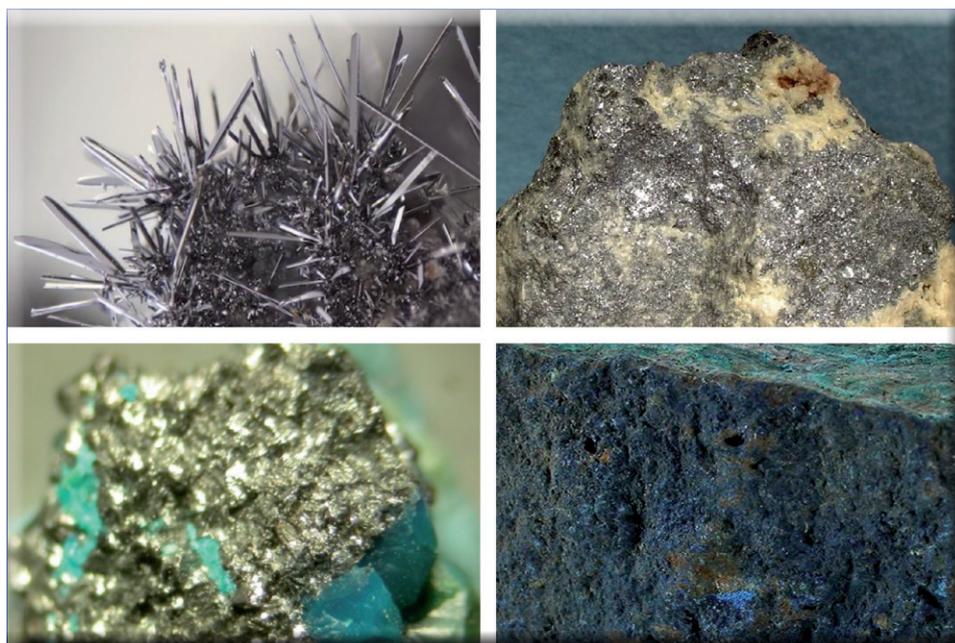


Abbildung 1: Selen-Mineralien – A. gediegene Metallform (Se), B. „Clausthalit“ (PbSe), C. „Klockmannit“ (CuSe), D. „Umangit“ (Cu₂Se₃).

Die Diskussionen um den Nutzen und den Mangel an dem essentiellen Spurenelement Selen teilt die Fachleute in die Skeptiker und Befürworter von Selen sowie in die Warner vor einem Mangel oder einem Übermaß. Allein das trägt nicht zu einem klaren Bild über die Funktionen dieses Spurenelements bei. Unzweifelhaft dagegen sind die giftigen und sonstigen Gefahren im Umgang mit Selen und seinen Verbindungen sowie die Inkorporation größerer Mengen. Das Für und Wider spiegelt sich in den meisten Berichten über dieses Element und Halbmetall, das verschiedene industrielle Bedeutungen hat und in einigen Jahrzehnten knapp zu werden droht. Also „Spot on“ auf das Element Selen, seinen Verbindungen und Eigenschaften, seinem Einsatz in Industrie und Pharmazie.

Der Autor



Prof. Dr. Wolfgang Hasenpusch hält eine Honorar-Professur an der Universität Siegen in industrieller anorganischer Chemie mit den Schwerpunkten Innovationsmanagement, Recycling und Bionik. Das weite Spektrum an bearbeiteten Themen resultiert aus der vielfachen Dozenten-Tätigkeit am Deutschen Institut für Betriebswirtschaft, den Schulen der Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie (BG RCI) sowie Universitäten.

Das Element

Selen ist ein seltenes Element im Periodensystem der natürlich vorkommenden Metalle, Halbmetalle und Nichtmetalle. Mineralogen zählen die Elemente der sechsten Hauptgruppe mit Sauerstoff, Schwefel, Selen, Tellur sowie dem radioaktivem Polonium nach griechischem Vorbild zu den Chalkogenen, den Erzbildnern. Selen kommt in mehreren Modifikationen vor, die stabilste ist die graue metallähnliche Form [1].

Das Atomgewicht des Selens von 78,971 setzt sich aus einem Gemisch von sechs natürlichen Isotopen zusammen:

⁸⁰Se (49,7 %), ⁷⁸Se (23,6 %), ⁸²Se (9,2 %), ⁷⁶Se (9,0 %), ⁷⁷Se (7,6 %) und ⁷⁴Se (0,9 %). Selen-82, das einzige natürlich

vorkommende radioaktive Selen-Isotop, besitzt mit ca. 10²⁰ Jahren eine der längsten derzeit bekannten Halbwertszeiten. Daneben kennt man noch 22 weitere radioaktive Selen-Isotope.

Das Element Selen (griech.: selene = Mond) wurde 1817 von dem schwedischen Arzt und Chemiker Jöns Jakob Berzelius (1779-1848) im Bleikammerschlamm einer Schwefelsäure-Fabrik entdeckt. Berzelius beschrieb auch erstmals neben Cer und Thorium das Tellur, das er nach dem lateinischen Wort für die Gottheit der Erde „tellus“ benannte.

In der 16 Kilometer mächtigen Erdhülle konnte Selen nur mit der durchschnittlichen Konzentration von 0,05 ppm analysiert werden, liegt jedoch mit Rang 29 unter den 90 natürlich vorkommenden Elementen noch vor Zirkonium, Brom, Strontium und Arsen [2].

In geringen Mengen ist das Selen in gediegener Form [3] zu finden. Als Selenmineralien sind der „Clausthalit“ [4], auch als Selenblei oder Bleiselenid, PbSe, bekannt sowie Ferroselit, FeSe₂, „Klockmannit“, CuSe [5], „Kullerudit“, NiSe₂, „Naumannit“, Ag₂Se, „Trogtalit“, CoSe₂ und „Umangit“, Cu₃Se₂ [6], zu nennen (Abbildung 1).

Die größten Selen-Vorkommen sind, meist in Form von Metallseleniden, Begleiter schwefelhaltiger Erze der Metalle Kupfer, Blei, Zink, Gold, Silber und Eisen mit Konzentrationen von 30 bis 170 ppm. Beim Abrösten dieser Erze sammelt sich das feste Selendioxyd, SeO_2 , mit anderen Sublimaten und Kondensaten in der Flugasche.

Selendioxyd bildet glänzende, weiße, hygroskopische, sublimierbare Nadeln, die sich gut in Wasser zur Selenigen Säure, H_2SeO_3 , lösen. Diese Säure wirkt weniger reduzierend als die analoge Schweflige Säure, H_2SO_3 , fungiert im sauren Bereich sogar als Oxidationsmittel in der Form $\text{H}_2\text{SeO}_3 + 4 \text{FeSO}_4 + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Se} + 2 \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$.

Auf diese Weise ist das Selen auch leicht in elementarer Form darstellbar. In verschiedenen Temperaturstufen ist das Selen in seine drei Modifikationen zu überführen (Abbildung 2), wobei das halbmetallische „Graue Selen“ die stabilste Form darstellt. Aus der Dampf-Phase scheidet es sich als Nadeln ab. Nur die graue Selen-Modifikation ist „halbleitend“ für den elektrischen Strom.

Das Rote Selen besteht analog dem Schwefel aus Ringen mit mindestens acht Selen-Atomen. Das amorphe „Schwarze Selen“ hat ein glasartiges Aussehen (Abbildung 3).

Betrachtet man die Elemente der sechsten Hauptgruppe des Periodensystems, die Chalkogene oder Erzbildner, dann fällt die starke Abweichung der Schmelzpunkte des Tellurs und des Poloniums von der Geraden auf, die Schwefel und Selen vorgeben (Abbildung 4). Die Dichten der Chalkogene liegen allerdings in Relation zu ihren Atomgewichten näherungsweise auf einer Geraden. Ihre MOHS-Härten schwanken um 2,0. Sie sind damit fast so weich wie Blei mit 1,5 oder reines Gold mit 2,5.

Selen-Wirtschaft

Die industriellen Anwendungen von Selen sind zahlreich und breit gefächert: Selen wird als Legierungs-Bestandteil für Stahl und Kupfer verwendet. In der Glasindustrie kann es sowohl zum Entfärben als auch zur Herstellung roter Gläser eingesetzt werden. Des Weiteren ist Selendioxyd als spezieller Oxidations-Katalysator im Einsatz. Ein geringerer Teil verwendet die pharmazeutische Industrie als Nahrungsergänzungsmittel.

Früher wurde Selen auch für Gleichrichter, Fotozellen und Kopierer-Trommeln verwendet. Heute ist es in diesen Bereichen praktisch vollständig durch entsprechende Bauteile auf Basis von Silizium und anderen Materialien verdrängt worden.

Das künstlich hergestellte radioaktive Selen-75-Isotop mit einer Halbwertszeit von

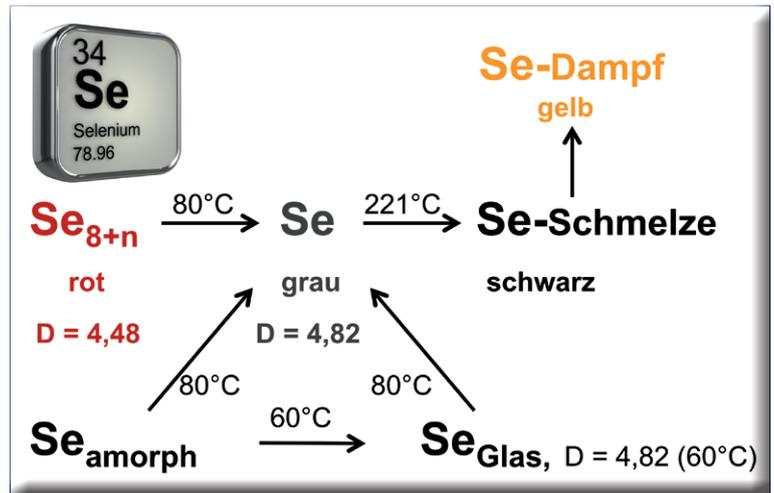


Abbildung 2: Modifikationen des Selen und seine Umwandlungs-Temperaturen.

Abbildung 3: Schwarzes- (A), Graues- (B) und Rotes Selen (C).

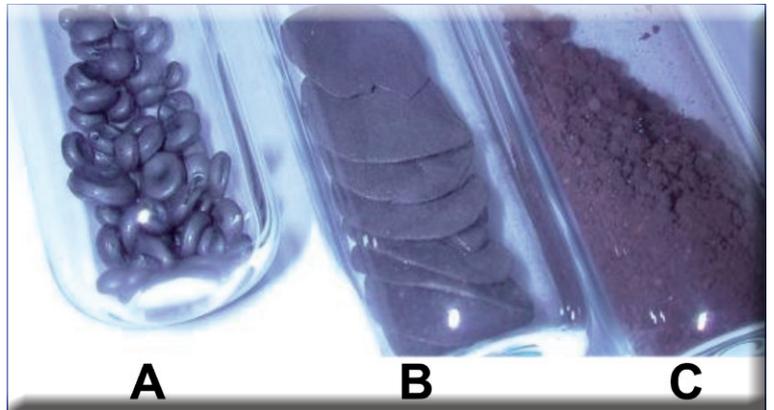
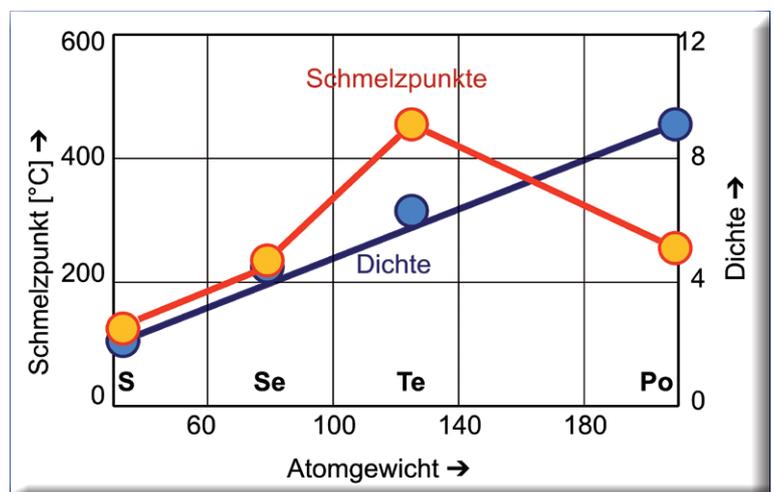


Abbildung 4: Schmelzpunkte und Dichten der Chalkogen-Elemente der 6. Hauptgruppe.



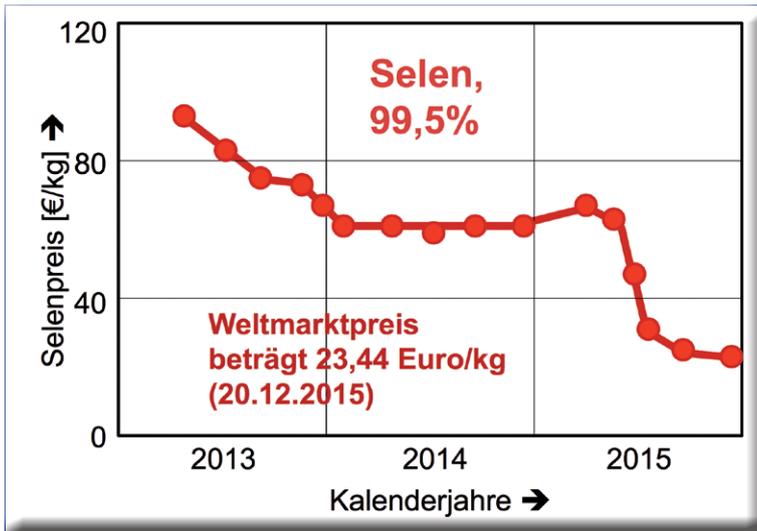


Abbildung 5: Weltmarktpreise von Selen-Metall.

Abbildung 6: Dichten der Chalkogene und ihrer Oxide in Relation zum Molekulargewicht.

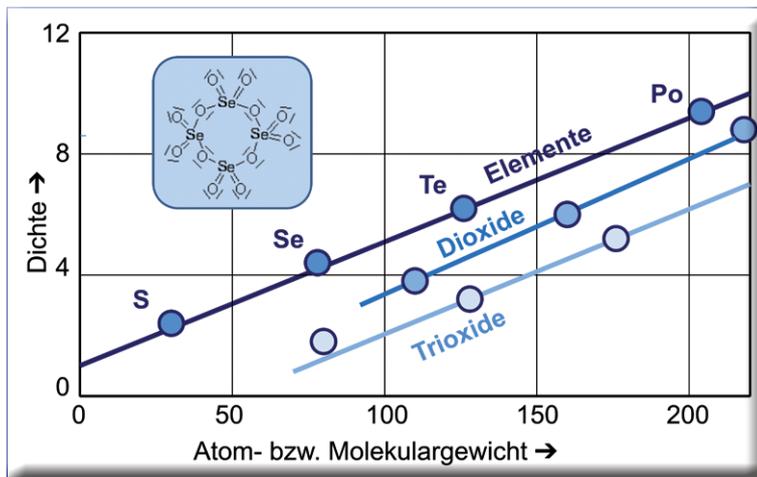
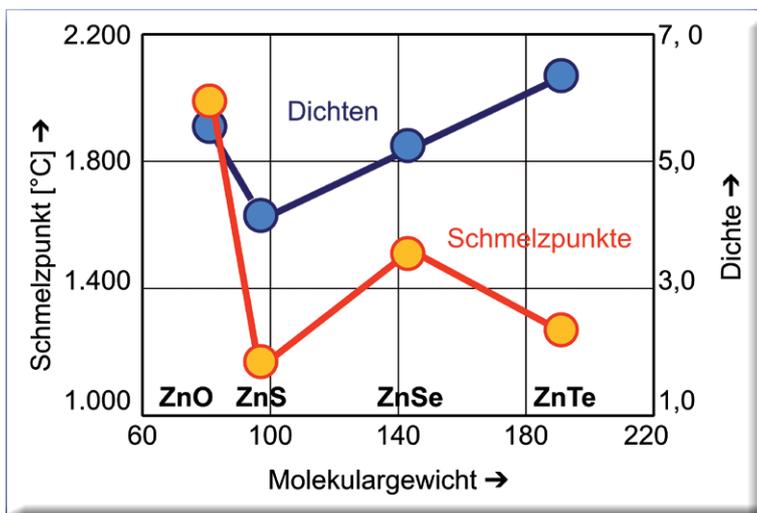


Abbildung 7: Schmelzpunkte und Dichten der Zink-Chalkogene.

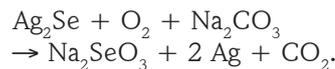


120 Tagen findet zur Konstruktion spezieller Gammastrahlen-Quellen zur zerstörungsfreien Prüfung von Schweißnähten seine Anwendung, und dient in der Nuklearmedizin in Verbindung mit Methionin als Tracer zur Beurteilung der Pankreas-Funktion sowie mit Se-75-Homotaurocholsäure zur Beurteilung der Gallensäuren-Funktion.

Als neues Einsatzgebiet kam in den letzten Jahren die Solar-Industrie hinzu. Selen ist Bestandteil von CIS-Dünnschicht-Solarzellen (Cu-In-Se). Im Vergleich zu herkömmlichen Solarzellen werden bei der Produktion weniger Halbleitermaterial und Energie benötigt. Dies senkt die Herstellungskosten und verbessert die Umweltbilanz.

Da Selen-Erze in Form von Seleniden als Begleiter anderer Erze vorkommen, entstammt der Großteil der Weltproduktion von Selen dem Anodenschlamm, der bei der elektrolytischen Raffination von Kupfer anfällt [7].

Der Anodenschlamm enthält hauptsächlich Selen in Form von Kupfer-, Silber- und Goldseleniden. Die Selenide werden mit Luftsauerstoff und Soda bei 500 °C zu Natriumselenit umgesetzt:



Beim Neutralisieren der basischen Lösung mit Schwefelsäure fällt eventuell enthaltenes Tellur als Tellurdioxid aus, während sich aus Natriumselenit Selenige Säure bildet, die durch Einleiten von SO_2 zu Selen reduziert wird:



Die Aufarbeitung von Selen-Rückständen und Industrie-Abfällen wie beispielsweise Solarzellen, Selengleichrichter, Photozellen oder Abgas-Schlämme aus metallurgischen Röst-Prozessen fordert immer wieder Optimierungs-Schritte, um im Wettbewerb der Recycler bestehen zu können.

Obwohl das weltweite Vorkommen des Selen mit dem des Silbers vergleichbar ist, liegen Fördermengen und Metallpreise weit auseinander [8, 9]: während das Selen in den letzten Jahren deutlich von 150 Euro/kg (2010) auf etwa 25 Euro/kg (2015) gefallen ist (Abbildung 5), bei Fördermengen um 2000 t/Jahr, stieg der Silberpreis auf über 400 Euro/kg bei erhöhten Silbermengen von weltweit 18 000 t/a (2000) auf 24 000 t/a (2015).

Die Abschätzungen weltweiter Selen-Reserven liegen zwischen 82 000 und 93 000 t, wobei mit jeweils 20 000 t Selen in Russland und Chile die größten Selenerz-Bestände zu vermuten sind. Daraus resultiert eine statistische Reichweite von 50 bis 60 Jahren.

Die Haupt-Erzeugung von Selen verteilt sich auf die drei Staaten: Japan (35 %), Deutschland (30 %) und Belgien (10 %). Extreme Nachfrage-Veränderungen waren in den letzten Jahren auf den Selen-Bedarf Chinas zurückzuführen: Im Jahr 2004 stieg der Preis sprunghaft an, weil China im Jahr zuvor für den Bau elektronischer Geräte, sowie für die Düngemittelproduktion, beinahe das komplette Weltmarkt-Angebot für sich beanspruchte.

Nach diesen Schätzungen kann im Jahr 2020 die Selen-Nachfrage mit einem Angebot von geschätzten 4000 t nicht gedeckt werden. Daher zählt auch das Selen zu den strategisch wichtigen Ressourcen, bei denen Metallhändler eine stark ansteigende Nachfrage prognostizieren [10].

Selen-Verbindungen

Selen tritt vor allem in den Verbindungen seiner Oxide, Selenide und als Selenwasserstoff auf.

Selenoxide

Selendioxid, SeO_2 , ist ein farbloser Feststoff, der ab 315 °C sublimiert. Er bildet sich beispielsweise bei der Verbrennung von elementarem Selen mit Sauerstoff. Das Oxid wirkt hygroskopisch und ist mit 384 g/Liter bei 20 °C gut wasserlöslich. Mit Wasser bildet es Selenige Säure, H_2SeO_3 , eine mittelstarke Säure, deren Salze „Selenite“ heißen [11].

Selentrioxid, SeO_3 , ist ebenfalls ein farbloser Feststoff, der mit Wasser unter starker Erwärmung zu Selensäure, H_2SeO_4 , reagiert. Ab etwa 100 °C beginnt Selentrioxid unter Normaldruck zu sublimieren, ab 180 °C tritt Zersetzung in Selendioxid und Sauerstoff ein. Die Oxidationskraft der Verbindung ist so stark, dass sich Alkohol damit schon bei -80 °C entzündet. Selentrioxid besteht aus achtegliedrigen Ringmolekülen Se_4O_{12} [12].

Die Dichten der Chalkogene und ihrer Oxide liegen in Relation zu ihren Atom- und Molekulargewichten verhältnismäßig gut auf parallelen Geraden (Abbildung 6). Für das Poloniumtrioxid ließe sich auf diese Weise eine Dichte von etwa 7,5 abschätzen.

Zinkselenid

Die Schmelzpunkte der Zink-Chalkogene vollführen einen Zickzack-Kurz in Bezug zu ihren Molekulargewichten, während sich nur das Zinkoxid nicht in die Linearität der Dichten einordnet (Abbildung 7). Die Extrapolation zum Zinkpolonid, ZnPo , ergäbe bei einem Molekulargewicht von 274,4 eine Dichte von etwa 8,0.

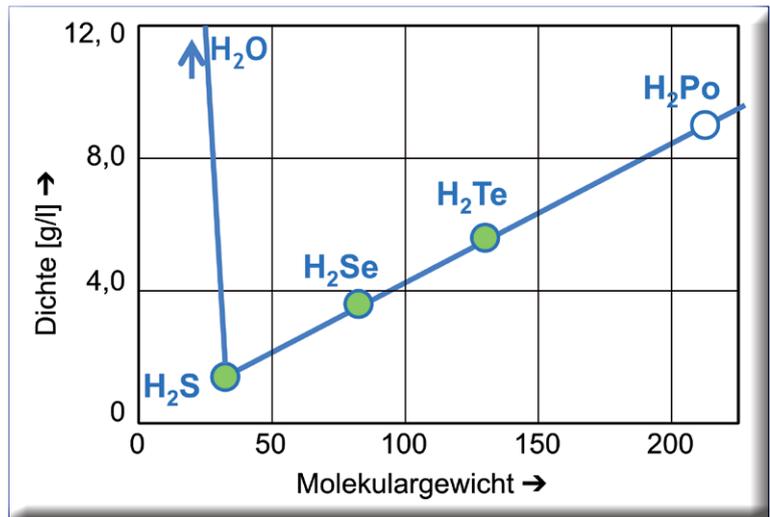


Abbildung 8: Dichten der Chalkogen-Wasserstoff-Verbindungen in Relation zum Molekulargewicht.

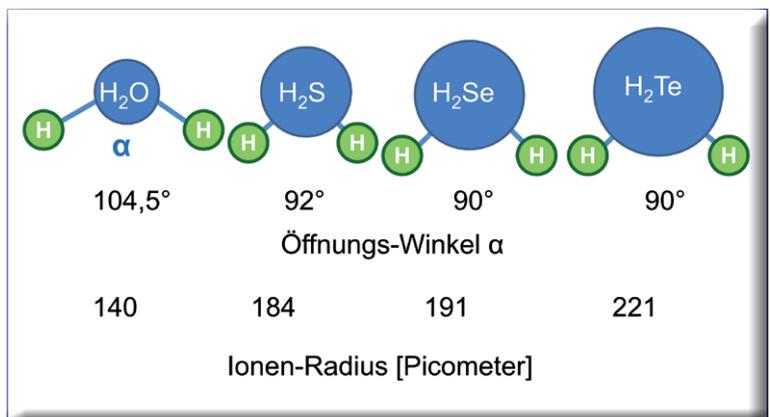
Zinkselenid, ZnSe , zählt zu den „II-VI-Verbindungs-Halbleitern“, da es analog zu den Erdalkali-Seleniden aufgebaut ist, die sich binär aus den Elementen der zweiten und sechsten Hauptgruppe zusammensetzen. Es dient z. B. zur Herstellung von Vielschichtspiegeln in der Lasertechnik.

Selenwasserstoff

Eine analoge Extrapolation ermöglicht die lineare Beziehung der Dichten mit ihren entsprechenden Molekulargewichten bei den Chalkogen-Wasserstoffsäuren (Abbildung 8), bei der nur das Wasser aus der Reihe tanzt: danach liegt die Dichte des Poloniumwasserstoffs bei $D = 9,0$.

Der Winkel zwischen dem Chalkogenen und ihren beiden Wasserstoffatomen verkleinert sich mit zunehmendem Chalkogen-Radius und abnehmender Abstoßung zwischen den Wasserstoffen von $104,5^\circ$ beim Wasser zu 90° beim Tellurwasserstoff, wie das die Abbildung 9 noch einmal grafisch verdeutlicht.

Abbildung 9: Mit dem Molekulargewicht sinkende Winkel zwischen den Bindungen der Chalkogen-Wasserstoffe.



Selen

Gefahr

H 331: Giftig bei Einatmen
 H 301: Giftig bei Verschlucken
 H 373: Kann die Organe schädigen
 H 413: für Wasserorganismen lange Zeit schädlich

Selenoxide + H 410: Sehr giftig für Wasserorganismen mit langfristiger Wirkung.

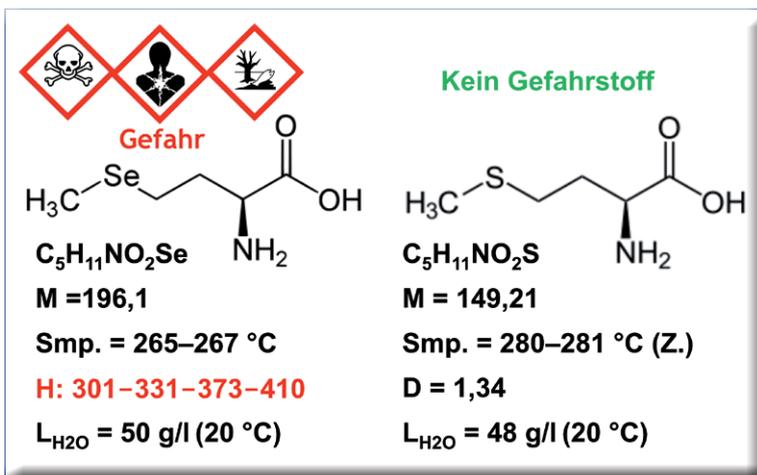
Selenwasserstoff: noch nicht nach GHS eingestuft; aber leicht entflammbar

Abbildung 10: Giftige, schädliche und gefährliche Wirkung von Selen und seinen Verbindungen.

Abbildung 11: Großes Angebot an frei verkäuflichen Selen-Präparaten.



Abbildung 12: Vergleich von Struktur und Eigenschaften der Homologen Selenomethionin und Methionin.



Selenwasserstoff entsteht beim Auflösen salzartiger Selenide in verdünnten Säuren. Die Verbindung zeigt sich als farbloses Gas, wirkt auf den Menschen noch giftiger als Schwefelwasserstoff, mit ebenfalls unangenehm fauligem Geruch. Bereits einmaliges Einatmen kleiner Mengen führt zu unangenehmen, lange anhaltenden Reizungen der Schleimhäute, dem sogenannten Selenschnupfen [13].

Das tödliche Gift

Selen und alle Selen-Verbindungen sind giftig (Abbildung 10). Der direkte Kontakt mit der Haut führt zu Blasenbildung und schädigt die Schleimhäute. Eingeatmete Stäube von Selen und seinen Verbindungen können zu langwierigen Lungenproblemen führen [1].

Eine Vergiftung durch übermäßige Aufnahme von mehr als 3000 μg Selen /Tag bezeichnen die Mediziner und Toxikologen als „Selenose“. Als entsprechende Krankheits-Symptome treten Leberzirrhose, Haarausfall und Herzinsuffizienz auf. Gefährdet sind besonders Beschäftigte in der Elektronik-, Glas- und Farbenindustrie. Nach anderen Quellen treten schon ab 400 μg /Tag Vergiftungs-Erscheinungen auf, wie Übelkeit und Erbrechen, Haarverlust, Nagelveränderungen, periphere Neuropathie (Erkrankungen des peripheren Nervensystems) und Erschöpfung [14].

Als Arbeitsplatzgrenzwert, AGW, galt noch bis zum Jahre 2000 das Limit für luftgetragene Selen-Aerosole und Selenverbindungen von 0,1 mg/m^3 , mit kurzfristigem Überschreitungsfaktor von 4. Das daraus resultierende Kontaminations-Risiko schien der Deutschen Forschungsgemeinschaft dann doch zu hoch zu liegen. Sie halbierte den Selen-Grenzwert für einatembares Selen und seinen Verbindungen auf 0,05 mg/m^3 mit einem Überschreitungsfaktor von nur noch 2 [15].

Das zellerneuernde Spurenelement

Bei dem toxischen Potential des Selens und seiner Verbindungen mag es manchen Erdenbürger irritieren, dass die Pharma-Branche mit zahlreichen Medikamenten und Nahrungsergänzungsmitteln nicht ermüdet, auf die segensreichen Wirkungen des Selens im Spuren-Bereich hinzuweisen (Abbildung 11). Nahrungsergänzungsmittel enthalten Selen in der Regel als selenreiche Hefe, jedoch auch in der Form von Natriumselenit, Na_2SeO_3 , Natriumhydrogenselenit, NaHSeO_3 , oder Natriumselenat, Na_2SeO_4 .

Tatsächlich zählt das Selen zu den für Mensch und Tier essentiellen Spurenelementen, bei deren Abwesenheit sich zahlreiche Erkrankungen und Unwohlseins-Zustände einstellen. Aus unterentwickelten Ländern wie Nord-Korea und Nord-

ost-China sowie einzelnen anderen Ländern mit extremer Selen-Unterversorgung sind in der Tat Erkrankungen aufgrund einer Mangelversorgung mit Selen bekannt. Dort versuchen die Landwirte mit erhöhter Selen-Düngung das Spurenelement in ihre Agrarprodukte hineinzubringen.

In Europa können in der Regel nur Frühgeborene, künstlich ernährte Patienten, Veganer und Alkohol-Kranke einen Selenmangel entwickeln.

Selenmangel bewirkt eine verminderte Funktion selenabhängiger Enzyme, die in nahezu allen Organen vorkommen. Selenabhängig sind zum Beispiel die Enzyme, die eine wichtige Rolle in der Bewältigung von oxidativem Stress spielen sowie jodentfernende Enzyme, die für die Wirkung der Schilddrüsenhormone an den Körperzellen Bedeutung haben [16].

Ein gravierender Mangel an Selen äußert sich mit Muskelschädigung (Muskelverhärtung, Muskelschmerzen, Herzschwäche), Knorpeldegeneration und mit Leberschäden. Zu befürchten ist auch eine höhere Anfälligkeit für Infektionen, Krebs und Autoimmunerkrankungen.

Die Aufnahme von Selen über den Magen-Darm-Trakt ist abhängig von seiner chemischen Zusammensetzung: Sie sinkt in der Reihenfolge Natrium-Selenit, Na_2SeO_3 , und Seleno-Methionin, $\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}_2\text{Se}$ [17], Seleno-cystein, $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2\text{Se}$ [18]. Sogar in der industriellen Tierzucht von Hühnern, Schweinen und Rindern werden diese Chemikalien mit dem Futter in kleinen Mengen verabreicht. Die Abbildungen 12 und 13 vergleichen die Eigenschaften dieser beiden Seleno-Aminosäuren mit den analogen Schwefel-Verbindungen.

Als tägliche Zufuhr für Erwachsene werden von den Gesellschaften für Ernährung in Deutschland, DGE, wie auch in der Schweiz und Österreich 30 bis 70 Mikrogramm bis maximal 300 μg empfohlen [19].

Leider sind die Ergebnisse mit diverser groß angelegter Studien mit verschiedenen Selenpräparaten uneinheitlich und der Einsatz ist immer noch umstritten.

Die Schäden durch oxidativen Stress im Körper machen sich im Laufe eines Lebens als Alterserscheinungen bemerkbar. Selen sollte geeignet sein, den Alterungsprozess und altersassoziierte Krankheiten zu vermindern.

Alle entzündlichen Erkrankungen, die mit oxidativem Stress einhergehen, könnten durch Selengaben leichter verlaufen. So vermuten Experten, dass Patienten mit Krankheiten wie Arteriosklerose, Asthma, Herz-Kreislauf-Erkrankungen, Rheuma, chronisch-entzündlichen Darmerkrankungen (**Morbus Crohn**, **Colitis ulcerosa**), Gelenk-Entzündungen oder Bauchspeicheldrüsen-Entzündung (Pankreatitis) von Selen profitieren könnten.

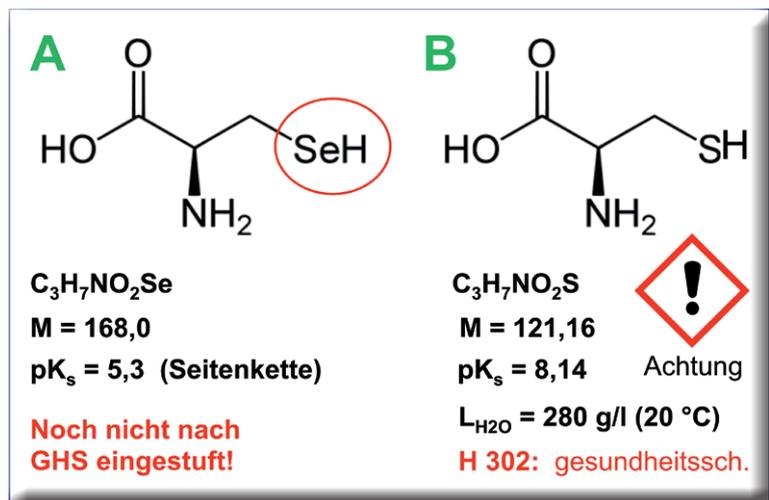


Abbildung 13: Vergleich der Aminosäuren Seleno-cystein (A) und Cystein (B).

Eine groß angelegte Studie namens „SELECT“ weist allerdings darauf hin, dass Selen als Selenomethionin Typ II Diabetes um 10 % zu begünstigen scheint.

Auch Studien, die erhöhte Selen-Gaben auf das Krebsrisiko untersuchten, kamen zu keinem einheitlichen ermutigenden Ergebnis.

Versuche an Menschen zeigten allerdings deutlich, dass Selen die Aktivität des Immunsystems unterstützt. Daher gilt Selen als immunstimulierendes Spurenelement [20].

Auch bei der Spermien-Produktion, und somit der Fruchtbarkeit des Mannes, spielt Selen eine zentrale Rolle. Das Spurenelement beeinflusst die Entstehung männlicher Spermatozoen. Eine Zeugungsunfähigkeit ist daher oftmals auf Selenmangel zurückzuführen. Selen konzentriert sich beim Mann in den Hoden und Samenleitern und wird aus dem Körper durch Ejakulation ausgeschieden. Aus diesem Grund liegt der Selenbedarf beim Mann etwas höher als bei der Frau.

Selen-Gehalte unserer Lebensmittel

Selbst Veganer sind in unseren Breiten mit ausreichenden Mengen an Nüssen (Abbildung 14), vor allem Paranüssen, Vollkorngetreide, Bananen, Soja und Pilzen gut mit Selen-Spuren versorgt [22]. Das belegt sehr eindrucksvoll ein Blick auf die Selen-Gehalte einer kleinen Auswahl gängiger Lebensmittel in Mikrogramm/100 g Lebensmittel [23, 24]:

Kokosnuss	810	Weizen-Vollkorn	65
Sesam	800	Gurke	60
Steinpilze	180	Meeresfrüchte	50
Kohlrabi	170	Hühnerei	20
Paranüsse	100	Vollmilch	10



Abbildung 14: Nüsse als die Hauptversorger mit dem Spurenelement Selen.

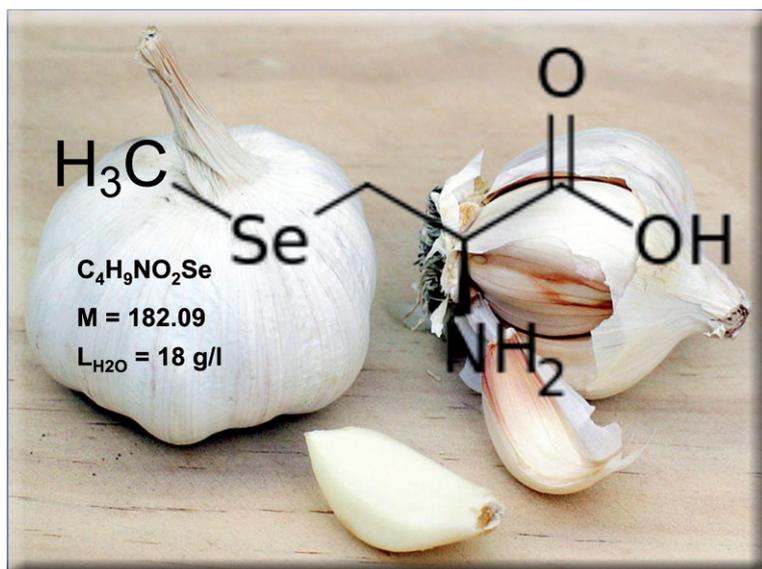
Eine andere Literaturstelle spricht von außergewöhnlich hohen Selen-Gehalten in frischen Paranüssen mit Konzentrationen um $2550 \mu\text{g}$ Selen/100 g [25]. Knoblauch, mit einem hohen Se-Methylseleno-cystein-Gehalt (Abbildung 15) wird ebenfalls als Selen-Quelle empfohlen [26].

Auch wenn das Selen mit Hilfe der Atomabsorption Konzentrationen bis hinunter zu $0,1 \mu\text{g}/100 \text{ g}$ Substanz erfassbar ist, die schwankenden Werte in der Literatur sind hauptsächlich der unterschiedlichen Herkunft der Lebensmittel geschuldet.

Die zitierten Selen-Präparate als Nahrungsergänzung enthalten etwa $55 \mu\text{g}$ Selen, entsprechend der empfohlenen Tagesmenge für einen erwachsenen Mann. Beim Zusammenzählen der Selenmengen von täglich verspeisten Lebensmitteln wird jedoch schnell ersichtlich, dass wir uns in der Regel eher zu viel an Selen einverleiben, als dass uns Mangel-Symptome plagen könnten.

CLB

Abbildung 15: Selen ist im Knoblauch als Se-Methylseleno-cystein angereichert.



Literatur

- [1] <https://de.wikipedia.org/wiki/Selen>
- [2] http://www.uniterra.de/rutherford/tab_hauf.htm und <http://www.chemie.de/lexikon/Elementhaeufigkeit.html>
- [3] <https://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/MinealData?lang=de&language=german&mineral=Gediegen%20Selen>
- [4] <https://de.wikipedia.org/wiki/Clausthalit>
- [5] <https://de.wikipedia.org/wiki/Klockmannit>
- [6] <https://de.wikipedia.org/wiki/Umangit>
- [7] <http://anorganik.chemie.vias.org/selen.html>
- [8] <http://www.selen-preis.de/>
- [9] <http://www.finanzen.net/rohstoffe/silberpreis>
- [10] Rößler, N., „Stoffgeschichten von ausgewählten Solarmodulen im Vergleich“ (Bachelor-Arbeit), Univ. Augsburg, Inst f. Geologie (2013); Selen: S. 45-47
- [11] <https://de.wikipedia.org/wiki/Selendioxid>
- [12] <https://de.wikipedia.org/wiki/Selentrioxid>
- [13] <https://de.wikipedia.org/wiki/Selenwasserstoff>
- [14] Russell, R. M., „Vitamine und Spurenelemente – Mangel und Überschuss“. In: M. Dietel, J. Dudenhausen, N. Suttrop (Hrsg.) „Harrisons Innere Medizin“, Berlin, 2003
- [15] BG RCI „Gefahrstoffe 2015“, Universum Verl., Wiesbaden, 2014
- [16] <https://de.wikipedia.org/wiki/Selenmangel>
- [17] <https://de.wikipedia.org/wiki/Selenomethionin>
- [18] <https://de.wikipedia.org/wiki/Selenocystein>
- [19] Deutsche Gesellschaft für Ernährung (www.dge.de): D-A-CH-Referenzwerte für die Nährstoffzufuhr. 2008
- [20] www.phytodoc.de/Selen
- [21] <http://www.fruchtbarkeit-mann.de>
- [22] <https://www.barcoo.com/ratgeber/selen-wichtiges-spurenelement>
- [23] Flemmer, A., „Selen – vom Umweltgift zum Therapeutikum – Zellfeuerwehr gegen chronische Krankheiten“, Naturarzt 5(2006) 44-46
- [24] http://www.keimling.de/roh-und-naturkost/naehrstoffe/naehrstoffe_selen
- [25] <http://gesundelebensmittelliste.de/aphrodisiakum-paranusse-gesund-und-fit-mit-selenium/>
- [26] <https://en.wikipedia.org/wiki/Methylselenocysteine>