

Ползуновский вестник. 2025. № 2. С. 163–167. Polzunovskiy vestnik. 2025;2: 163–167.

Научная статья

2.6.11 –. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов (технические науки) 2.6.17 – Материаловедение (технические науки) УДК 549.6

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2025.02.025



ПОЛУЧЕНИЕ ДИОПСИДА НА ОСНОВЕ ЗОЛЫ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ МЕТОДОМ ТВЕРДОФАЗНОГО СИНТЕЗА

Илья Дмитриевич Твердов ¹, Елена Михайловна Готлиб ², Алина Равилевна Валеева ³, Екатерина Сергеевна Ямалеева ⁴,

- ¹ Университете Иннополис, Иннополис, Россия, idtverdov@gmail.com, https://orcid.org/0000-0002-7524-3038
- ² Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия eqotlib@yandex.ru, https://orcid.org/0000-0003-2318-7333
- ³ Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева КАИ, Казань, Россия, alina.valeevaa@yandex.ru, https://orcid.org/0000-0002-9159-7863
- ⁴ Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия curls888@yandex.ru, https://orcid.org/0000-0002-5754-205X

Аннотация. Эффективность применения диопсида в рецептуре керамических и других строительных материалов, а также для наполнения полимерных композиций, и одновременные сложности при его промышленной добыче и переработке делают актуальным синтез диопсида на основе доступных исходных компонентов, например, продукта карбонизации отхода рисового производства. При этом для получения данного минерала перспективно использовать достаточно простой и дешевый твердофазный синтез золы рисовой шелухи и доломит как доступный источник кальция и магния.

Оптимизация соотношения исходных компонентов в шихте проводилась на основе анализа фазового состава продукта твердофазной реакции методом РКФА с целью получения максимального содержания диопсида у синтезированного кальция магниевого силиката. Плавку проводили 3 часа при 1100 °C. Снижение температуры твердофазного синтеза было достигнуто за счет добавления плавня — борной кислоты. Установлено, что максимальное содержание диопсида (96 %) обеспечивает состав шихты (%): плавня — 5, золы рисовой шелухи — 37, доломита — 58. Хвостовыми примесями при этом являются кристобалит и акерманит (кристаллические оксиды кремния). Необходимость существенного избытка доломита, по отношению к золе рисовой шелухи, обусловлена тем, что в процессе синтеза диопсида доломит разлагается с выделением углекислого газа, что приводит к пористости получаемого продукта, которая относительно невысокая. Образец оптимального состава имеет довольно равномерную структуру, согласно данным электронно-микроскопического анализа.

На однородность его структуры указывает также унимодальное, относительно узкое распределение частиц по размерам, у максимального количества которых диаметр порядка 1 мкм. Синтетический диопсид имеет близкие к нейтральным значения рН, вероятно, из-за использования при его получении борной кислоты, и невысокие значения маслоемкости из-за относительно небольшого общего объема пор.

Ключевые слова: диопсид, зола рисовой шелухи, фазовый состав, твердофазный синтез, дисперсность, пористость.

Благодарности: авторы выражают признательность сотрудникам комплексной лаборатории «Нано Аналитика»

Для цитирования: Твердов И. Д., Готлиб Е. М., Валеева А. Р., Ямалеева Е. С. Получение диопсида на основе золы рисовой шелухи методом твердофазного синтеза // Ползуновский вестник. 2025. № 2, С. 163–167. doi: 10.25712/ASTU. 2072-8921.2025.02.025. EDN: https://elibrary.ru/VGKBHK.

Original article

PRODUCTION OF DIOPSIDE BASED ON RICE HUSK ASH BY SOLID-PHASE SYNTHESIS METHOD

Ilya D. Tverdov ¹, Elena M. Gotlib ², Alina R. Valeeva ³, Ekaterina S. Yamaleeva ⁴

- ¹ Innopolis University, Innopolis, Russia, idtverdov@gmail.com, https://orcid.org/0000-0002-7524-3038e
- ² Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia egotlib@yandex.ru, https://orcid.org/0000-0003-2318-7333
- ³ Kazan National Research Technical University named after. A.N. Tupolev KAI, Kazan, Russia, alina.valeevaa@yandex.ru, https://orcid.org/0000-0002-9159-7863
- ⁴ Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia curls888@yandex.ru, https://orcid.org/0000-0002-5754-205X

[©] Твердов И. Д., Готлиб Е. М., Валеева А. Р., Ямалеева Е. С., 2025

Abstract. The effectiveness of using diopside in the formulation of ceramic and other building materials, as well as for filling polymer compositions, and the simultaneous difficulties in its industrial extraction and processing make it relevant to synthesize diopside based on available starting components, for example, the carbonization product of rice production waste. At the same time, to obtain this mineral it is promising to use a fairly simple and cheap solid-phase synthesis of rice husk ash and dolomite as an accessible source of calcium and magnesium.

Optimization of the ratio of the initial components in the charge was carried out on the basis of an analysis of the phase composition of the solid-phase reaction product using the XRF method, in order to obtain the maximum diopside content of the synthesized calcium magnesium silicate. Melting was carried out for 3 hours at 1100 °C. A decrease in the temperature of solid-phase synthesis was achieved by adding flux - boric acid. It has been established that the maximum content of diopside (96%) is provided by the composition of the charge (%): flux - 5, rice husk ash - 37, dolomite -58. The tail impurities in this case are cristobalite and ackermanite (crystalline silicon oxides). The need for a significant excess of dolomite in relation to rice husk ash is due to the fact that during the synthesis of diopside, dolomite decomposes with the release of carbon dioxide, which leads to the porosity of the resulting product, which is relatively low. A sample of the optimal composition has a fairly uniform structure, according to electron microscopic analysis.

The homogeneity of its structure is also indicated by the unimodal, relatively narrow distribution of particle sizes, the maximum number of which has a diameter of about 1 µm. Synthetic diopside has close to neutral pH values, probably due to the use of boric acid in its preparation, and low oil absorption values due to the relatively small total pore volume.

Keywords: diopside, rice husk ash, phase composition, solid-phase synthesis, dispersity, porosity. **Acknowledgements:** the authors are grateful to the staff of the «NanoAnalytics» integrated laboratory.

For citation: Tverdov, I.D., Gotlib, E.M., Valeeva, A.R. & Yamaleeva, E.S. (2025). Production of diopside based on rice husk ash by solid-phase synthesis method. *Polzunovskiy vestnik*, (2), 163-167. (In Russ). doi: 10/25712/ASTU.2072-8921.2025.02.025. EDN: https://elibrary.ru/VGKBHK.

ВВЕДЕНИЕ

Диопсид успешно используется в рецептуре различных строительных материалов [1, 2], в частности, для производства керамических изделий и фаянса, сухих смесей, а также он интересен как наполнитель полимерных композиций [3, 4].

Однако в связи со сложностью и трудозатратностью разработки отечественных месторождений этого кальций-магниевого силиката (КМС) [5] рационально получать синтетический кальций-магниевый силикат. Например, для этого эффективно использовать в качестве одного из компонентов продукт карбонизации отхода производства риса (ЗРШ) [6], который широко известен для получения волластонита [7]. Но мы нашли только одну работу иностранных авторов [8], посвященную применению ее для синтеза диопсида.

МЕТОДЫ

Твердофазным методом в муфельной печи при термической обработке 3 часа при 1100 °С из ЗРШ (ТУ23.20.13.-004-92313540-2018) и доломита (ГОСТ 23672-2020), при их разных соотношениях в шихте, в присутствии 5 % плавня — борной кислоты (ГОСТ 18704-78), был получен синтетический диопсид (СД) [9].

На многофункциональном дифрактометре Rigaku Smart Lab оценивалась фазовая структура синтезированного кальций-магниевого силиката

Методами Брунауэра, Эммета и Теллера (BET – метод ISO 9277:2010 газовой низкотемпературной сорбции азота и газопоглощения (ISO 15901-2:2006) на приборе Quantachrome Nova 1200e определялись параметры пористости структуры СД.

рН-метром марки SevenMulti при 20 °С определялись кислотно-основные свойства поверхности полученных наполнителей

Методом лазерной дифракции определялся размер частиц СД (ГОСТ Р 8.777-2011).

Маслоемкость определялся по ГОСТ 21119.8-75. На растровом микроскопе Jeol JSM7001F с использованием детектора Oxford X-max 80 определялась структура наполнителей.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Авторы [8] получали синтетический диопсид (СД) с использованием ЗРШ золь-гель методом.

Несмотря на высокий выход и качество синтезированного ими продукта [8], по нашему мнению, твердофазный синтез является наиболее легким и недорогим методом получения диопсида.

Конечно, для большего выхода целевого продукта при использовании этого способа и интенсивного фазообразования при спекании компонентов необходима изотермическая выдержка исходной смеси при относительно высокой температуре [2].

В то же время длительность процесса твердофазного синтеза значительно меньше, чем при применении гель-золь метода, и нет необходимости в использовании дополнительных химических реактивов, за исключением плавня [10].

Использование доломита рационально из-за его доступности и более простой подготовки шихты вследствие оптимального состава этого кальциймагниевого карбоната[11].

Оптимизация соотношения исходных компонентов в шихте проводилась на основе анализа фазового состава продукта твердофазной реакции методом РКФА [10] с целью получения максимального содержания диопсида у синтезированного кальция магниевого силиката.

Золу рисовой шелухи и доломит предварительно измельчали до размера частиц 24–125 мкм в планетарной мельнице Pulverisette 7 с использованием керамической ступки и десяти шариков (скорость вращения 200 об/мин, время — 10 минут), после смешивали с порошком борной кислоты в соответствующих соотношениях (табл. 1) в той же планетарной мельнице [10].

Полученную смесь обжигали в тиглях корундового типа в муфельной лабораторной печи марки Snol.

Плавку осуществляли при изотермической выдержке 3 часа при 1100 °С и скорости повышения температуры 5 град/мин. Затем расплав медленно охлаждали в этой же печи после ее выключения. Полученный спёкшийся продукт извлекали из тигля и измельчали в ступке до однородной массы (рис. 1) [12].

Нам удалось упростить технологию синтеза диопсида по сравнению с известными способами [8, 13] и значительно снизить время выхода целевого продукта.

ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 2 2025

ПОЛУЧЕНИЕ ДИОПСИДА НА ОСНОВЕ ЗОЛЫ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ МЕТОДОМ ТВЕРДОФАЗНОГО СИНТЕЗА

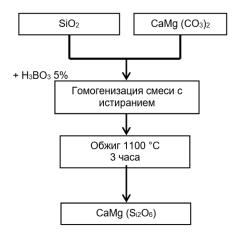


Рисунок 1 – Технологическая схема получения диопсида на основе 3РШ

Figure 1 – Technological scheme for the production of diopside based on RHA

ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные результаты (рис. 1) свидетельствуют о том, что максимальное содержание диопсида (96 %) в составе синтезированных образцов обеспечивает концентрация в шихте (%) плавня – 5, ЗРШ – 37, доломита – 58. Хвостовыми примесями при этом являются кристобалит и акерманит (кристаллические оксиды кремния).

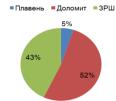




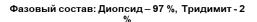
Кальций-магниевый силикат № 1 Фазовый состав: Диопсид – 97 %, Тридимит – 2 %, Кристоболит - 1 %



Кальций-магниевый силикат № 2 Фазовый состав: Диопсид – 97 %, Тридимит – 2 %, Кварц и кристоболит - следы



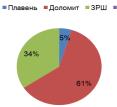
Кальций-магниевый силикат № 3





Кальций-магниевый силикат № 4

Фазовый состав: Диопсид – 51 %, Тридимит - 29 %, Акерманит - 19 %, Кристоболит - 1 %



Кальций-магниевый силикат № 5

Фазовый состав: Диопсид – 88 %, Акерманит - 11 %, Кристоболит - 1 %

Плавень Доломит ЗРШ

35%

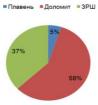
Кальций-магниевый силикат № 6

Фазовый состав: Диопсид — 83 %, Акерманит - 14 %, Кристоболит - 2 %, Тримидит - 1 %



Кальций-магниевый силикат № 7

Фазовый состав: Диопсид – 96 %, Акерманит - 3 %, Кристоболит - 1 %



Кальций-магниевый силикат № 8

Рисунок 2 – Фазовый состав КМС, синтезированных на основе шихты с разным соотношением компонентов ЗРШ:Доломит:Плавень

Figure 2 – Phase composition of CMS synthesized on the basis of a charge with different ratios of the components:

AGR:Dolomite:Plaven

Таким образом, максимальное количество целевого компонента (диопсида) содержит образец, синтез которого проводился при значительно большем содержании доломита, чем ЗРШ. Это можно объяснить разложением доломита с получением углекислого газа и оксидов магния и кальция в процессе синтеза диопсида. В результате выравнива-

Таблица 1 – Пористость синтетического диопсида

Table 1 - Porosity of synthetic diopside

ется соотношение этих оксидов с диоксидом кремния из продукта карбонизации отхода производства риса.

Разложение доломита приводит к пористости СД, которая относительно невысокая (табл. 1).

Удельная поверхность пор БЭТ, м²/г	Общий объем пор по ВЈН, см³/г	Средний диаметр пор по BJH, нм
0,614	0,001	4,11

При неоптимальном составе шихты получаемый продукт, кроме кристаллических оксидов кремния, содержит еще акерманит (Ca_2Mg [Si_2O_7]) — кальциймагниевый силикат, отличающийся от диопсида строением кристаллической решетки [4,14], а также форстерит (Mg_2SiO_4) — ортосиликат магния. В составе одного из полученных образцов обнаружено небольшое (7 %) содержание волластонита (рис. 3).



Рисунок 3 – Электронно-микроскопический снимок СД (увеличение $2 \cdot 10^3 x$)

Figure 3 –Electron microscopic image of SD (magnification 2·10³x)

Образец с наибольшим содержанием диопсида (96 %) имеет довольно равномерную структуру, согласно данным электронно-микроскопического анализа (рис. 3). На однородность его структуры указывает также унимодальное, достаточно однородное распределение частиц по размерам (рис. 4).

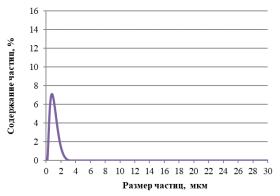


Рисунок 4 – Характер распределения частиц СД по размерам

Figure 4 - The nature of the particle size distribution of SD

Синтезированный продукт имеет частицы диаметром от 1 до 3 мкм (рис. 4), и их средняя удельная площадь 1958 см 2 /см 3 .

Получен достаточно тонкодисперсный наполнитель, что должно положительно сказаться на расши-

рении областей его применения при изготовлении отделочных материалов, в частности керамической плитки.

Таблица 2 — Маслоемкость и кислотно-основные свойства наполнителя

Table 2 – Oil capacity and acid-base properties of the filler

Маслоемкость,	рН водной вытяжки
г/100 г	(20°C)
13	8

Синтетический диопсид имеет близкие к нейтральным значения рН (табл. 2), вероятно, из-за использования при его получении борной кислоты, для снижения температуры спекания исходных компонентов [4]. У него невысокие значения маслоемкости из-за небольшого объема пор (табл. 2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе анализа фазовой структуры получаемого продукта определен оптимальный состав исходной смеси для синтеза по твердофазной реакции кальций-магниевого силиката с максимальным содержанием диопсида. Установлен высокий выход целевого продукта и наличие у него довольно однородной структуры, относительно невысокой пористости, низкой маслоемкости и нейтральной природы поверхности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Верещагин В.И., Бурученко А.Е., Меньшикова В.К. Безусадочный облицовочный керамический материал на основе диопсидового сырья // Современные проблемы науки и образования. 2015. № 1–1. С. 13–19.
- 2. Верещагин В.И., Могилевская Н.В., Сафонова Т.В. Спекание и прочность стеновой керамики и фаянса из композиций глинистого и диопсидсодержащего сырья // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. 2019. Т. 21. № 6. С. 122–133. doi: 10.31675/1607-1859-2019-21-6-122-133.
- 3. Исследование материалов на основе полиэфирной смолы и диопсида / В.В. Козик [и др.] // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2004. Т. 47. № 1. С. 112–115.
- 4. Готлиб Е.М., Ямалеева Е.С. Диопсид содержащие наполнители // Мин-во образ. и науки России, Казан. нац. исслед. технол. ун-т. Казань : КНИТУ, 2023. 106 с.
- 5. Synthesis, phase composition and microstructure of colored ceramic materials based on diopside / L. Lakov [et al] // International scientific journal Materials science. 2020. I. 3. P. 77–79.
- 6. Rohani A.B. Production of High Purity Amorphous Silica from Rice Husk / A.B. Rohani, Y. Rosiyah, N.G. Seng // Procedia Chemistry. 2016. V. 19. P. 189–195.
- 7. Synthesis and Characterization of Nano-Wollastonite from Rice Husk Ash and Limestone / H. Ismail [et al] // Materials Science Forum. 2013. Vol. 756. P. 43–47.
- 8. A novel cost-effective approach to fabricate diopside bioceramics / P.A. Srinath [et al] // Advanced powder technology. 2021. V. 32. No 3. P. 875–884.

ПОЛУЧЕНИЕ ДИОПСИДА НА ОСНОВЕ ЗОЛЫ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ МЕТОДОМ ТВЕРДОФАЗНОГО СИНТЕЗА

- 9. Диопсид как наполнитель эпоксидных полимеров. / И.Д. Твердов [и др.] // Южно-Сибирский научный вестник. 2023. № 4. С. 11–15.
- 10. Способ получения диопсида: пат. 2801146 Рос. Федерация № 2022131067; заявл. 29.11.2022; опубл. 02.08.2023, Бюл. № 22. 2 10.
- 11. Vereshchagin V.I. Ceramic tiles containing diopside and clay raw materials from Khakassia / V.I. Vereshchagin // Glass and Ceramics. 2000. Vol. 57. P. 87–90. doi:10.1007/BF026815.
- 12. Готлиб Е.М., Ямалеева Е.С., Твердов И.Д., Мишагин К.А., Ха Ф.Т.Н. Применение рисовой шелухи как сырья для получения волластонит- и диопсидсодержащих наполнителей // Материалы XVIII Всероссийской научно-практической конференции с международным участием Экология родного края: проблемы и пути их решения. Киров: Изд-во: Вятский государственный университет, 2023. Т. 1. С. 418–421.
- 13. Biomineralization, antibacterial activity and mechanical properties of biowaste derived diopside nanopowders / R. Choudhary [et al] // Adv Powder Technol. 2019. Vol. 30. Is. 9. P. 1950–1964. https://doi.org/10.1016/j.apt. 2019.06.014.
- 14. Effect of Cr_2O_3 on Crystallization of Diopside Glass-Ceramics / Y. Wang [et al] // Crystals. 2022. Vol. 12, P. 1714. https://doi.org/10.3390/cryst12121714.

Информация об авторах

- И. Д. Твердов инженер, университета Иннополис.
- Е. М. Готлиб доктор технических наук, профессор, профессор кафедры «Технологии синтетического каучука» Казанского национального исследовательского технологического университета.
- А. Р. Валеева кандидат технических наук, доцент кафедры «Материаловедение, сварка, и производственная безопасность» Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева – КАИ.
- Е. С. Ямалеева кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры «Медицинская инженерия» Казанского национального исследовательского технологического университета.

REFERENCES

- 1. Vereshchagin, V.I., Buruchenko, A.E., Menshikova, V.K. (2015). Non-detrectationem contra materiam ceramicam fundatam in diopside materiarum rudium. *Problemata moderna scientiae et educationis*. (№ 1-1). 13-19. (In Russ.).
- 2. Vereshchagin, V.I., Mogilevskaya, N.V. & Safonova, T.V. (2019). Sintering and strength of wall ceramics and faience from compositions of clay and diopside-containing raw materials. *Bulletin of the Tomsk State University of Architecture and Civil Engineering.* (Vol. 21). (№ 6). 122-133. (In Russ.). doi: 10.31675/1607-1859-2019-216-122-133.
- 3. Kozik, V.V., Borodina, I.A., Borilo, L.P. & Slizhov, Yu.G. (2004). Research of materials based on polyester resin and diopside. *Izvestia of Higher educational institutions.* Chemistry and chemical technology. (Vol. 47). (№ 1). 112-115.
- 4. Gotlib, E.M. & Yamaleeva, E.S. (2023). Diopside continens fillerum. Kazan. nationalis investigationis technol. univ. Kazan: KNRTU. 106.

- 5. Lakov, L., Jivov, B., Aleksandrova, M., Yordanov, S. & Toncheva, K. (2020). Synthesis, phase composition and microstructure of colored ceramic materials based on diopside International scientific journal Materials science. (ls. 3). 77-79.
- 6. Rohan,i A.B., Rosiyah, Y. & Seng, N.G. (2016). Production of High Purity Amorphous Silica from Rice Husk. *Procedia Chemia*. (Vol. 19). 189-195.
- 7. Ismail, H., Shamsudin, R., Azmi, M., Hamid, A. & Jalar, A. (2013). Synthesis et Characterizationis Nano-Wollastonitae ex Rice Husk Cinerum et Limestone. *Materiae Scientiae Forum.* (Vol. 756). 43-47.
- 8. Srinath, P.A., Azeem, P.V., Reddy, K., Chiranjeevi, P.B., Prasada, R.R. (2021). A novel cost-effective approach to fabricate diopside bioceramics. Advanced powder technology. (Vol. 32). (№ 3). 875-884.
- 9. Tverdov, I.D., Gotlib, E.M., Ntsoumou, R.S. & Yamaleeva, E.S. (2023). Diopside as an epoxy polymer filler. South Siberian Scientific Bulletin. (№ 4). 11-15.
- 10. Tverdov, I.D., Galimov, E.R., Gotlib, E.M. & Yamaleeva, E.S. (2022). Diopsis obtinendi methodus. *Pat.* 2801146. *Russian Federation, published on 08.02.2023*. Bull. No. 2022131067. (In Russ.).
- Bull. No. 2022131067. (In Russ.).
 11. Vereshchagin, V.I. (2000). Tegulae ceramicae con-tinentis diopside et argillae materiae rudis ex Khakassia. *Vitrum et Ceramicum*. (Vol. 57). 87-90. doi: 10.1007/BF026815.
- 12. Gotlib, E.M., Yamaleeva, E.S., Tverdov, I.D., Mishagin, K.A. & Kha, F.T.N. (2023). The use of rice husk as a raw material for the production of wollastonite- and diopside-containing fillers. *Materials of the XVIII All-Russian Scientific and Practical Conference with International Participation Ecology of the native land: problems and ways to solve them.* Kirov: Publishing house: Vyatka State University (Is. 1). 418-421. (In Russ.).
- 13. Choudhary, R., Venkatraman, S.K, Chatterjee, A., Vecstaudza, J., Yáñez-Gascón, M.J., Pérez-Sánchez, H., Locs, J., Jayanthi, Abraham & Sasikumar, S. (2019). Biomineralizationem, actionem antibacterialem et mechanicas proprietates diopside nanopowders deductae biovasti. *Adv Powder Technol.* (Vol. 30). (Is. 9). 1950-1964. https://doi.org/10.1016/j.apt.2019.06.014.
- 14. Wang, Y., Zhang, Y., Chai, Y., Zhao, F. & Luo, G. (2022). Effectum Cr_2O_3 in Crystallization de Diopside vitreo-Ceramics. *Crystal.* (Vol. XII) 1714. https://doi.org/10.3390/cryst12121714

Information about the authors

- I.D. Tverdov Innopolis University, Innopolis.
- E.T. Gotlib Doctor of Technical Sciences, Professor of the Department of Synthetic Rubber Technologies at Kazan National Research Technological University.
- A.R. Valeeva Candidate of Technical Sciences, Associate Professor at the Department of Materials Science, Welding, and Industrial Safety, Kazan National Research Technical University. A.N. Tupolev KAI.
- E.S. Yamaleeva Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Medical Engineering at Kazan National Research Technological University.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 28 июня 2024; одобрена после рецензирования 20 мая 2025; принята к публикации 26 мая 2025.

The article was received by the editorial board on 28 June 2024; approved after editing on 20 May 2025; accepted for publication on 26 May 2025.