

## Tính chất đặc trưng của vỏ hai mảnh tại vùng biển Việt Nam

Lưu Thị Hồng<sup>1\*</sup>, Trịnh Thị Châu<sup>1</sup>, Đỗ Đình Đức<sup>1</sup>, Đào Công Anh<sup>2</sup>, Nguyễn Hải Long<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Viện Vật liệu Xây dựng, ngõ 235 Nguyễn Trãi, phường Thanh Xuân Trung, quận Thanh Xuân, TP. Hà Nội

<sup>2</sup> Công ty cổ phần INA

### TỪ KHÓA

Vỏ hai mảnh  
Vỏ Hàu  
Vỏ Sò  
Vỏ Ngao  
Vỏ Vẹm  
Vỏ Ốc  
Cấu trúc  
Thành phần khoáng

### TÓM TẮT

Bài báo này trình bày kết quả nghiên cứu phát hiện sự khác biệt về thành phần hóa học, thành phần khoáng và cấu trúc của vỏ nhuyễn thể trong cùng điều kiện sống tại môi trường biển tại Việt Nam. Vỏ nhuyễn thể được nhóm nghiên cứu trình bày trong bài báo này gồm: vỏ Hàu, vỏ Ngao, vỏ Vẹm, vỏ Sò. Các nghiên cứu này được so sánh với tính chất của đá vôi tự nhiên do có hàm lượng  $\text{CaCO}_3$  tương đương nhau. Trên cơ sở các tính chất đặc trưng của các loại vỏ nhuyễn thể cho ta hướng ứng dụng phù hợp.

### KEYWORDS

Bivalve shell  
Oyster shell  
Mussel shell  
Clam shell  
Cockle shell  
Structure  
Mineral composition

### ABSTRACT

This paper presents the results of an investigation aimed at detecting differences in the chemical composition, mineral composition, and structure of bivalve shells under the same living conditions in the marine environment of Vietnam. The research team in this paper focuses on the analysis of Oyster shells, Clam shells, Mussel shells, and Cockle shells. These studies are compared to the properties of limestone due to their similar  $\text{CaCO}_3$  content. Based on the unique characteristics of bivalve shells, suitable applications are suggested.

### 1. Giới thiệu

Theo các tài liệu thống kê, sinh vật nhuyễn thể được nuôi tại nhiều nước trên thế giới: Trung Quốc, Malaysia, Indonesia, Philip, Đài Loan, Hàn Quốc, Nhật Bản, Việt Nam trong đó Trung Quốc là nước thải vỏ nhuyễn thể lớn nhất trên thế giới. Cứ 1 kg động vật nhuyễn thể sẽ có thải ra khoảng 370–700 g vỏ [1]. Tổng lượng chất thải vỏ hàu ở Trung Quốc, ước tính là 300.000 tấn/năm [2], trong khi ở Đài Loan, số lượng này khoảng trên 160.000 tấn/năm [2]. Trung bình, hàng năm khoảng 10 triệu tấn chất thải vỏ nhuyễn thể được xử lý tại các bãi chôn lấp [2], chỉ với một phần nhỏ tái sử dụng cho các mục đích khác, chẳng hạn như phân bón và thủ công mỹ nghệ. Thành phần hóa học của vỏ nhuyễn thể chủ yếu là  $\text{CaCO}_3$  và một số thành phần khác với lượng không đáng kể [3]. Vỏ nhuyễn thể tồn tại ở ba dạng đa hình tùy điều kiện sống gồm: Aragonite (hình kim), Vaterit (hình cầu) và Canxit (hình thoi) trong đó Canxit là dạng bền nhiệt động học nhất, Vaterit và Aragonit là hai dạng biến chất dễ dàng biến thành đa hình ổn định. [4]

Vỏ nhuyễn thể có nhiều ứng dụng khác nhau trong các ngành công nghiệp như: thực phẩm, dược phẩm [5], mỹ phẩm, công nghiệp sản xuất bia và công nghiệp sản xuất xi măng [6], lọc nước [7], kỹ thuật môi trường [8]

Việt Nam là nước có hơn 3610 km bờ biển, hơn 3000 hòn đảo lớn nhỏ khác nhau. Các tỉnh dọc bờ biển, đảo đều phát triển ngành công nghiệp nuôi trồng thủy sản đặc biệt là các loài nhuyễn thể vỏ nhuyễn thể (Hàu, Ngao, Sò, Trai, Vẹm...). Vỏ nhuyễn thể được nuôi phổ biến tại

Việt Nam là Hàu (Quảng Ninh, Hải Phòng, Khánh Hòa); Ngao được nuôi chủ yếu tại: Nam Định, Thanh Hóa, Nghệ An, Hà Tĩnh. Sò, Vẹm, Trai, Ốc chủ yếu khai thác từ môi trường tự nhiên. Các động vật nhuyễn thể sau thời gian nuôi từ 5-6 tháng sẽ được thu hoạch đưa vào nhà máy chế biến lấy ruột xuất khẩu hoặc tiêu thụ nội địa. Phần vỏ sẽ được thải bỏ. Theo các số liệu thống kê, riêng tại Quảng Ninh vào mùa vụ thu hoạch Hàu (tháng 4 -10 hằng năm), vỏ thải bỏ khoảng 400 - 450 tấn [9].

Mặc dù được sống trong điều kiện môi trường biển như nhau, nhưng quá trình hình thành cấu tạo vỏ của mỗi loài khác nhau. Kết quả nghiên cứu dưới đây trình bày chi tiết thành phần và cấu trúc của vỏ nhuyễn thể trong điều kiện môi trường biển tại Việt Nam. Từ các kết quả đánh giá, sẽ lựa chọn việc ứng dụng vỏ nhuyễn thể làm vật liệu xây dựng phù hợp.

### 2. Phương pháp sử dụng trong nghiên cứu

Phương pháp sử dụng trong nghiên cứu này gồm:

- Phân tích thành phần hóa học của vỏ hai mảnh bằng thiết bị huỳnh quang tia X (XRF) - Arl Thermo Đức.
- Phân tích thành phần khoáng của vỏ hai mảnh bằng thiết bị nhiễu xạ tia X (XRD) - D8- advance Bruker Đức.
- Xác định cấu trúc, hình thái của vỏ hai mảnh bằng thiết bị hiển vi điện tử quét - SEM (Scanning Electronic Microscop) - Jeol JMS 6490, Jeol - Nhật Bản.

\*Liên hệ tác giả: luuthihongngoc@gmail.com

Nhận ngày 06/06/2023, sửa xong ngày 19/07/2023, chấp nhận đăng 31/07/2023

Link DOI: <https://doi.org/10.54772/jomc.04.2023.493>

### 3. Nguyên liệu sử dụng nghiên cứu

Các loại vỏ nhuyễn thể được sử dụng trong nghiên cứu gồm: Vỏ hào Thái Bình Dương (Hào TBD) được lấy tại Vân Đồn - Quảng Ninh; Vỏ ngao được lấy tại Hậu Lộc - Thanh Hóa; vỏ hào biển, ốc biển, vỏ vẹm, vỏ sò được lấy từ bãi thải Kỳ Anh - Hà Tĩnh và đá vôi tại Phú Thành, Hòa Bình. Vỏ nhuyễn thể thu gom về phòng thí nghiệm được rửa sạch đất, rêu bám, tách bỏ thịt còn bám trong vỏ, sau đó phơi khô. Hình ảnh vỏ nhuyễn thể sử dụng trong nghiên cứu được thể hiện trong Hình 1- Hình 6.



Hình 1. Vỏ Hào Thái Bình Dương.



Hình 2. Vỏ Ngao.



Hình 3. Vỏ Hào Biển.



Hình 4. Vỏ ốc biển.



Hình 5. Vỏ Vẹm.



Hình 6. Vỏ Sò.

**4. Kết quả nghiên cứu**

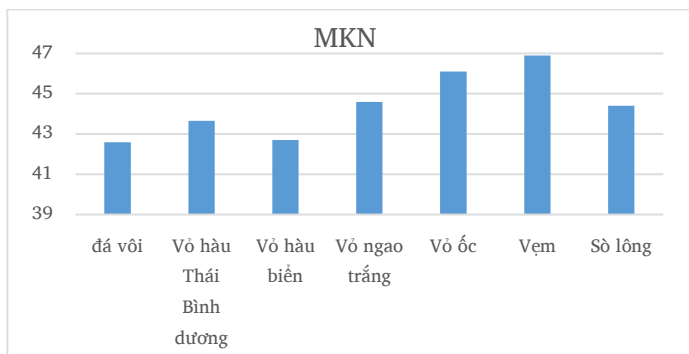
**4.1. Thành phần hóa học của vỏ hai mảnh**

Kết quả phân tích thành phần hóa của vỏ nhuyễn thể bằng phương pháp huỳnh quang tia X (XRF) được thể hiện trong Bảng 1.

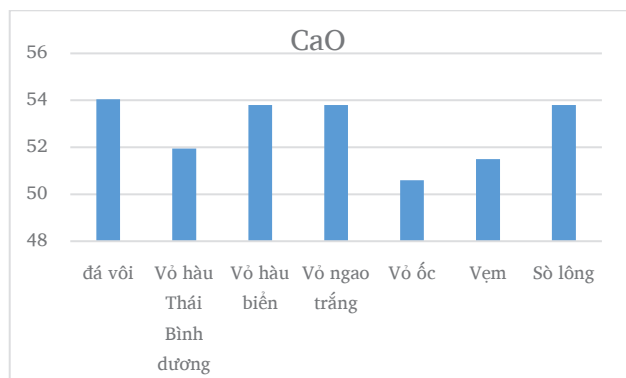
**Bảng 1.** Thành phần hóa học của vỏ hai mảnh và đá vôi.

Chỉ tiêu	Đá vôi	Vỏ Hàu TBD	Vỏ Hàu biển	Vỏ Ngao	Vỏ Ốc	Vỏ Vẹm	Vỏ Sò
MKN	42,59	43,66	42,70	44,60	46,10	46,90	44,40
SiO <sub>2</sub>	1,56	1,51	1,21	0,17	0,30	0,28	0,28
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,17	0,10	513pp	404pp	904pp	805pp	805pp
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,35	0,11	0,28	201pp	0,14	0,13	0,12
CaO	53,04	51,94	53,80	53,80	50,60	51,50	53,80
MgO	0,2	0,20	0,0	0,11	0,45	0,00	0,00
SO <sub>3</sub>	0,00	0,54	0,47	0,21	0,28	0,22	0,26
K <sub>2</sub> O	0,02	0,06	310pp	<10pp	0,11	<10p	215pp
Na <sub>2</sub> O	0,01	0,40	0,46	0,53	0,77	0,41	0,68
TiO <sub>2</sub>	0,02	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cl <sup>-</sup>	-	-	73pp	163pp	0,28	167pp	358pp
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	-	565pp	118pp	684p	612pp	229pp
ZnO	-	-	<10pp	<10pp	164pp	155pp	160pp
SrO	-	-	0,15	0,29	0,19	0,31	0,21

Từ kết quả phân tích Bảng 1, ta có biểu đồ biểu thị hàm lượng CaO và MKN của đá vôi và vỏ nhuyễn thể ở Hình 7 và Hình 8.



**Hình 7.** Giá trị MKN của mẫu vỏ hai mảnh.



**Hình 8.** Giá trị CaO của mẫu vỏ hai mảnh.

Kết quả phân tích thành phần hóa của 06 loại vỏ nhuyễn thể và đá vôi cho thấy:

- Thành phần hóa của các loại vỏ nhuyễn thể tương tự nhau với thành phần chính là CaO dao động từ 50,6-53,8% (theo khối lượng). Vỏ ngao, hàu biển và sò có hàm lượng CaO cao nhất, chiếm 53.80% khối lượng, tương đương với đá vôi Phú Thành (53.04%).
- Lượng mất khi nung của vỏ vẹm và vỏ ốc cao nhất.

**4.2. Thành phần khoáng của vỏ hai mảnh**

**4.2.1. Đá vôi**

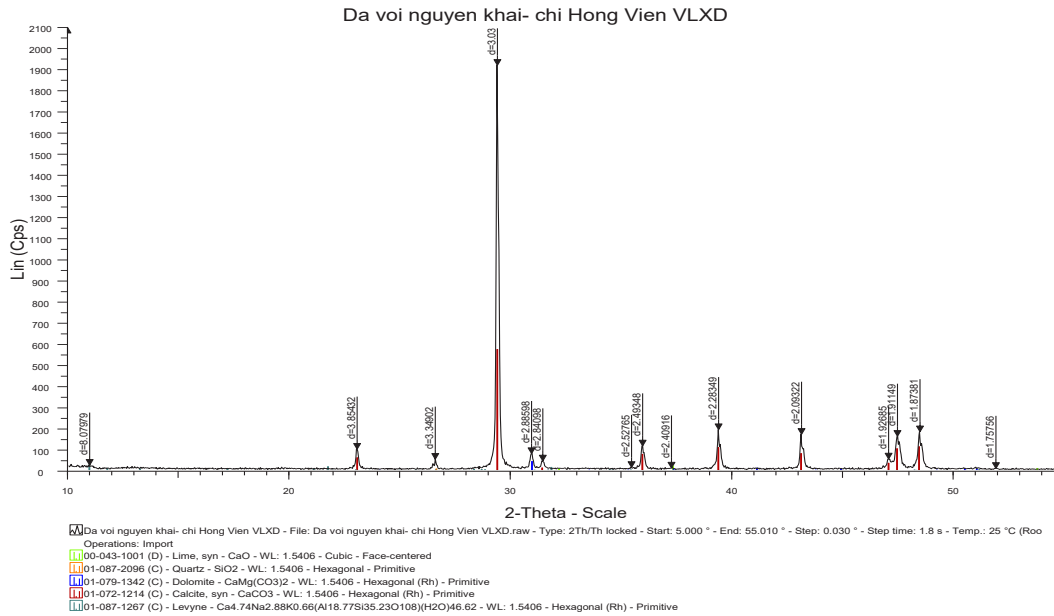
Kết quả phân tích XRD của đá vôi được thể hiện trong Hình 9, thành phần khoáng chủ yếu là canxit với peak đặc trưng: d = 3,03; 2,8349; 2,0932; 1,91149. Ngoài ra còn có một số tạp chất.

**4.2.2. Vỏ nhuyễn thể**

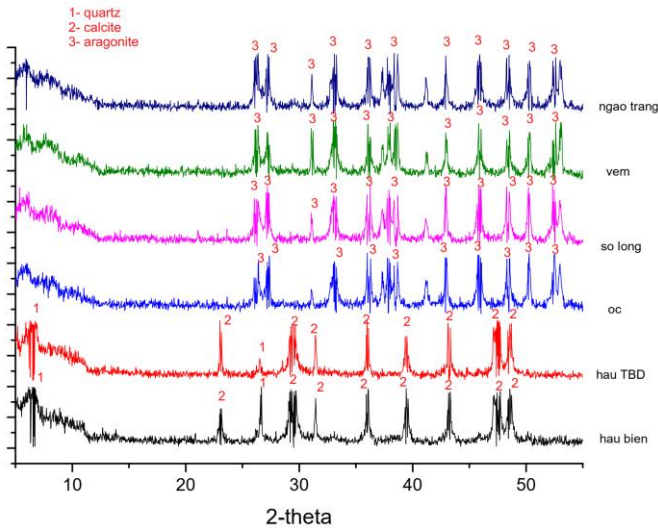
Kết quả phân tích thành phần khoáng của các vỏ nhuyễn thể theo phương pháp nhiễu xạ tia X được thể hiện trong Hình 10.

**a) Vỏ hàu Thái Bình dương**

Hàu TBD là giống hàu được nhập từ Úc nhưng được nuôi và cấy giống để phù hợp điều kiện sống tại biển Việt Nam. Kết quả phân tích XRD của vỏ hàu TBD được thể hiện trên Hình 10, thành phần khoáng chủ yếu là canxit với peak đặc trưng: d = 3,03275; 2,84217; 2,49261; 2,09263; 1,91154



Hình 9. XRD của đá vôi.



Hình 10. Biểu đồ khoáng của các loại vỏ nhuyễn thể.

b) Vỏ hầu biển

Hầu biển (hầu sống tự nhiên ở vùng biển của Việt Nam). Hầu biển có kích thước nhỏ, chỉ khoảng (1/3 -1/5) so với Hầu TBD. Kết quả phân tích XRD của vỏ hầu biển được thể hiện trong Hình 10, thành phần khoáng chủ yếu là Canxit với peak đặc trưng:  $d = 3,85351$ ;  $3,03144$ ;  $2,49226$ ;  $2,28137$ ;  $1,91141$ ;  $1,87418$ . Vỏ hầu biển chứa nhiều tạp chất, do đó kết quả phân tích XRD có xuất hiện của khoáng: Quartz, Labradorite, Mordenite và Aldermanite.

c) Vỏ ngao

Kết quả phân tích XRD của Vỏ ngao được thể hiện trong Hình 10, thành phần khoáng chủ yếu là Aragonite với peak đặc trưng:  $d = 3,3955$ ;  $2,70089$ ;  $2,3728$ ;  $1,9767$ ;  $1,7430$ .

d) Vỏ vẹm

Kết quả phân tích XRD vẹm được thể hiện trong Hình 10, thành phần khoáng chủ yếu là: Aragonite với peak đặc trưng:  $3,3905$ ;  $2,7000$ ;  $1,9761$ ;  $1,4732$ . Ngoài ra còn khoáng Calcite:  $3,03514$  và khoáng Yeelimit:  $3,7566$ . Xuất hiện khoáng Yeelimit có thể thành phần tạp chất rêu bám trên vỏ Vẹm.

e) Vỏ Sò

Kết quả phân tích XRD của vỏ Sò được thể hiện trong Hình 10, thành phần khoáng chủ yếu là Aragonite với peak đặc trưng:  $3,3964$ ;  $2,7025$ ;  $2,3734$ ;  $1,9771$ ;  $1,7444$ . Ngoài ra còn khoáng khoáng Yeelimit:  $3,7566$ . Xuất hiện khoáng Yeelimit có thể thành phần tạp chất rêu bám trên vỏ sò.

f) Vỏ ốc

Kết quả phân tích XRD của vỏ ốc được thể hiện trong Hình 10, thành phần khoáng chủ yếu là Aragonite với peak đặc trưng:  $3,3943$ ;  $2,7008$ ;  $2,3714$ ;  $1,9771$ ;  $1,7444$ . Ngoài ra còn khoáng khoáng Yeelimit:  $3,7566$ . Xuất hiện khoáng Yeelimit có thể thành phần tạp chất rêu bám trên vỏ ốc.

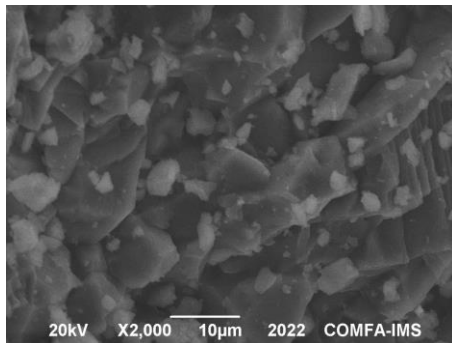
Nhận xét:

Vỏ nhuyễn thể cùng điều kiện sống trong môi trường biển nhưng có cấu tạo các khoáng khác nhau và chia thành 02 nhóm:

- Nhóm 1 chứa khoáng canxit giống như đá vôi gồm: vỏ hầu TBD, vỏ hầu biển;
- Nhóm 2 chứa khoáng aragonite gồm: vỏ ngao, vỏ ốc, vỏ sò và vỏ vẹm.

#### 4.3. Phân tích hình dạng cấu trúc của vỏ hai mảnh

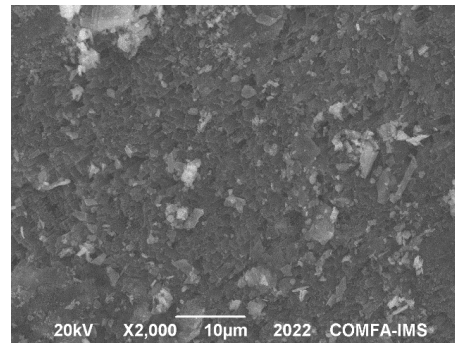
Các mẫu vỏ nhuyễn thể trên thế giới nghiên cứu đều công bố khoáng chủ yếu là Canxit và Aragonit, nhóm nghiên cứu thực hiện phân tích vi cấu trúc của mẫu bằng thiết bị điện tử quét (SEM) với độ phóng đại 2000 lần.



Hình 11. SEM của đá vôi.

#### 4.3.1. Đá vôi

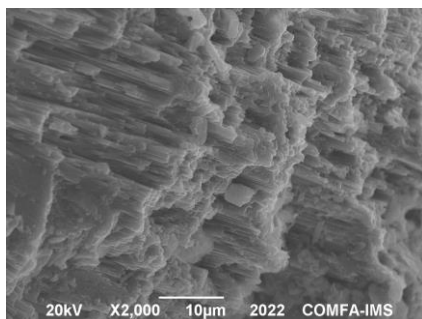
Đá vôi Phú Thành phân tích cấu trúc (SEM) được thể hiện trong Hình 11. Đá vôi có cấu trúc dạng trụ tấm hoàn thiện, khoáng đặc trưng của Canxit với kích thước trung bình của lớp canxit khoảng 10μm.



Hình 12. SEM của vỏ hào.

#### 4.3.2. Vỏ hào Thái Bình Dương

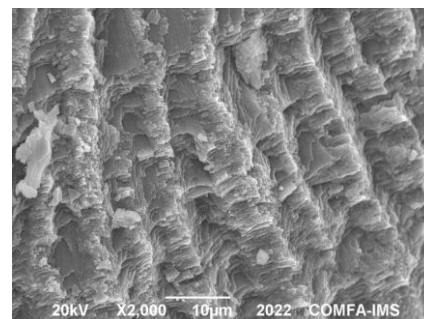
Vỏ Hào TBD được phân tích cấu trúc (SEM), thể hiện trong Hình 12. Kết quả phân tích cấu trúc của vỏ Hào TBD được phân bố chủ yếu khoáng hình trụ dạng tấm, đặc trưng của khoáng Canxit. Cấu trúc tương tự cấu trúc của đá vôi. Tuy nhiên kích thước trung bình của bề dày tấm canxit của vỏ Hào TBD khoảng 1μm bằng 1/10 kích thước khoáng Canxit của Đá vôi.



Hình 13. SEM của vỏ Hào biển

#### 4.3.3. Vỏ hào biển

Vỏ hào biển được phân tích cấu trúc (SEM), thể hiện trong Hình 13. Kết quả phân tích cấu trúc của vỏ hào biển cho thấy phân bố chủ yếu khoáng hình trụ dạng tấm xếp chồng lên nhau theo trật tự nhất định không giống cấu trúc của vỏ Hào TBD và đá vôi, đặc trưng của khoáng Aragonit. Kích thước trung bình của lớp tinh thể Aragonit của vỏ hào biển khoảng 1 μm.



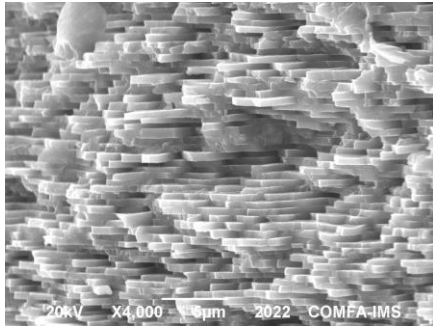
Hình 14. SEM của vỏ Ngao

#### 4.3.4. Vỏ ngao

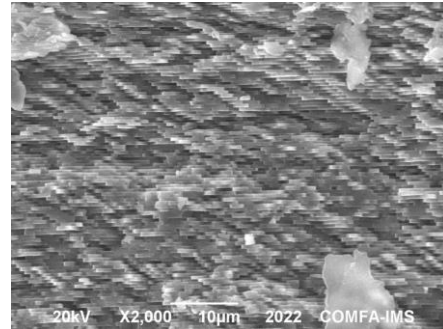
Vỏ ngao được phân tích cấu trúc (SEM) thể hiện trong Hình 14. Kết quả phân tích cấu trúc của vỏ ngao cho thấy phân bố chủ yếu khoáng hình trụ dạng tấm xếp chồng theo trật tự nhất định tương tự như vỏ hào biển. Kích thước trung bình của lớp tinh thể Aragonit của vỏ ngao khoảng 1 μm.

#### 4.3.5. Vỏ vẹm

Vỏ vẹm được phân tích cấu trúc (SEM) thể hiện trong Hình 15. Kết quả phân tích cấu trúc của vỏ vẹm cho thấy phân bố chủ yếu khoáng hình trụ dạng tấm xếp chồng thành từng mảnh nhìn sự riêng biệt rất rõ rệt, do hình thành trong quá trình vẹm lớn. Kích thước tinh thể rất nhỏ, cùng ở độ phóng đại 2000 lần gần như kích thước tinh thể được chụp nhìn bằng mắt thường rất bé. Tuy nhiên khi phóng đại lên 4000 lần gấp 2 lần so với mẫu vỏ hào, ngao thì thấy rất rõ tinh thể Aragonit với kích thước trung bình của lớp tinh thể khoảng 0,1 μm.



Độ phóng đại 4000 lần

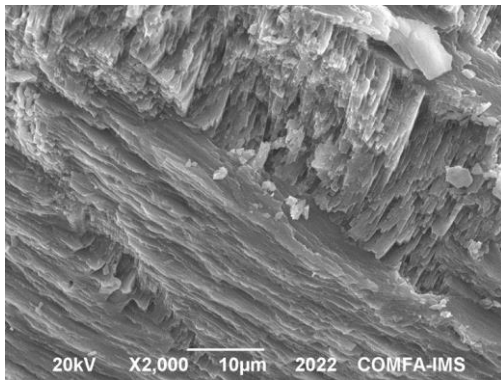


Độ phóng đại 2000 lần

**Hình 15.** SEM của vỏ Vem.

#### 4.3.6. Vỏ Sò

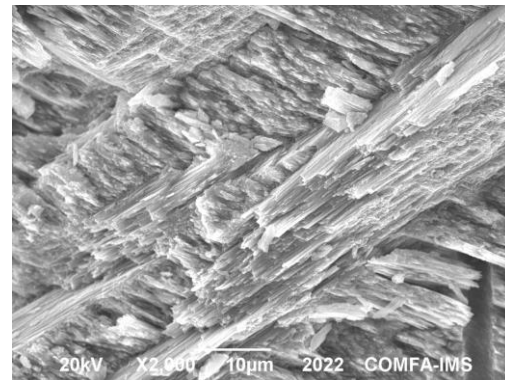
Vỏ sò được phân tích cấu trúc (SEM) thể hiện trong Hình 16. Kết quả phân tích cấu trúc của vỏ sò cho thấy phân bố chủ yếu khoáng hình trụ dạng tấm xếp chồng theo trật tự lớp trên lớp dưới, đặc trưng của khoáng Aragonit. Kích thước trung bình của lớp tinh thể Aragonit của vỏ sò khoảng 1  $\mu\text{m}$ .



**Hình 16.** SEM của vỏ Sò.

#### 4.3.7. Vỏ Ốc

Vỏ ốc được phân tích cấu trúc (SEM) thể hiện trong Hình 17. Kết quả phân tích cấu trúc của vỏ ốc cho thấy phân bố chủ yếu khoáng hình trụ dạng tấm xếp chồng theo trật tự đan chéo, đặc trưng của khoáng Aragonit. Kích thước trung bình của lớp tinh thể Aragonit của vỏ ốc khoảng 1  $\mu\text{m}$ .



**Hình 17.** SEM của vỏ Ốc.

### 5. Kết luận

Phân tích thành phần hóa học của mẫu đá vôi (đối chứng), vỏ hào TBD, vỏ hào biển, vỏ ngao, vỏ sò, vẹm và ốc đều cho thấy hàm lượng CaO rất cao, chiếm trên 50 % khối lượng, tương đương với CaO của đá vôi.

Phân tích XRD của các mẫu vỏ hai mảnh cho thấy:

- Vỏ Hào TBD có thành phần khoáng chủ yếu là Canxit tương tự thành phần khoáng của Đá vôi.

- Vỏ Hào biển có thành phần khoáng là Aragonit và Canxit xen lẫn

- Vỏ Ngao, Ốc, Sò, Vẹm đều có thành phần khoáng là Aragonit.

Phân tích cấu trúc (SEM) của các mẫu vỏ hai mảnh cho thấy:

- Vỏ Hào TBD, vỏ Hào biển có sắp xếp và hình dạng tinh thể tương tự như Đá vôi. Tuy nhiên kích thước tinh thể của vỏ Hào TBD nhỏ hơn 10 lần so với kích thước tinh thể của Đá vôi.

- Vỏ Sò, Ngao, Vẹm và Ốc tinh thể sắp xếp dạng lớp là đặc trưng của khoáng Aragonit với kích thước nhỏ 1  $\mu\text{m}$ .

Các tinh thể Canxit hoặc Argonite của vỏ nhuyễn thể có kích thước nhỏ bằng 10 lần so với kích thước tinh thể của Canxit trong đá vôi. Do đó tinh thể Canxit hoặc Argonite của vỏ nhuyễn thể được nghiên cứu sử dụng làm thức ăn chăn nuôi, chất dẫn của thuốc, bột nhẹ và nhiều lĩnh vực ứng dụng khác.

#### Tài liệu tham khảo

- [1]. Barros, M.C., Bello, P.M., Bao, M., Torrado, J.J., 2009. From waste to commodity: transforming shells into high purity calcium carbonate. J. Clean. Prod. 17, 400e407. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2008.08.013>.
- [2]. Z. Yao, M. Xia, H. Li, T. Chen, Y. Ye, H. Zheng, Bivalve shell: not an abundant useless waste but a functional and versatile biomaterial, Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 44 (2014) 2502–2530.

- [3]. <https://www.researchgate.net/>
- [4]. Checa, A.G., Jimenez-Lopez, C., Rodríguez-Navarro, A., 2007. Precipitation of Aragonite by calcitic bivalves in Mg-enriched marine waters. *Mar. Biol.* 150, 819e827. <https://doi.org/10.1007/s00227-006-0411-4>.
- [5]. <https://dantocmiennui.vn/vo-hau-la-vi-thuoc-quy/152675.html>.
- [6]. Bouregba, A., Diouri1, A., Amor, D.F., Ez-zaki, H., Sassi, O., 2018. Valorization of glass and shell powders in the synthesis of Belitic clinker. In: MATEC Web of Conferences, 149, 01021].
- [7]. Cecchi, T., Giuliani, A., Iacopini, F., Santulli, C., Sarasini, F., Tirillo, J., 2019. Unprecedented high percentage of food waste powder filler in poly lactic acid green composites: synthesis, characterization, and volatile profile. *Environ. Sci. Pollut. Control Ser.* 26, 7263e7271. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04187-1>.
- [8]. Quintans-Fondo, A., Ferreira-Coelho, G., Paradelo-Núñez, R., Novoa-Munoz, J.C., Arias-Estevez, M., Fernandez-Sanjurjo, M.J., Alvarez-Rodríguez, E., Núñez- Delgado, A., 2016. Promoting sustainability in the mussel industry: mussel shell recycling to fight fluoride pollution. *J. Clean. Prod.* 131, 485-490. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.04.154>.
- [9]. Báo cáo Huyện Vân Đồn tình hình nuôi trồng thủy sản năm 2022.