

Alunit Mineralinin Jeopolimer Başlangıç Malzemesi Olarak Kullanımı

Hale YILDIZAY¹, Remzi GÖREN², Gürsel YANIK³

¹Dumlupınar Üniversitesi, Kütahya Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Seramik Bölümü, Kütahya

²Dumlupınar Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme ve Seramik Mühendisliği Bölümü, Kütahya

³Dumlupınar Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Kütahya

e-posta: haleyildizay@dpu.edu.tr

Geliş Tarihi: 22.10.2012; Kabul Tarihi: 11.11.2013

Özet

Jeopolimer malzemelerin üretiminde yüksek miktarda reaktif alümina ve silika içeren başlangıç malzemeleri kullanılmaktadır. Bu başlangıç malzemeleri çoğunlukla; uçucu kül, yüksek fırın cürufu, puzzolan, maden atığı, atık cam, inşaat kalıntıları veya doğal yollarla oluşmuş bazı minerallerdir. Yapısında bulunan yüksek alümina ve silika içeriğinden dolayı alunit mineralinin jeopolimer başlangıç malzemesi kullanımının araştırıldığı bu çalışmada alunitin aktif hale getirilmesi ve yeni jeopolimer reçetelerinin geliştirilmesi için çalışmalar yapılmıştır. Çalışmada hazırlanan jeopolimer numunelerinden alınan temsili numunelerin mineralojik ve mikroyapısalkarakterizasyonları sırasıyla X-ışını flüoresans (XRF), X-ışını difraktometresi (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), FTIR teknikleri vasıtasıyla gerçekleştirilmiştir. Ayrıca üretilen jeopolimer malzemelerin 7 gün sonunda oluşan basınç dayanımları ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlar alunit mineralinin kullanımıyla yeni bir başlangıç malzemesinin oluşturulup, jeopolimer üretimi için uygun hale getirilebileceği ve yeni jeopolimer reçetelerinin geliştirilebileceğini göstermiştir.

Anahtar kelimeler

Jeopolimerizasyon;
Alunit minerali;XRD;
FTIR analizi

Use of Alunite as a Starting Material of Geopolymer

Abstract

Production of geopolymer materials used in the starting materials containing high amounts of reactive alumina and silica. This starting material, fly ash, blast furnace slag, pozzolana, mine waste, waste glass, construction residues or some of the minerals formed by natural. Due to the high content of alumina and silica in the structure of the alunite was chosen as a starting material. The use of alunite be activated in this study and have been studied for the development of new recipes for geopolymer. In this study, mineralogical and microstructural characterization of the samples prepared geopolymer representative samples were taken from the X-ray fluorescence (XRF), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) was carried out by means of FTIR techniques. At the end of 7 days compressive strength of the materials produced geopolymer also measured. The results of the use of mineral alunite created a new starting material, can be made suitable for the production geopolymer has improved and new prescriptions geopolymer.

Keywords

Geopolymerization; Alunite; XRD; FTIR analysis

Giriş

Mühendislik olarak üretim ve uygulama örnekleri bir hayli eski olan bu özel inorganik malzemelere "jeopolimer" adının verilmesi 1970'li yılların sonlarına rastlamaktadır. Jeopolimerler; dünyaya 1970'li yılların sonunda ilk olarak Davidovits tarafından düşük sıcaklıkta ve kısa zamanda doğal olarak oluşmuş, amorf ve yarı kristal üç boyutlu alümina silikat yapılardan meydana gelen yüksek mukavemete sahip inorganik çimento alümino silikat jel bağlayıcısı olarak tanıtılmıştır. (Davidovits, 1991)

Jeopolimerik yapılar genellikle Glukhovsky tarafından keşfedilmiş alkali aktive çimentolarla karıştırılmaktadır. Glukhovsky çoğunlukla yüksek miktarda kalsiyum içeriğine sahip cürufularla çalışmıştır. Davidovits ise jeopolimer malzeme üretiminde genellikle içerisinde kalsiyum içeriği bulunmayan killer ve kalsine edilmiş killerle çalışmıştır. (Duxson et al. 2005)

Birçok atık malzeme; uçucu kül, yüksek fırın cürufu, puzzolan, maden atığı, atık cam, inşaat kalıntıları gibi yeterli miktarda reaktif alümina ve silika içeren kaynak malzemeleri doğal jeopolimerizasyon

reaksiyonları için kullanılmaktadır. (Van Jaarsveld et al.1999)

Killer dışında, mika, garnet, sodalit gibi sadece birkaç doğal olarak oluşmuş inorganik mineralin jeopolimer üretiminde kullanılmasıyla ilgili çalışmalar yapılmıştır. (Xuand Van Deventer, 2000)

Türkiye’de alunit minerali yaklaşık 32 milyona yakın bir rezerve sahiptir. En önemli ve halen işletilmekte olan alunit yatağı 7 milyon ton rezerve sahip olup, Kütahya-Gediz Şaphane bölgesinde yaklaşık yer almaktadır. Alunit, $Al_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 \cdot 4Al(OH)_3$, formülüne sahip, jarosit grubunda yer alan inorganik minerallerden biridir. Alunitler bünyelerinde $Al_2(SO_4)_3$ ve K_2SO_4 gibi suda kolay çözünen iki bileşim içermelerine rağmen, strüktürel yapılarından dolayı suda kolay çözünmezler.

Tablo 1. Alunit numunesine ait kantitatif XRF analizi (%ağırlıkça)

Oksit (%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	SO ₃	LOI
Alunit	20,74	17,53	0,57	0,29	0,05	0,25	5,41	0,15	25,28	29,41

2. Materyal ve Metot

2.1. Materyal

Kütahya’nın Şaphane ilçesinde Dostel A.Ş. Mineral tarafından çıkartılan alunit cevheri jeopolimer oluşumu için başlangıç malzemesi olarak seçilmiştir. Çalışmada kullanılan alunit cevheri kırılıp, öğütülerek 63 µm altına elenmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılan alunitin kimyasal analizi Kütahya porselende bulunan Spectro X-Lab 2000 XRF cihazıyla tespit edilerek Tablo 1’de verilmiştir.

Deneylerde termal bozundurma için gerekli olan KOH ve jeopolimerizasyon süreci için gerekli olan NaOH % 98 saflıktadır. Deneysel çalışmada kullanılan sodyum silikat Şişecam Soda Fabrikası ürünü olup % 8,9 Na₂O , % 28,7 SiO₂ ve % 64,8 H₂O içermektedir ve bileşimi Na₂O.3,3SiO₂.25H₂O şeklindedir.

Alkalın silikat solüsyonu, sodyum silikat çözeltisi içerisinde ve sodyum hidroksit pelletlerinin çözüldürülmesiyle hazırlanmış ve hazırlanan çözelti reaksiyona sokulmadan önce oda sıcaklığına soğutulmuştur. Çalışmada kullanılan silis dumanı (amorfsilika) Etibank Antalya Elektrometalurji Sanayi İşletmesi kurumundan temin edilmiştir.

Ayrıca kalsine edilmeden asidik ve bazik ortamda da çözünürlüğü yoktur.

Sadece kalsine edildiklerinde çözünürlükleri artmaktadır. (Küçük and Yıldız, 2006)

Bu çalışmada, Kütahya-Gediz-Şaphane yöresine ait alunit cevherinin öncelikle yapısal özellikleri tespit edilmiş, ardından potasyum hidroksit (KOH)’le kalsine edilerek alunit cevheri içerisindeki sülfatın suda çözünebilir potasyum sülfata [K_2SO_4] dönüştürülmesi sağlanmıştır. Potasyum sülfatın [K_2SO_4] daha sonra 80°C’ta suyla ortamdan uzaklaştırılmıştır ve geri kalan malzemenin jeopolimer üretimi için kullanımı araştırılmıştır.

Çalışmalarda kullanılan silis dumanı KA içerisinde bulunan fakat jeopolimer sentezlemesi için yeterli olmayan aktif silisyumu dengelemek için kullanılmıştır.

2.2. Metot:

Çalışmada doğal alunit içerisindeki sülfatı, sülfat tuzuna dönüştürmek için potasyum hidroksit (KOH) tuzu ile 550°C’ta 2 saat laboratuvar fırınında kalsine edilerek termal bozundurma işlemine tabi tutulmuştur. Termal bozundurma işleminden elde edilen katı ürün sulu ortamda 80°C sıcaklıkta manyetik karıştırıcıda 2 saat çözüldürülmesi sonucunda sülfat tuzları çözelti fazına alınmış ve sonuç olarak potasyum sülfat [K_2SO_4] filtre edilerek yapıdan uzaklaştırılmıştır.

Hazırlanan tozlar etüvde sıcaklığı 105°C’de sabit tutularak kurutulmuş ve homojen bir dağılım için 63 µm altına tekrar elenerek ürün jeopolimer üretimi için başlangıç malzemesi haline getirilmiştir. Malzeme çalışmanın ileriki aşamalarında kullanılmak üzere büyük miktarlarda hazırlanarak stoklanmış ve KA (potasyum hidroksit tuzuyla birlikte 550°C’ta kalsine edilip yıkanmış alunit) kısaltmasıyla tanımlanmıştır. Stoklanan katı ürünün

sülfat bileşiminin %5'in altına düştüğü Tablo 2 'deki XRF analiziyle tespit edilmiştir.

2.3. Jeopolimer sentezi:

Jeopolimer numuneleri KA, silika dumanı ve aktivasyon çözeltisinin karıştırılmasıyla elde edilmiştir. Jeopolimer yapımında kullanılan numunelerin $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 0,8'e eşitlenmiş, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı sırasıyla 3,0–3,5 ve 4 olarak belirlenmiş $\text{Na}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ oranı sırasıyla 13'e sabitlenmiştir. Elde edilen karışımlar daha sonra kapaklı ve ısıya dayanıklı plastik kap içerisine konulmuş ve su kaybını önlemek için kapağı kütleme boyunca kapalı tutulmuş ve 60°C ' ta 24 saat kürlenmiştir. Testler yapılan kadar kürlenmeden sonra 7 gün kapalı olarak bekletilmişlerdir.

Tablo 2. KANumunesine ait kantitatif XRF analizi (% ağırlıkça)

Oksit (%)	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	TiO_2	SO_3	LOI
KA	44,32	39,6	0,63	0,25	0,02	0,5	3,67	0,29	3,37	7,35

2.4. Karakterizasyon

Alünit, KA ve jeopolimer pastasının yapısında bulunan fazların tespiti, Dumlupınar Üniversitesi Seramik Mühendisliği Bölümü'nde bulunan Rigaku Miniflex marka XRD cihazı kullanılarak 2θ 10-50° arasında dakikada 2° tarama hızıyla Cu $K\alpha$ ışınması kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

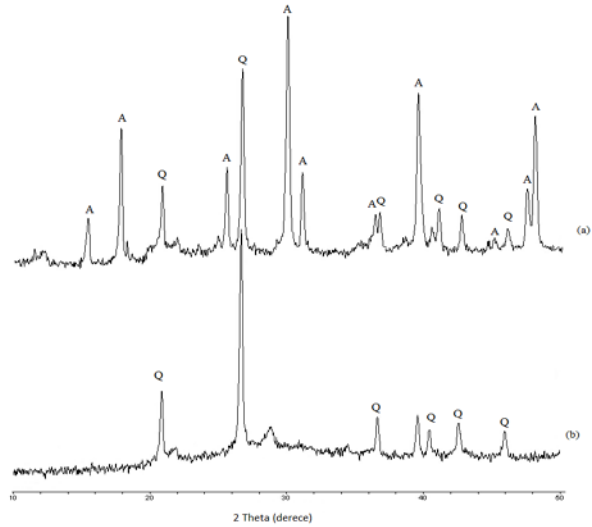
Çalışmada kullanılan FT-IR analizleri Bruker marka Vertex 70 model cihazına bağlı olarak ATR cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Örnekler toz halinde $400-4000\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında ölçülmüştür. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri, Jeol SM-5600 LV adlı elektron mikroskobu kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. X-ray diffraction (XRD)

Alunit ve KA'dan elde edilen temsili XRD spektrumları Şekil 1'de gösterilmiştir. Şekil 1 (a) alunit cevheri içerisinde tespit edilen alunit ve kuvars piklerini göstermektedir. Şekil 1 (b)'de alunit fazı kaybolmuş ve kuvarsla birlikte amorf yapının oluştuğu görülmüştür.

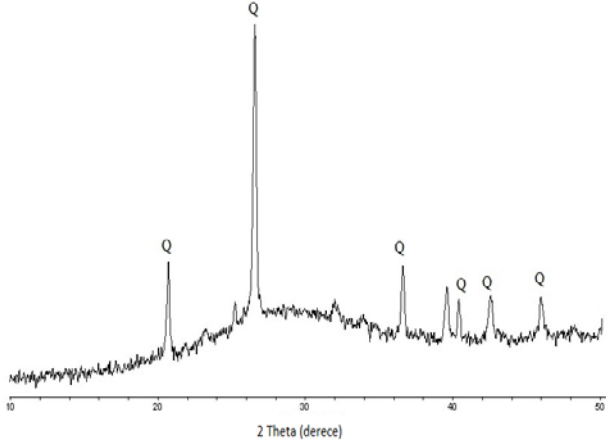
Jeopolimerpasta karışımları içerisine kum katılarak basınç testlerinde daha iyi sonuç almak için çatlamlar engellenmeye çalışılmıştır. Bu amaçla hazırlanan karışıma eklenen kum /KA oranı 3:1 olarak ayarlanmıştır. Basınç dayanımı testi için numuneler silindirik olarak hazırlanmış olup, 25 mm çapında ve 50 mm yüksekliğe sahiptir. Basınç testi için hazırlanmış olan numunelerde kalıp hataları için zımpara ile düzeltme işlemi gerçekleştirilmiştir. Her formülasyon için üç numune ile basınç dayanımı testi gerçekleştirilmiştir. Basınç dayanımı deneyleri için hazırlanan numuneler kürlenmeden sonra 7. gün sonunda test edilmiştir. Jeopolimer harçların basınç dayanımları ELE International basınç dayanım cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 1. (a) Alunit; (b) KA (A: Alunit, Q: Kuvars) ait temsili XRD spektrumu

Jeopolimerik yapılar X-ışını analizlerinde görülen yaklaşık merkezi 2θ 27-29° arasında olan özelliiksiz bir kambur yapıya sahiptirler ve bu yüzden X-ışını amorf malzeme olarak tanımlanmaktadır. (Barbosa et al, 2000). Şekil 2'de KA'nın alkali aktivasyonu ile elde edilmiş jeopolimerik yapının XRD spektrumu görülmektedir. Yapıda kuvars fazının yanı sıra oluşan jeopolimerik kamburda dikkat çekmektedir. Normalde XRD analizlerinde,

jeopolimer için görülen kamburumsu yapı hidrate olmuş birçok çimento malzemesinde de görülmektedir



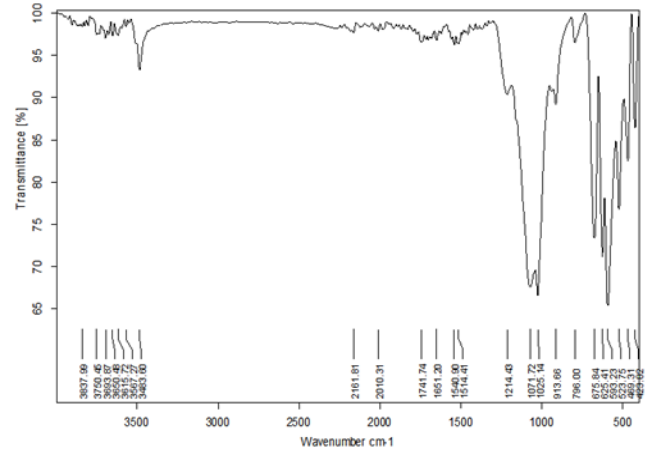
Şekil 2. Jeopolimer numunesine ait temsili XRD spektrumu (Q: Kuvars)

Bu yüzden sadece XRD analizlerinden yapının jeopolimerik yapı olduğunu söylemek mümkün olmamaktadır. Bu bulguyu destekleyebilmek için FTIR gibi yapı analizlerine de ihtiyaç duyulmaktadır.

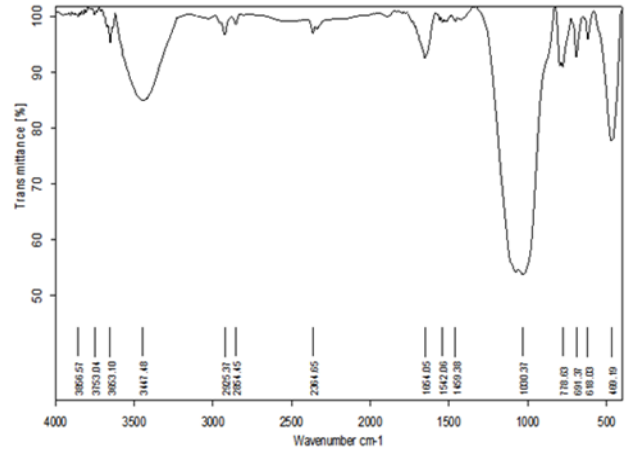
3.2. FT-IR analizi

FT-IR spektroskopisi farklı tipteki malzemelerin moleküller seviyedeki bağlarının çeşitliliğini ayırt etmede kullanılan yardımcı bir analiz yöntemidir. FT-IR spektroskopisi jeopolimerik yapılarda, Si-O-Si ve Al-O bağlarını içeren özellikli molekül yapılarını tanımlamak için kullanılan bir metottur. Alunit, KA ve KA bazlı jeopolimere ait FTIR analizleri Şekil 3'de verilmiştir.

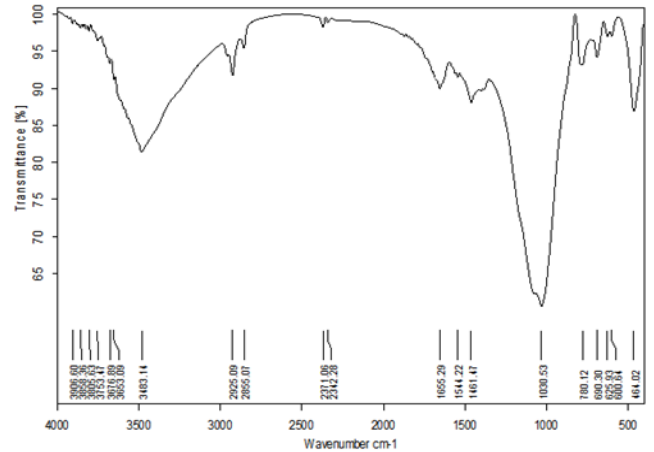
3400-3700 cm^{-1} dalga sayısı bölgesindeki bantlar yapıya bağlı su moleküllerinden kaynaklanmaktadır. Su moleküllerinin jeopolimerizasyonla arttığı görülmektedir. 1650-1660 cm^{-1} dalga sayısı civarındaki pikler H-O-H eğilimini gösterir. (Lee and Van Deventer, 2002) Jeopolimerizasyon için kullanılan suya ait piklerdir. Jeopolimerin sentezi esnasında, reaksiyona girmeyen alkali katyonlar ortamdaki CO_2 ile reaksiyona girmektedir. 1460 cm^{-1} dalga sayısı civarındaki pik ise NaCO_3 'a aittir. (Barbosa et al, 2000) Bu pik C-O titreşim gerinimini işaret etmektedir. Bu pik jeopolimerik malzeme için, jeopolimerizasyon sırasında NaCO_3 oluştuğunu göstermektedir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 3. (a) Alunit; (b) KA; (c) jeopolimer numunelerine ait FTIR spektrumları

Alunitin FT-IR analizindeki spektrumunda 913.6 ve 796 cm^{-1} bulunan ve Al atomlarının altılı koordinasyonunu ifade etmektedir. (Yunsheng et al, 2007) Bu piklerin, alunitin KOH'lakalsinasyonu ve yıkanması sonucunda kaybolduğu görülmektedir. Isıl işlem sonrası ve

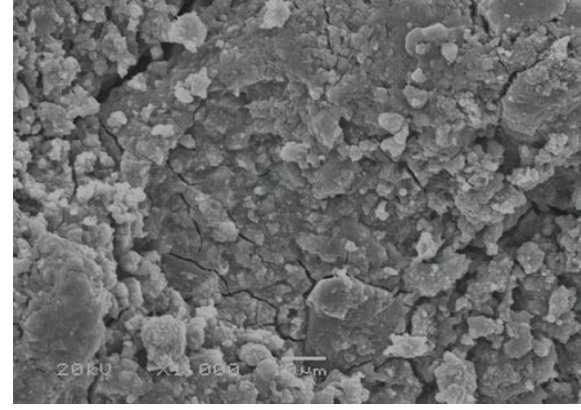
jeopolimerleşme sonrası $778-780\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı arasında oluşan pikler dörtlü koordinasyona sahip alüminyum atomunu içeren Al-O bağlarını ifade etmektedir.

690 cm^{-1} dalga sayısı civarındaki pikler Si-O simetrik titreşim bandını ifade etmektedir. 565 cm^{-1} dalga sayısı civarında yer alan pikler Si-O-Si veya Si-O-Al simetrik gerinimi ifade eder. 460 civarındaki piklerde Si-O-Si veya Si-O-Al ağ yapısı gözlemlenmektedir.

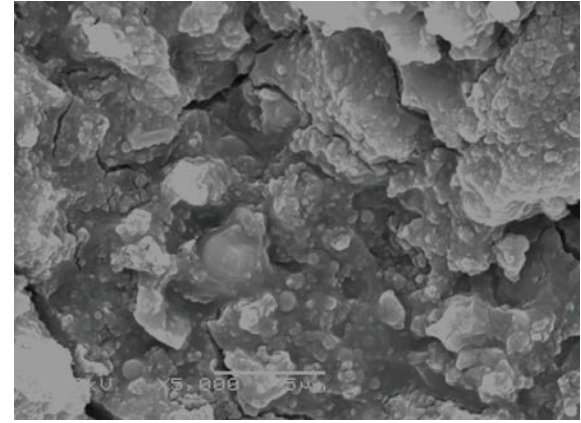
950 ile 1250 cm^{-1} dalga sayısı etrafındaki tüm pikler inorganik polimer matrisler için polisialat ve polisialatsilokso ve aynı zamanda jeopolimerik malzemelerin başlangıç malzemesi için de güçlü titreşimlerdir. (Lee and Van Deventer, 2002) İnorganik polimerler Si-O tetrahedralarından oluşmaktadır. Bu tetrahedralar birbirine köşelerinden oksijen köprüleriyle birbirine bağlıdır. Alunit mineraline ait FTIR analizine baktığımızda 1214 ve 1071 cm^{-1} dalga sayısı civarındaki bu pikin ısıtma işlemi ve jeopolimerizasyonla birlikte 1030 cm^{-1} dalga sayısına çekildiği görülmektedir. Bu çekilme yapısal değişimlerin meydana geldiğinin göstergesi olmaktadır.

3.3.SEM analizi

Jeopolimerler yapılar alümina silikat parçacıklar ve jel yapıdan oluşmaktadır. Mikroyapı analizlerinde; KA tozunun alkali aktivasyonu ile üretilen jeopolimerik yapılar incelenmiştir. Jeopolimerik yapıların hidrasyonu ve mikroyapısal değişimi Şekil 4 (a) ve (b)'de görülmektedir. İncelenen yapılarda yoğun jel yapı ve jeopolimer yapılara özgü olan tipik çatlaklar görülmektedir. KA tanecikleri jel fazla beraber birbirine bağlanmış olduğu tespit edilmiştir. SEM görüntülerinden KA'dan üretilmiş jeopolimer malzemelerinin hidrate olduğu anlaşılmaktadır.



(a)



(b)

Şekil 4. KA tozunun, alkaliyle aktive edilmesiyle hazırlanmış jeopolimerkompozisyondan farklı büyütme oranlarında elde edilen SEM görüntüleri. a) $1000\times$ b) $5000\times$

3.4.Basınç mukavemeti

Basınç mukavemeti testleri birçok çalışmada jeopolimerizasyonun başarısını göstermek için kullanılan metottur. Jeopolimerlerin basınç mukavemeti birçok faktöre bağlıdır. Jel faz mukavemeti, jel faz ve Si/Alpartiküllerinin oranı, dağılımı, jeopolimerlerin amorf doğasına bağlı olduğu tespit edilmiştir. (Komnitsas and Zaharaki, 2007)Yapılan birçok çalışmada jeopolimer malzemelerin erken basınç dayanımına sahip olduğu görülmektedir. Ortalama basınç dayanımı 3 farklı kompozisyona sahip jeopolimer harçları üzerinde gerçekleştirilmiştir. Basınç dayanımı ölçümünde kullanılan numunelerin $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 0,8'e eşitlenmiş, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı sırasıyla 3.0– 3.5 ve 4.0 olarak belirlenmiş $\text{Na}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ oranı sırasıyla 13'e sabitlenmiştir. Kurlama sıcaklığı 60°C , 24 saat olarak seçilmiştir.

Basınç dayanımı $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranının artmasıyla arttığı görülmektedir. Jeopolimerlerin basınç dayanımının $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranın 3'ten 4'e kadar artmasıyla arttığı tespit edilmiştir. KA ile hazırlanan jeopolimer harçlarının 7 gün sonra oluşan basınç dayanımlarının yüksek olduğu görülmektedir.

Tablo 3. KA'nın alkali aktivasyonu ile üretilmiş jeopolimerik ürünlerin 7 günlük ortalama basınç dayanımı

Numune	SiO_2 / Al_2O_3	$\text{Na}_2\text{O}/$ Al_2O_3	$\text{H}_2\text{O}/$ Na_2O	7 günlük basınç dayanımı (MPa)
JA	3.0	0.8	13	28
JB	3.5	0.8	13	31
JC	4.0	0.8	13	35

4. Sonuç

Yapılan deneyler ve analizler sonucunda elde edilen bulgular genel olarak aşağıdaki gibi özetlenebilir.

- Yapısında bulunan yüksek alümina ve silika içeriğinden dolayı tercih edilen alunit mineralinin jeopolimer başlangıç malzemesi olarak kullanımının mümkün olabileceği saptanmıştır.
- Jeopolimer için kullanılan diğer başlangıç malzemeleriyle karşılaştırılınca daha düşük sıcaklıklarda elde edilen KA tozu ve yan ürün olarak elde edilen sodyum sülfat (K_2SO_4) alunit cevherini avantajlı hale gelmesine neden olmuştur.
- Yapılan çalışmadaki XRD analizlerinden oluşan jeopolimer yapının XRD amorf olduğu görülmektedir.
- FTIR analizlerinden atomların birbirine bağlanış şekline göre, bu yapıların jeopolimer yapıları olduğu desteklenmektedir.
- SEM analizlerinde birçok çalışmada olduğu gibi tipik jeopolimer çatlakları ve hidratasyonu görülmektedir.
- Çalışmada üretilen jeopolimerlerin erken basınç dayanımı gösterdiği basınç dayanım testlerinden anlaşılmaktadır.

Kaynaklar

- Barbosa, V., MacKenzie, K., Thaumaturgo, C., 2000. Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymer. *International Journal of Inorganic Materials* 2, 309–317.
- Duxson P, Fernandez-Jimenez A, Provis JL, Luckey GC, Palomo A, van Deventer JSJ., 2007. Geopolymer technology: the current state of the art. *J Mater Sci*,; 42(9), 2917–2933.
- Davidovits, J., 1991. Geopolymer: inorganic polymeric new materials. *Journal of Thermal Analysis*, 37, 1633–1656.
- Duxson, P., Provis, J.L., Lukey, G. C., Mallicoat, S.W., Kriven, W. M. and Van Deventer, J.S.J., 2005. Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 269, 47–58.
- Küçük, F ve Yıldız, K., 2006. The decomposition kinetics of mechanically activated alunit ore in air atmosphere by thermogravimetry. *Thermochimica Acta*, 448, 107–110.
- Komnitsas, K., Zaharaki, D., 2007. Geopolymerisation: A review and prospects for the minerals industry. *Minerals Engineering*, 20:, 1261–1277
- Lee, W.K.W. and Van Deventer, J.S.J., 2002. The effects of inorganic salt contamination on the strength and durability of geopolymers. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 211, 115–126
- Van Jaarsveld, J.G.S., Van Deventer, J.S.J. and Lorenzen, 1997. The potential use of geopolymeric material to immobilise toxic metals. Part I. Theory and applications, *Minerals Engineering*, 10 (7), 659–669.
- Van Jaarsveld, J.G.S., Van Deventer, J.S.J. and Schwartzmann, A., 1999. The potential use of geopolymeric material to immobilise toxic metals. Part II. Material and leaching characteristics, *Minerals Engineering*, 12 (1), 75–91.
- Yunsheng Z., Wei, S., Qianli, C and Lin C., 2007. Synthesis and heavy metal immobilization behaviors of slag based geopolymer. *Journal of Hazardous Materials*, 143, 206–213
- Xu, H. and Van Deventer, JSJ., 2000. The geopolymerisation of alumino-silicate minerals. *International Journal of Minerals Processing*, 59, 247–266.