

Fluorescentie bij diamant

AUTEUR: DR. IR. E. WALCH

Fluorescentie is het verschijnsel dat een materiaal in een bepaalde zichtbare kleur oplicht als het met UV licht beschenen wordt. Het eerste materiaal waarbij dit verschijnsel uitvoerig beschreven werd, is het mineraal fluoriet. Vaak kennen mensen dit verschijnsel niet en schrikken als ze merken dat één van de diamanten gekleurd oplicht onder een UV lamp. En omdat de andere stenen niet oplichten, komt wel eens de gedachte dat de oplichtende steen geen diamant is. In het volgende stuk wil ik deze mensen gerust stellen. Fluorescentie is een redelijk vaak voorkomend verschijnsel dat bij een derde van de diamanten optreedt.

Fluorescentie kleur

Diamant kan in de kleuren blauw, geel, groen, oranje, paars en wit fluoresceren. Wit en paars horen eigenlijk niet in dit rijtje thuis omdat dit ontstaat door het gelijktijdig fluoresceren in respectievelijk blauw-geel en oranje-blauw. Een oranje fluorescentie treedt op bij de meeste kleurbehandelde roze en paarse tinten. Groen zul je het vaakst aantreffen bij fancy gele diamanten.

Bij witte diamant zal het in 99% van de gevallen om blauwe fluorescentie gaan en af en toe een gele fluorescentie, zodat ik me op deze blauwe kleur zal concentreren.

Beoordeling van de diamantkleur

Bij het in direct zonlicht beoordelen van een diamant met blauwe fluorescentie, zal het blauw oplichten van een diamant elke nuance van geel voor een deel camoufleren. In de tijd dat je in huis alleen gelige gloeilampen lichtbronnen had, was de verleiding groot om de kleur van een steen in direct zonlicht te beoordelen omdat de zon witter licht heeft. Fluorescerende stenen werden in die tijd dan snel met een wittere kleur beoordeeld dan dezelfde stenen zonder fluorescentie.

Al in het midden van de vorige eeuw was het de norm om stenen altijd te beoordelen bij een venster op het noorden, zodat er geen UV licht op de steen valt. Tegenwoordig hebben we ook binnen huis de beschikking over witte lichtbronnen, die vrijwel vrij zijn van UV licht. Een witte TL buis straalt slechts een paar procent van zijn licht uit in het UV spectrum. De kleurbeoordeling zoals op een certificaat komt, wordt ook gedaan met wit licht bij zoveel mogelijk uitsluiting van UV licht. Als je nu een blauw fluorescerende steen in vol zonlicht bekijkt, zal hij witter lijken dan de kleur die op een hedendaags certificaat vermeld wordt.

Hoe sterk een diamant fluoresceert, hangt ook van de sterkte van de UV lamp af en de verduistering van de omgeving. Bij een normale UV lamp, zoals die b.v. in sommige vliegenvallen voor de horeca gebruikt worden, zal ca een derde van de stenen blauw oplichten. Voor het beoordelen van de fluorescentie op certificaten worden zwakkere UV lampen gebruikt, zodat daar misschien 10 à 20% van de stenen de melding van aanwezige fluorescentie krijgt. Waarschijnlijk terecht omdat de fluorescentie bij de rest zo zwak is dat het ook in zonlicht geen invloed op de kleur heeft. Maar dit is wel verwarrend voor de consument, omdat hij onder een black-light in de disco, zo'n steen 'zonder fluorescentie' wel zwak blauw kan zien oplichten. Er is dus geen harde grens tussen het wel of niet fluoresceren van een diamant.

Effect op de prijs

Als een witte diamant fluoresceert heeft dat een nadelig effect op de prijs. Dit speelde in het verleden vooral bij een kleine groep kopers, maar tegenwoordig is dit algemener. Bij veel kopers

zit nog steeds in het achterhoofd dat je bij fluorescentie een steen krijgt van een lagere kleur dan je ziet. Dit is echter al zeker 50 jaar niet meer zo. Het is juist andersom, omdat je nu bij fluorescentie een duurdere wittere kleur kunt waarnemen dan op het certificaat staat.

Een andere reden waarom fluorescentie door sommige consumenten minder gewaardeerd wordt, is de suggestie dat fluorescentie door een verontreiniging veroorzaakt wordt. Dit is zeker niet waar, zoals ik verderop in het technische deel zal uitleggen. Nu wil ik alleen zeggen dat fluorescentie door bepaalde stikstof clusters ontstaat. En omdat 98% van alle diamanten stikstofclusters bevat, zitten in niet-fluorescerende stenen evenveel 'verontreinigingen'. Als je aanwezig stikstof een verontreiniging wilt noemen. Een hogere waarde toekennen aan de 2% stikstofloze diamanten zou wel logisch zijn, maar dit gegeven wordt (nog) niet op certificaten vermeld.

In elk geval is deze lagere waardering bij fluorescentie onlogisch omdat de normale marktwerking is dat een zeldzamer product dat ook nog mooier is, duurder moet zijn. De GIA heeft een tijdje bijsluiters bij hun certificaten gedaan waar ze uitleggen dat fluorescentie helemaal geen negatieve eigenschap is. Maar het heeft niet geholpen de lagere waardering op te heffen. Bij kleuren lager dan wesselton (H kleur) gaf fluorescentie bij een steen wel altijd een meerwaarde, maar er is de laatste jaren een tendens om ook deze stenen lager te waarderen bij aanwezige fluorescentie.

Een heel sterke fluorescentie gaat soms samen met het ontstaan van een waas in de steen. Deze waas kun je vergelijken met de troebelling die je in een glas tonic ziet. Zo'n waas heeft geen invloed op de beoordeling van de zuiverheid, maar kan wel een opmerking op een certificaat geven van 'hazy' of 'cloudy'. De aanwezigheid van een zwakke waas wordt echter niet altijd op een certificaat vermeld.

De aanwezigheid van zo'n waas is zeker een reden voor een forse waardedaling. Maar als die waas er niet is, zou fluorescentie juist een pré moeten zijn. Meer over het ontstaan van deze waas vind je verderop bij het kopje 'platelets'.

De GIA laat in een onderzoek zien dat de interne structuren die zo'n waas veroorzaken, niets met de fluorescentie te maken hebben en ook bij niet-fluorescerende stenen voorkomen. Maar als deze structuren aanwezig zijn, maakt een sterke blauwe fluorescentie de aanwezigheid van deze structuren beter zichtbaar omdat blauw licht een korte golflengte heeft en dus het gemakkelijkst verstrooit wordt door zeer kleine deeltjes.

Fluorescentie bij LabGrown diamant

LabGrown diamant kan ook in de meeste kleuren fluoresceren. Alleen niet in een blauwe kleur. De blauwe kleur wordt veroorzaakt door een bepaalde combinatie van stikstofgroepen, die in een lab nooit te reproduceren zal zijn. De combinatie van stikstofgroepen die nodig is voor een blauwe fluorescentie, ontstaat alleen bij een temperatuur waarbij de reactie honderden miljoenen jaren duurt. Als je dit proces door temperatuurverhoging probeert te versnellen bij een stikstofhoudende LabGrown diamant, krijg je andere stikstof producten die een gele steen opleveren en nooit een blauwe fluorescentie.

Mij is ook geen toevoeging van andere stoffen bekend die dit zelfde effect kan veroorzaken. Ook de GIA heeft aangegeven dat ze nog nooit een blauwe fluorescentie bij een beoordeelde LabGrown steen hebben waargenomen. En als dat ooit waargenomen zou worden, was dat direct wereldnieuws bij de laboratoria.

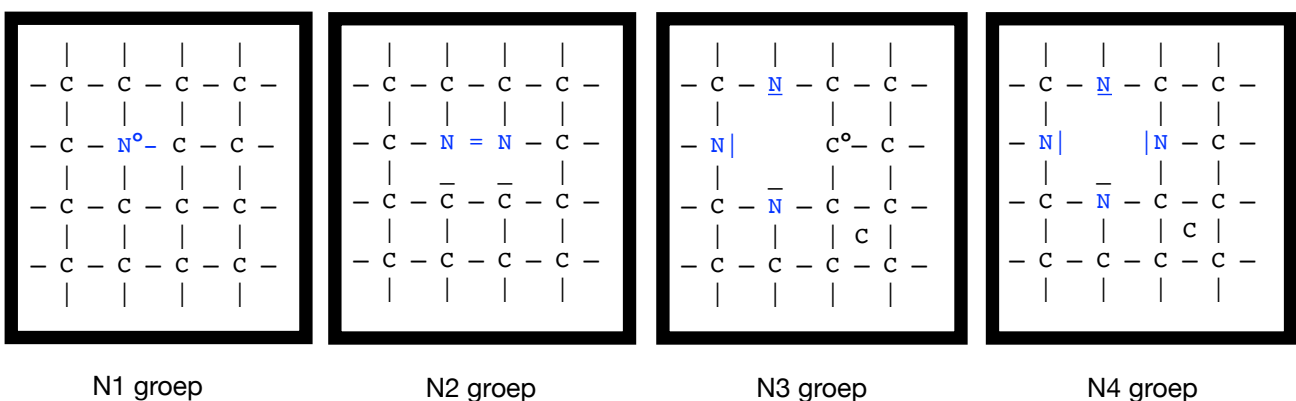
De aanwezigheid van blauwe fluorescentie is daarom een bewijs dat het een natuurlijk gevormde diamant betreft. Als iemand verontrust wordt door dit verschijnsel, kun je hem gerust stellen dat het juist met deze steen wel goed zit.

Maar pas op. Het blijft natuurlijk altijd mogelijk dat handelaren een LabGrown steen van een blauw fluorescerende coating voorzien. Bij mijn weten is dat nooit gebeurd, maar als zo'n fluorescerende eigenschap als enige echtheidskenmerk gebruikt gaat worden, zal zo'n coating zeker een keer toegepast gaan worden door oplichters.

De stikstofchemie in diamant

Van alle diamant bevat 98% stikstof. Bij uitkristalliseren is dat stikstof aanwezig als geïsoleerde stikstofatomen in een diamantrooster. Gedurende het verblijf bij hoge temperaturen op grote diepte, beweegt dit stikstof door het kristalrooster en reageert met elkaar tot N₂, N₃ en uiteindelijk tot N₄ groepen. Dus groepen die bestaan uit respectievelijk 2, 3 en 4 stikstofatomen. Zie mijn artikel "[Waarom is alle diamant niet geel?](#)" voor een diepgaande beschrijving van dit fenomeen.

In de [wetenschappelijke wereld](#) worden de N₁, N₂, N₃ en N₄ groep respectievelijk C, A, N₃ en B groep genoemd, naar de volgorde in grootte van de pieken in een infrarood-spectrum van een gemiddelde diamant. Ten tijde van de a-b-c naamgeving was niet bekend hoe de groepen die deze pieken veroorzaakten er uit zagen. Ik gebruik in dit verhaal alleen de N nummers omdat daar een veel duidelijker logica in zit met het aantal stikstof atomen.



De structuur van de 4 groepen zijn in bovenstaande afbeelding voor het gemak van visualiseren, in een plat vlak weergegeven. Wat opvalt is dat de N₃ en de N₄ groep zich rond een roostergat groeperen en het koolstofatoom dat daar zat uit die roosterpositie verdringen naar een positie buiten het reguliere kristalrooster.

Het vormen van N clusters is een heel langzaam proces. Slechts 0,5% van de diamanten is zo oud dat al het stikstof volledig tot N₄ groepen is omgezet. Dat het proces langzaam gaat blijkt ook uit het gegeven dat de meeste diamant al meer dan 1 miljard jaar geleden gevormd is en zeker de helft van die tijd aan hoge temperaturen blootgesteld is, terwijl de volledige omzetting tot N₄ bij 99,5% van de diamant nog steeds niet voltooid is.

Bij de meeste diamant is de stikstof aanwezig als een mix van N₂, N₃ en N₄ groepen, die elk een andere eigenschap hebben. Zo is de N₃ groep, de structuur die zowel de blauwe fluorescentie veroorzaakt als ook de oorzaak is van de gelige kleur bij een groot deel van de diamanten. Aanwezige N₂ groepen blokkeren juist de fluorescentie. Om blauw te kunnen fluoresceren moet de steen een ouderdom bereikt hebben waarbij veel van de N₂ groepen inmiddels tot N₃ en N₄ omgezet zijn. De fluorescentie heeft dus weinig met de hoeveelheid stikstof in de steen te maken, maar meer met hoe dit over de verschillende N₂, N₃ en N₄ groepen verdeeld is.

De N₃ groep is een instabiele groep die snel weer uiteen valt tot een N₁ en N₂ groep. Alleen als hij voor die tijd met nog een N₁ groep reageert, wordt het een stabiele N₄ groep. De hoeveelheid N₃ groepen in diamant is daarom altijd heel veel lager dan de hoeveelheid N₂ en N₄ groepen.

Diep onder de aarde treden de stikstof reacties op bij ca 1100 °C. Bij deze temperatuur loopt de reactie in een paar miljard jaar van N₁ → N₄. In een HPHT reactor kan men reacties versnellen door het gebruik van hogere temperaturen, maar de stikstof reacties zijn evenwichtsreacties die beide kanten op kunnen lopen. Het is een fysisch gegeven dat evenwichtsreacties bij temperatuur verhoging verschuiven naar de kant van de meeste deeltjes. En er gaan 4 N₁ deeltjes in 1 N₄ groep. Bij temperaturen waarbij de reacties naar menselijke maatstaven snel genoeg verlopen, ligt

het evenwicht geheel aan de N1 kant. Dus de reactie loopt dan van N4 → N1. Bij een LabGrown steen zal het dus nooit lukken iets te maken met veel fluorescerende N3 groepen en weinig N2 groepen.

Hoofdkenmerken van de diverse stikstof-groepen

N1: De vorm waarin stikstof bij de kristalvorming ingebouwd wordt. Het geeft de steen een intens gele kleur maar is transparant voor alle soorten UV licht. Het is niet de bron van gele kleur die je bij de meeste diamanten ziet, omdat de meeste N1 groepen al in een paar miljoen jaar in N2 groepen zijn omgezet.

N2: In deze vorm is stikstof kleurloos en blokkeert het zeer kortgolvlige UV-C licht. Het laat wel UV-A en UV-B licht door. Het onderdrukt blauwe fluorescentie. De aanwezigheid van N2 groepen in witte diamant, garandeert dat de steen natuurlijk gevormd is.

N3: In deze vorm kleurt stikstof de diamant geel en fluoresceert blauw. De N3 groep is instabiel en valt snel uiteen tot een N2 en N1 groep. Hij is daarom altijd in veel lagere concentratie aanwezig dan N2 en N4 groepen.

N4: In deze vorm is stikstof kleurloos en laat alle soorten UV straling door. Een diamant met hoog N4 aandeel is oud en heeft een aantal miljarden jaren op grote diepte gezeten.

Ik kom nu terug op de aannahme van sommige consumenten die vinden dat fluorescentie een teken is van verontreinigingen in de diamant. De N3 groepen die voor deze fluorescentie verantwoordelijk zijn, zijn ook de groepen die verantwoordelijk zijn voor de gelige kleur van een diamant. Bij twee stenen die in dezelfde kleur categorie vallen, zal het aandeel N3 groepen dus gelijk zijn. Als één van beiden fluoresceert, zal dat komen omdat daar weinig N2 groepen in zitten die de fluorescentie onderdrukken. Als je al in termen van 'verontreiniging' wilt praten, dan bevat juist de niet-fluorescerend steen meer 'verontreiniging' in de vorm van fluorescentie onderdrukkende N2 groepen.

Omdat 98% van de diamant stikstof bevat, kun je de aanwezigheid van stikstof geen verontreiniging noemen. Het is gewoon een onderdeel van diamant. Typische concentraties zitten in de range van 50 tot 1000 ppm. Bij minder dan ±10 ppm noemen we een diamant 'stikstofvrij'. Er is dan geen zichtbare stikstofpiek te zien in een infrarood-spectrum.

Platelets

Platelets zijn structuren die in de diamant ontstaan doordat losse koolstof atomen zich tussen bestaande koolstof atomen van het kristalrooster 'wurmen'. Dus op posities tussen de bestaande roosterplaatsen. Hier kunnen ze vrij goed bewegen en groeperen ze zich in het [1,0,0] vlak tot platelets. Deze platelets komen in de meeste diamanten voor maar zijn doorgaans zo klein dat ze niet relevant zijn voor diamanten als sieraad. Hun afmeting is normaal slechts enkele nanometer, waardoor het licht er omheen buigt en ze zelfs met de sterkste licht-microscoop niet waarneembaar zijn.

Vergelijk dit met een transparante pet-fles. Dit plastic bestaat voor meer dan 50% uit superkleine kristallen, die het materiaal zijn sterkte geven. Ook hier zijn de kristallen veel kleiner dan de golflengte van zichtbaar licht, dat er nu omheen buigt en ongehinderd door het plastic schijnt, waardoor het materiaal volledig transparant blijft.

Pas als deeltjes groter worden en in de buurt komen van de golflengte van licht, beginnen de deeltjes het licht te verstrooien. Een goed voorbeeld hiervan uit het dagelijks leven is een glas tonic. Hier zweven deeltjes in die te klein zijn om onder een microscoop als deeltje te herkennen, maar ze verstrooien wel een deel van het licht. Vooral het licht met de kortste golflengte (blauw), waardoor je een troebelheid ziet met iets van een blauwe tint.

In bijgaande foto staan twee diamanten met links een steen met zo'n lichte troebelheid en rechts volledig helder. Als de troebelheid zeer zwak is, zul je hem via de tafel niet waarnemen, maar via de onderkant nog net wel. Je ziet dan een iets wittige of blauw-wittige schijn in de steen.



Links: Licht wordt verstrooit door platelets.
Rechts: Geen verstrooiing

Terug naar de platelets. De vorming kan meerdere oorzaken hebben, maar een ervan is een bijproduct van de vorming van N4 groepen. Een N4 groep bestaat uit 4 stikstof atomen rond een roostergat. De N4 groep neemt dus 5 roosterposities in beslag. 4 van die verdrongen C atomen kunnen de oude positie van een N atoom innemen. Voor het 5e C atoom is er geen roosterplaats beschikbaar waardoor hij verdrongen wordt naar een positie tussen de roosterposities. Daar is hij ook niet chemisch gebonden en kan vrij gemakkelijk door het kristalvlak bewegen en zich hergroeperen met andere vrij bewegende koolstofatomen.

Als een steen ouder wordt en er veel N4 groepen ontstaan, komen er ook meer vrije koolstofatomen in het rooster en zal de grootte van deze platelets toenemen. Bij diamanten die om te beginnen al veel stikstof bevatten, kunnen deze platelet structuren groeien tot een grootte waarbij ze ook gaan interfereren met het zichtbare licht. De steen begint een waas te krijgen als je er in kijkt. En met blauw licht is dit effect sterker.

Als we naar stenen met een sterke fluorescentie kijken, zullen dit stenen zijn waar de meeste, fluorescentie onderdrukkende, N2 groepen al in N4 groepen zijn omgezet. En het is een steen waar in absolute waarde ook veel N3 en dus ook N4 groepen aanwezig zijn. Dus zowel de platelet vorming als de sterke fluorescentie zullen vooral optreden in oude stenen met een hoog stikstof gehalte.

Hoewel beide verschijnselen een gemeenschappelijke oorzaak hebben, hoeven ze niet gelijktijdig op te treden. De waas kan er al zijn voordat de meeste fluorescentie onderdrukkende N2 groepen verdwenen zijn. Andersom kan er al een sterke fluorescentie zijn zonder dat er grote platelets aanwezig zijn. In elk geval moet je een diamant beoordelen op het wel/niet helder zijn en niet bij voorbaat aannemen dat een sterk fluorescerende diamant niet helder zal zijn.

Omdat de afzonderlijke deeltjes bij een aanwezige waas niet waarneembaar zijn, zijn ze ook niet in te tekenen en kan zo'n steen op een certificaat nog steeds een vvs1 als kwaliteit krijgen. De waas wordt dan hooguit bij de opmerkingen vermeld, maar niet altijd. Als de waas nadrukkelijk waarneembaar is, kan de zuiverheid lager aangegeven worden en het certificaat vermeldt dan dat de beoordeling op basis van een niet ingetekende waas is.

Onze praktijk bij bulkgoederen is dat een zuivere steen met een lichte waas, bij de si goederen terecht komt. Dat is ook de prijsklasse waar hij thuis hoort: Een steen die met het blote oog geen mankementen vertoont, maar waar je met 10x vergroting wel snel een afwijking in ziet.

Conclusie

Fluorescentie is een eigenschap die toeneemt met de tijdsduur dat een diamant in het binnenste van de aarde verblijft. Gemiddeld zijn de fluorescerende diamanten dus oudere stenen.

Er is geen logische reden om aan fluorescentie een negatieve eigenschap toe te schrijven. Als het al wat doet, is het dat een steen een meer gewaardeerde wittere kleur aanneemt in zonlicht.

Diamanten met een hoog stikstofaandeel, die lang in het binnenste van de aarde verbleven hebben, kunnen platelets vormen die de steen een troebelheid geven als ze te groot worden. Deze vorming is onafhankelijk van fluorescerende eigenschappen.

Sterk tot zeer sterk fluorescerende stenen kunnen een interne waas vertonen. Maar dat hoeft niet zo te zijn. Als je de diamanten slechter beoordeeld, dan zou dat op grond van een aanwezige waas moeten zijn en niet op grond van de fluorescentie zelf.

Het enige wat storend kan zijn bij een perfect op kleur uitgezocht setje stenen, is dat je toch kleurverschil gaat zien bij het bekijken van een sieraad in direct zonlicht. Voor mij is dat een reden dat ik soms bij het uitzoeken van een setje stenen, de stenen nog even onder de UV lamp houd, om zo stenen met een sterk afwijkende fluorescentie uit een setje weg te laten.

Een ander duidelijk voordeel van een blauwe fluorescentie is dat je in één oogopslag kunt zien dat het een natuurlijk gevormde steen is.

Zie ook:

Gems & Geology Winter 1997: [A Contribution to Understanding the Effect of Blue Fluorescence on the Appearance of Diamonds](#)

Gems & Geology Summer 2021: [Measurements and characterization of the effects of blue fluorescence on diamond appearance](#)
