

Waarom is alle diamant niet geel van kleur?

AUTEUR: DR. IR. E. WALCH

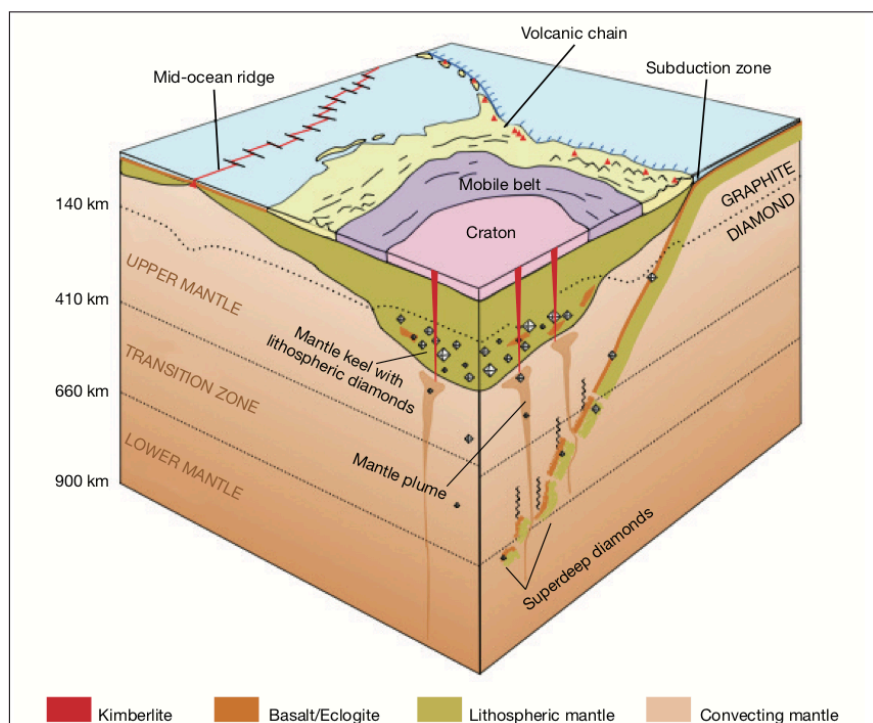
Deze vraag klinkt misschien vreemd want we zien vooral witte stenen. Toch is 98% van alle diamant ontstaan als een steen met sterk gele kleur. Pas door het verblijf van miljoenen jaren op grote diepte is de gele kleur weer grotendeels verdwenen.

Dit is interessant voor het herkennen van synthetische diamant. Bij synthetische diamant heb je geen miljoenen jaren de tijd en moet je stenen maken die van begin af aan wit zijn. Dit verschil is met relatief eenvoudige analyse apparatuur te detecteren. Wat de achtergrond van het verdwijnen van de kleur bij natuurlijke diamant is, zal hier besproken worden.

Diamantvorming

Bij kamertemperatuur zal koolstof als grafiet uitkristalliseren. Voor het uitkristalliseren als diamant zijn hoge druk en temperatuur nodig. Als je naar het binnenste van de aarde kijkt, moet je minimaal op 140 km diepte zitten voor de vorming. Zit je minder diep, dan ontstaat grafiet. Ook een reeds gevormde diamant die te langzaam naar het oppervlak beweegt, zal weer geheel in grafiet omvormen voordat hij het oppervlak bereikt.

De meeste diamant heeft zich gevormd aan de onderkant van de aardkorst, op plekken waar de mantel minimaal 140 km dik is. De meeste diamant is al zo'n miljard jaar geleden uitgekristalliseerd. De diamant heeft zich vervolgens een paar honderd miljoen jaar op dezelfde plek bevonden, totdat het via vulkanisme naar het oppervlak getransporteerd is.



Figuur 1 (uit: Gems & Gemology winter 2013)

De zone waar deze diamant zich gevormd heeft is rijk aan stikstof, waardoor een deel van de koolstof atomen door stikstof vervangen is. Deze stikstofrijke diamant noemen we diamant type I. Gemiddeld bevat deze diamant 235 ppm aan stikstof.

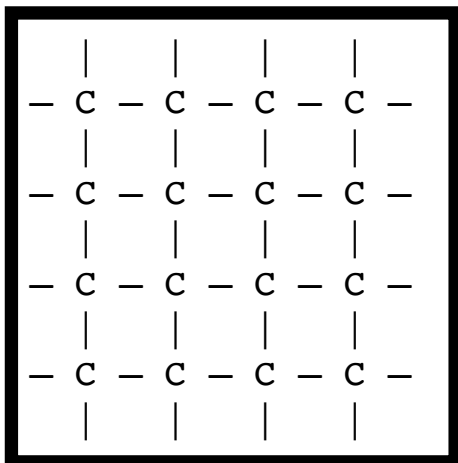
Naast de onderkant van de aardkorst vormt zich ook diamant in aardschollen die door tektonische beweging, diep naar het binnenste van de aarde geduwd worden. Je moet dan denken aan dieptes van 400 tot 800 km diepte. Dit is een stikstof arme zone en de hier gevormde diamant is daardoor grotendeels vrij van stikstof. (Gemiddeld 17 ppm stikstof) Deze stikstofarme diamant noemen we type II. Dit type II is zeldzaam en bedraagt minder dan 2% van alle diamant van siersteen kwaliteit.

Wil je meer weten over het ontstaan van diamant, lees dan b.v. het wetenschappelijke artikel [Understanding the geology of diamonds](#) in Gems & Gemology winter 2013.

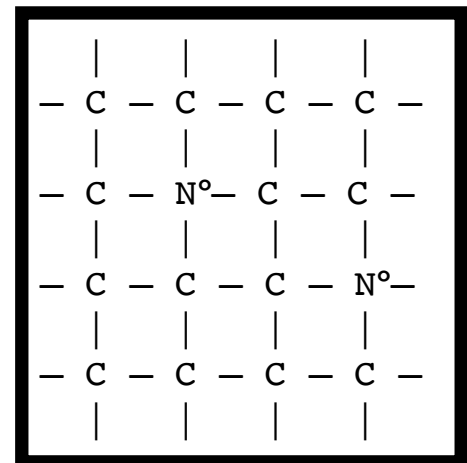
Bron van de gele kleur in diamant

Om uit te leggen waar de kleur vandaan komt, moeten we het kristalrooster beter bekijken. Een koolstof atoom heeft 4 elektronen in zijn buitenste schil. Hiermee maakt het een chemische binding met 4 omringende koolstof atomen. Dit is een drie-dimensionaal rooster, maar voor het gemak zal ik het hier twee-dimensionaal weergeven zodat het beter te visualiseren is. De weergave klopt dus niet helemaal, maar voor de uitleg van wat er gebeurd is het niet essentieel.

In figuur 2a is een diamant rooster weergegeven van een type II diamant die alleen uit koolstof bestaat. Dit rooster is doorzichtig voor zichtbare en UV straling en is daarom volledig kleurloos. Maar zoals eerder gememoreerd ziet minder dan 2% van alle diamant er zo uit. Bij de meeste diamanten zijn een paar honderd koolstof atomen per miljoen koolstof atomen door stikstof vervangen. Stikstof heeft echter 5 elektronen in de buitenste schil. Vier ervan gaan een binding aan met de omringende koolstof atomen. Het vijfde elektron blijft vrij. In figuur 2b is dat vrije elektron aangegeven met een klein rondje bij de N. Dit vrije elektron absorbeert heel goed blauw licht, waardoor de steen een gele kleur krijgt.



Figuur 2a. Diamant type II



Figuur 2b. Diamant type Ib

Door de grote hitte onder de grond, trillen de atomen meer dan bij kamertemperatuur en af en toe zullen er twee atomen van plaats wisselen. Dit proces gaat erg langzaam, maar soms komen twee van deze losse stikstofatomen naast elkaar te liggen. Figuur 3a. Nu zullen beide losse elektronen samen een nieuwe binding aangaan, waardoor de twee stikstof atomen via een dubbele binding aan elkaar komen te zitten. Figuur 3b.

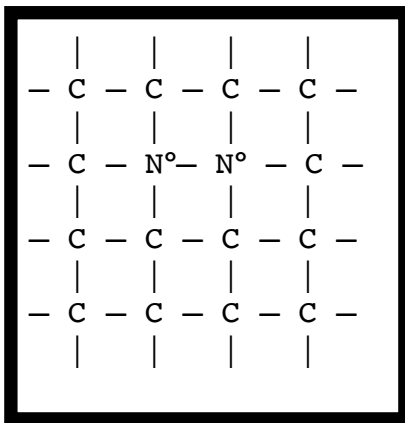
Deze dubbele binding is veel sterker dan de enkele binding, waardoor het nu nog meer moeite kost om de atomen door trilling van hun plek te krijgen. Als de diamant de tijd krijgt dan zullen heel langzaam bijna alle losse stikstof atomen omgezet worden in clusters van twee dubbel gebonden stikstof atomen. Deze clusters absorberen geen blauw licht meer, waardoor ze optisch wit worden. Wel is het zo, dat deze clusters nu kortgolvlige UV-C straling gaan absorberen. (Zie later).

Het type diamant met losse stikstof atomen noemen we Type Ib. Dit is een subtype van type I. Bij de vorming van diamant zal stikstof altijd op deze manier ingebouwd worden en dus een gele steen geven. Het omzetten van een type Ib tot een type Ia diamant voltrekt zich in enkele miljoenen jaren. In de natuur komt deze Ib vorm daardoor vrijwel niet voor omdat de meeste diamant honderden miljoenen jaren op diepte zit en weer grotendeels ontkleurt door clustervorming, voordat het via vulkanisme aan het oppervlak komt.

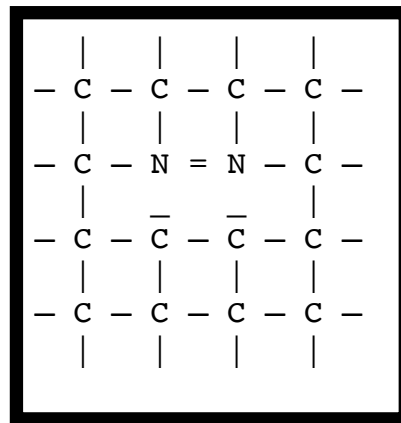
Dit proces van stikstof clustervorming is wel kunstmatig te versnellen door de temperatuur veel hoger te kiezen dan in de natuur, maar dan trillen de atomen zo sterk dat ook de dubbele bindingen breken en een groot deel van de stikstof clusters vrij snel weer opbreekt tot losse atomen. Het lukt bij die hoge temperaturen niet om alle losse stikstof tot clusters te vormen. Zelfs een natuurlijke witte steen wordt onder deze temperaturen weer geel.

Naast een cluster van twee stikstof atomen (A clusters), zoals in figuur 3b getekend, ontstaan er ook clusters van 4 stikstof atomen rond een roostergat (B clusters) zoals in figuur 3c getekend.

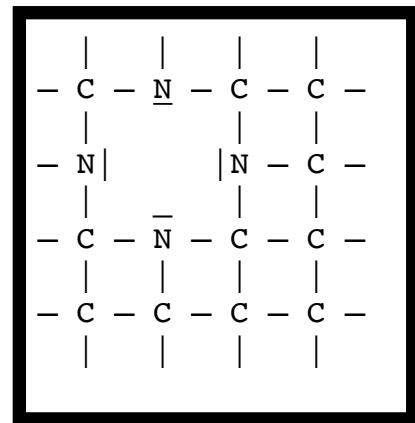
Deze B clusters zijn ook kleurloos maar wel transparant voor UV-C licht. Voor het begrip van de werking van de UV-C tester kan dit type cluster genegeerd worden omdat een steen met alleen B clusters zeldzamer is dan type II diamant. Doorgaans is het een mix van A en B clusters.



Figuur 3a. Overgangsvorm



Figuur 3b. Diamant type IaA



Figuur 3c. Diamant type IaB

De enige manier om kunstmatig een witte diamant te maken, is het zorgen dat er vanaf het begin geen stikstof in het rooster komt. Dus je moet een type II diamant maken. 98% van alle natuurlijke diamant is echter type I. Als je dus een test doet en je ziet dat de steen wit is en uit het stikstof bevattende type I bestaat, dan weet je 100% zeker dat de steen natuurlijk is.

Of de steen type I of II is kun je aan het infrarood spectrum zien, maar daar is ingewikkelde apparatuur voor nodig. Het onderscheid is gemakkelijker te maken door naar de doorlaatbaarheid van kortgolvig UV-C licht te kijken. Is de witte steen ondoorzichtig voor dit UV-C licht, dan is het een type I en dus natuurlijk gevormd. Op dit principe zijn er inmiddels diverse compacte testers van onder de € 700.- in de handel.

Als een steen van J kleur of witter, ondoorzichtig is voor deze kortgolfige UV-C straling, kan met zekerheid gesteld worden dat hij natuurlijk is. Als hij wel doorzichtig is, dan wordt het lastiger. Het kan een steen zijn uit de 2% natuurlijke type II stenen, of hij is synthetisch. Om dan zekerheid te krijgen, moet hij alsnog uitgebreider in een lab onderzocht worden. Maar voor 98% van de natuurlijke stenen geeft deze meting van de UV-C transparantie uitsluitel.

Kleurvoorbeeld stikstof in synthetische diamant

Om het iets concreter te maken hoe sterk losse stikstofatomen briljant kunnen kleuren geef ik hier nog een afbeelding van een serie gelige diamanten die synthetisch gemaakt zijn. Dit is dus een goed voorbeeld van een zeer jong gevormde diamant waar alle stikstof nog geïsoleerd aanwezig is. Alle stenen zijn geanalyseerd en bevatten slechts 1 tot 7 ppm stikstof. Bij de type indeling van diamant valt dit onder de 'stikstofloze' type II diamant. Als grens voor stikstofloos wordt doorgaans een diamant met minder dan 20 ppm stikstof aangehouden. Deze grens van 20 ppm is ooit gekozen omdat dit de detectiegrens was voor de stikstof-piek in een infrarood spectrogram. De latere generatie FTIR spectrometers kunnen wel veel lagere stikstof-concentraties detecteren.



Brijlant uit het CVD proces met het stikstofgehalte in ppm eronder. Bron: The Journal of Gemmology, 34(7), 2015

De kleur van deze gelige diamanten valt in de range very light yellow tot light yellow. (Kleur M tot S. Dat deze lage concentraties geïsoleerd stikstof al zo'n sterke geelkleuring geven, geeft wel aan dat je synthetische stenen alleen wit krijgt door elke verontreiniging met stikstof te voorkomen. In natuurlijke witte stenen zit gemiddeld 100x zoveel stikstof als in deze synthetische diamanten.

Historie type aanduiding bij diamant

Als je opgelet hebt bij de type aanduiding in het voorgaande stuk, zul je gemerkt hebben dat er geen logica in zit als je naar de volgorde van het ontstaan van de clusters kijkt. Dit komt doordat de naamgeving plaats vond, voordat men de onderliggende oorzaak kende. Men heeft gewoon de meest voorkomende verschijningsvorm het laagste nummer gegeven. (De 'I' of de 'a') Voor de geïnteresseerden geef ik hier nog een historische achtergrond voor de naamgeving.

In 1934 werd diamant voor het eerst in type I en type II verdeeld op grond van het transparant zijn voor UV-C straling. De meeste stenen vielen toen onder het type I en de meer zeldzame UV-C doorlatende stenen werden type II genoemd. Dus ook wat later type IaB genoemd werd, viel toen in de type II categorie.

Twintig jaar later ontdekte men dat de UV-C blokkade te maken moest hebben met de aanwezigheid van stikstof. Sindsdien is de aanwezigheid van stikstofpieken in het IR spectrum leidend voor de indeling in type I of II. De belangrijkste pieken in het spectrum heeft men op grond van hun grootte de A, B en C piek genoemd.

Pas rond 1960 heeft men deze pieken aan specifieke stikstof configuraties kunnen toekennen. En wel respectievelijk de N2, N4 en de N1 groep. Toen is ook de onderverdeling in Type IaA, IaB en Ib ontstaan.

De N3 groep komt alleen in erg lage concentraties voor omdat hij snel weer uiteen valt in een N1 + N2 groep of door reageert tot een N4 groep. Daarom bestaat hiervan geen diamant type. Meer over de N3 groep vind je in mijn [artikel over fluorescentie](#).

Zie ook: [Type Classification of Diamonds](#) in Gems & Gemology Summer 2009