



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**PROGRAMA DE PÔS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS APLICADAS E
GEODINÂMICA (PPGGAG)**

**INTERAÇÕES ENTRE FERRO E ALUMINIO E CARBONO ORGÂNICO EM
UMA VEREDA NO BIOMA CERRADO**

Dissertação de Mestrado

Nº 240

CAIO MURILLO SANTANA DE ALMEIDA

Brasília – DF 2025

CAIO MURILLO SANTANA DE ALMEIDA

**INTERAÇÕES ENTRE FERRO E ALUMINIO E CARBONO ORGÂNICO EM
UMA VEREDA NO BIOMA CERRADO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação
em Geociências Aplicadas e Geodinâmica (PPGGAG) da
Universidade de Brasília, como requisito parcial para a
obtenção do título de Mestre em Geociências.

Orientador: Prof. Dr. Uidemar Morais Barral

Brasília – DF

2025

PROGRAMA DE PÔS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS APLICADAS E
GEODINÂMICA (PPGGAG)

**INTERAÇÕES ENTRE FERRO E ALUMINIO E CARBONO ORGÂNICO EM
UMA VEREDA NO BIOMA CERRADO**

Dissertação de Mestrado

Nº 240

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Uidemar Morais Barral (IG/UnB) - (Orientador/Presidente)

Prof. Dr. Guilherme de Oliveira Gonçalves (IG/UnB)

Prof. Dr. Alexandre Christofaro Silva (UFVJM)

Dr. Myller de Sousa Tonhá (IG/UnB - Suplente)

Brasília – DF

2025

**Ficha catalográfica elaborada automaticamente,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)**

SA447ii Santana de Almeida, Caio Murillo
INTERAÇÕES ENTRE FERRO E ALUMINIO E CARBONO ORGÂNICO EM
UMA VEREDÁ NO BIOMA CERRADO / Caio Murillo Santana de
Almeida; orientador Uidemar Moraes Barral. Brasília, 2025.
78 p.

Dissertação (Mestrado em Geociências Aplicadas)
Universidade de Brasília, 2025.

1. Áreas úmidas tropicais. 2. óxidos de ferro e alumínio.
3. complexos organo-minerais. 4. estabilização do carbono.
5. ambientes hidromórficos. I. Moraes Barral, Uidemar,
orient. II. Título.

Agradecimentos

Faço aqui uma tentativa de agradecer a todas as pessoas que me auxiliaram ou me carregaram até aqui:

A Deus por me ajudar e me guiar em toda esta jornada da vida.

A minha mãe Raquel, por sempre estar ao meu lado, por me ensinar o valor da educação e por sempre ser o suporte da minha vida.

A os meus irmãos Arthur e Reuel, por sempre me levantarem e ajudarem a tornar esta vida mais leve.

A minha família e amigos por me ajudarem a pavimentar esse caminho, por toda a confiança e por todo amor que me dão.

Ao meu grande amigo Myller, por me ensinar tudo sobre química, por ser um guia nessa minha vida, pela companhia em todos os momentos e pelos diversos conselhos e momentos de jogar conversa fora.

Ao meu Orientador Uidemar, por ter me aceitado e me guiado nessa jornada, por sempre estar disponível e me ajudar nos momentos mais importantes, pelo companheirismo durante esses anos e pela fé depositada em mim.

Ao meu outro Orientador Jeremie, por me acompanhar durante todos esses anos, por sempre me ouvir e nunca me deixar desamparado e principalmente pela paciência que não foi pouca.

Aos meus amigos da pós-graduação e do LAGEQ, Lucas, Ana, Hikari, Julia, João.

Por fim são tantos que não cabe apenas aqui. Obrigado a Todos!

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) – Código de financiamento 001

Não sei onde essa vida vai me levar, mas agora sei onde quero chegar

C.M

RESUMO

As Veredas são áreas úmidas típicas do Cerrado com alto potencial de acúmulo de carbono orgânico (CO) devido às condições hidromórficas, que limitam a decomposição da matéria orgânica. Neste trabalho, investigou-se a distribuição e o papel de diferentes frações de ferro (Fe) e alumínio (Al) na estabilização do CO ao longo de uma toposequência de solos em uma Vereda preservada na Reserva Ecológica do IBGE (Brasília, DF). Para isso, aplicou-se uma extração sequencial seletiva de óxidos de Fe e Al, associada a análises químicas e mineralógicas. Os resultados foram analisados estatisticamente pela análise dos componentes principais (PCA). As amostras foram obtidas em quatro pontos da toposequência: dois na borda (30 e 47 cm), um no meio (60 cm) e um no fundo da vereda, em solo orgânico (150 cm). A metodologia consistiu em quatro extratores aplicados em ordem crescente de força: água ultrapura, pirofosfato de sódio, hidroxilamina e ditionito. A análise estatística revelou que o Fe complexado com a matéria orgânica (Fe_{pp}) predominou nas bordas e no meio da Vereda, onde o lençol freático é mais profundo, evidenciando a formação de complexos organometálicos. Em contrapartida, no fundo da Vereda, situado a jusante da toposequência, sob condições parcialmente redutoras, ainda com disponibilidade limitada de oxigênio nos solos, o carbono orgânico apresentou maior associação com formas de Al, especialmente nas camadas mais profundas, indicando substituição do Fe pelo Al na estabilização da matéria orgânica. A PCA reforçou a diferenciação geoquímica entre os ambientes da Vereda, revelando a influência da saturação hídrica, do pH e da disponibilidade de Al e Fe na dinâmica do CO. Os resultados demonstram que, embora o Fe exerça papel central na proteção da matéria orgânica em ambientes mais oxigenados, o Al passa a desempenhar essa função em condições mais redutoras, especialmente em Organossolos. Conclui-se que a estabilização do CO nas Veredas está fortemente condicionada ao gradiente hidrológico, destacando a importância desses ambientes na mitigação das mudanças climáticas.

Palavras-chave: Áreas úmidas tropicais; óxidos de ferro e alumínio; complexos organominerais; estabilização do carbono; ambientes hidromórficos.

ABSTRACT

Veredas are typical wetland areas of the Brazilian Cerrado with high potential for organic carbon (OC) accumulation due to hydromorphic conditions that limit organic matter decomposition. In this study, we investigated the distribution and role of different iron (Fe) and aluminum (Al) fractions in OC stabilization along a soil toposequence in a preserved Vereda within the IBGE Ecological Reserve (Brasília, DF, Brazil). A selective sequential extraction of Fe and Al oxides was applied, combined with chemical and mineralogical analyses. The results were statistically analyzed using principal component analysis (PCA). Samples were collected at four points along the toposequence: two at the edge (30 and 47 cm), one at the middle (60 cm), and one at the Vereda bottom in organic soil (150 cm). The methodology consisted of four extractants applied in increasing strength: ultrapure water, sodium pyrophosphate, hydroxylamine, and dithionite. Statistical analysis revealed that Fe complexed with organic matter (Fepp) predominated at the edges and middle of the Vereda, where the water table is deeper, indicating the formation of organometallic complexes. Conversely, at the Vereda bottom, under partially reducing conditions and limited oxygen availability, OC was more strongly associated with Al forms, particularly in the deeper layers, indicating substitution of Fe by Al in organic matter stabilization. PCA highlighted the geochemical differentiation between Vereda environments, showing the influence of water saturation, pH, and Al and Fe availability on OC dynamics. These results demonstrate that while Fe plays a central role in protecting organic matter in more oxic environments, Al becomes the dominant stabilizer under more reducing conditions, especially in Organosols. Overall, OC stabilization in Veredas is strongly conditioned by the hydrological gradient, underscoring the importance of these environments in climate change mitigation.

Keywords: Tropical wetlands; iron and aluminum oxides; organo-mineral complexes; carbon stabilization; hydromorphic soils.

Lista de Tabelas

Tabela 1: Parâmetros analíticos e resultados da digestão ácida convencional e por micro-ondas para elementos selecionados em amostras de solo, com destaque para os limites de detecção (LD), brancos de digestão, intervalo de concentração na curva (FLT).	29
Tabela 2: Valores Certificados do padrão de solo (2711a) Montana Soil e sua recuperação em %.....	30
Tabela 3: Mineralogia das amostras totais de solo da Vereda. Letras: compartimentos (BS: Borda Superior; BI: Borda Inferior; M: Meio; F: Fundo).....	33
Tabela 4: Propriedades químicas e físicas e concentração dos principais elementos da Vereda da reserva, Reserva Ecológica do IBGE (RECOR).....	36
Tabela 5: Razões molares OC/Fe nos extratores utilizados no estudo de menor a maior cristalidade respectivamente.....	49
Tabela 6: Correlação de Spearman entre as concentrações de Al e Fe extraídos e o carbono orgânico (CO) nas diferentes frações da extração sequencial (H ₂ O, PP, HH, DT).....	52
Tabela 7: Cargas fatoriais dos três componentes extraídos pela análise de componentes principais (PCA), utilizando propriedades físicas e químicas, concentrações elementares e frações de carbono orgânico dos solos de uma Vereda na Reserva Ecológica do IBGE (RECOR)	53
Tabela 8: APÊNDICE A – Tabelas dos valores totais, extraídos de Alumínio (Al) nos compartimentos da vereda, com percentuais relativos ao total	64
Tabela 9: APÊNDICE B – Tabelas dos valores totais, extraídos e residuais de Carbono Orgânico (CO) nos compartimentos da vereda, com percentuais relativos ao total.....	65
Tabela 10: APÊNDICE C – Tabelas dos valores totais, extraídos de Ferro (Fe) nos compartimentos da vereda, com percentuais relativos ao total.	66

Lista de figuras

Figura 1: Diferentes tipos de solos encharcados: (A) solo com uma lâmina de água estável acima do solo; (B) solo saturado; (C) Solo com o primeiro horizonte seco. Fonte: (REDDY; DELAUNE; INGLETT, 2022).	6
Figura 2: Blocos diagramas com a representação dos tipos de Veredas. Veredas de Superfície Tabular (a), Encosta (b), Patamar (c) e Sopé (d). Fonte: (CUNHA et al., 2024, p. 509)	9
Figura 3: Localização dos pontos amostragem de solo na reserva Reserva Ecológica do IBGE (RECOR). Fonte:.....	18
Figura 4: Localização dos pontos de amostragem de solo e geossistemas correspondentes na reserva ambiental RECOM. Fonte:... Ampliar a legenda	19
Figura 5: Divisão de amostras, com respectivas profundidades, referente ao ponto localizado no compartimento identificado como borda da vereda. (A) Divisão das amostras no ponto 1 – Borda Superior (BS), com as camadas BS01 (0–13 cm) e BS02 (13–30 cm). (B) Divisão.....	21
Figura 6: Divisão de amostras, com respectivas profundidades, referente ao ponto localizado no compartimento identificado como meio da vereda. (A) divisão das amostras até 40 cm de profundidade e (B) amostra representativa da profundidade de 40 a 60 cm sem influência da matéria orgânica no Ponto 3 – Meio (M) e (C) Detalhe da formação de mosqueado referente a processos de redução e mobilização de ferro	22
Figura 7: Amostragem referente ao ponto localizado no fundo da vereda (Organossolo) (Ponto 4) (A)Amostra superior (0-50cm); (B) Amostra referente ao meio do perfil (50-100cm); (C) terceiro perfil com uma mudança na cor da matriz do solo.	23
Figura 8: Esquema da sequência de extração de ferro e alumínio em diferentes frações do solo, incluindo etapas para determinação do carbono orgânico e análise mineralógica por DRX.....	26
Figura 9: Toposequência dos perfis de solo descritos e amostrados na Vereda: P1 (Borda Superior), P2 (Borda Inferior), P3 (Meio), P4 (Fundo) Fonte: Elaborado pelos autores	31
Figura 10: Mineralogia das amostras totais coletadas nos solos dos compartimentos da Vereda: A) Borda Superior (BS); B) Borda Inferior (BI); C) Meio (M); D) Fundo (F). A análise da fração argila foi realizada, mas não é apresentada nesta figura. Fonte: Elaborado pelos autores.....	32

Figura 11: Ferro extraído nas amostras de solo da Borda da Vereda; A) representação em porcentagem do total; B) quantidades extraídas em g kg^{-1} . Fonte: Elaborado pelos autores.	39
Figura 12: Drx das amostras de solo da borda da vereda submetidas a dissoluções sequenciais dos solos da Borda Superior; A)BS01; B)BS02. Fonte: Elaborado pelos autores.	40
Figura 13: Ferro extraído nas amostras de solo coletadas no Meio da Vereda; A) representação em porcentagem do total; B) quantidades extraídas em g kg^{-1} .Fonte: Elaborado pelos autores.	41
Figura 11: Ferro extraído nas amostras de solo coletadas no Fundo da Vereda; A) Quantidade extraída em porcentagem; B) quantidade extraída em g kg^{-1} Elaborado pelos autores.....	42
Figura 12: Extração do Carbono nas amostras de solo da Borda da Vereda; A) Em Porcentagem; B) CO extraído em g kg^{-1} . Elaborado pelos autores.....	45
Figura 13: Extração do Carbono nas amostras de solo do meio da Vereda; A) Em Porcentagem; B) CO extraído em g kg^{-1} .Fonte: Elaborado pelos autores.....	46
Figura 14: Extração do Carbono nas amostras de solo.do Fundo da Vereda; A) Em Porcentagem; B) CO extraído em g kg^{-1} .Fonte: Elaborado pelos autores.....	46
Figura 15: Biplot das concentrações de Fe e Al nas amostras da Vereda, evidenciando a separação entre solos oxigenados e hidromórficos/redutores do fundo da Vereda.....	55

SUMÁRIO

1.0 INTRODUÇÃO	1
2.0 OBJETIVOS	4
2.1 OBJETIVO GERAL.....	4
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	4
3.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 VEREDAS.....	7
3.2 MATÉRIA ORGÂNICA NO SOLO E MECANISMOS DE PROTEÇÃO	10
3.3 ÓXIDOS E HIDRÓXIDOS DE FERRO NO SOLO.....	12
3.4 INTERAÇÕES ENTRE A MOS E OS ÓXI/HIDROXI DE FERRO	15
4.0 MATERIAIS E MÉTODOS	17
4.1 ÁREA DE ESTUDO	17
4.2 AMOSTRAGEM E COLETA DE DADOS	20
4.3 GEOQUÍMICA TOTAL E ANÁLISE GRANULOMÉTRICA.....	24
4.4 EXTRAÇÃO QUÍMICA SEQUENCIAL	25
4.4.1 MINERALOGIA E REFINAMENTO RIETVELD	26
4.4.2 CARBONO ORGÂNICO TOTAL E EXTRAÍDO	27
4.5 VALIDAÇÕES ANALÍTICAS	28
4.6 ANÁLISES ESTATÍSTICAS	30
5.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
5.1 MINERALOGIA DOS COMPARTIMENTOS DA VEREDA	30
5.2 GEOQUÍMICA DAS AMOSTRAS DA TOPOSEQUÊNCIA DA VEREDA.....	34
5.3 EXTRAÇÃO DO FERRO DAS AMOSTRAS DE SOLO COLETADAS NAS DIFERENTES PORÇÕES DA VEREDA	38
5.4 EXTRAÇÃO DO CARBONO NAS DIFERENTES FRAÇÕES DA VEREDA	43
5.5 CORRELAÇÃO ENTRE O CO E O FERRO EXTRAÍDOS DE AMOSTRAS DE SOLO COLETADAS NA TOPOSEQUÊNCIA DA VEREDA E FORMAS DE ESTABILIZAÇÃO NO SISTEMA	48
5.5 SUBSTITUIÇÃO DA INTERAÇÃO ENTRE O FE-CO POR AL NO FUNDO DA VEREDA	51
6.0 CONCLUSÕES	56
7.0 BIBLIOGRAFIA	57
8.0 APÊNDICE	64
TABELA 8: APÊNDICE A – TABELAS DOS VALORES TOTAIS, EXTRAÍDOS DE ALUMÍNIO (AL) NOS COMPARTIMENTOS DA VEREDA, COM PERCENTUAIS RELATIVOS AO TOTAL	64
TABELA 9: APÊNDICE B – TABELAS DOS VALORES TOTAIS, EXTRAÍDOS E RESIDUAIS DE CARBONO ORGÂNICO (CO) NOS COMPARTIMENTOS DA VEREDA, COM PERCENTUAIS RELATIVOS AO TOTAL.....	65
TABELA 10: APÊNDICE C- TABELAS DOS VALORES TOTAIS, EXTRAÍDOS DE FERRO (FE) NOS COMPARTIMENTOS DA VEREDA, COM PERCENTUAIS RELATIVOS AO TOTAL.....	66

1.0 INTRODUÇÃO

O solo é um dos principais reservatórios terrestres de carbono (C) e possui significativo potencial para mitigar as emissões de dióxido de carbono (CO₂) (Cerri et al., 2004) . Em condições ambientais estáveis, os teores de carbono orgânico tendem a se manter relativamente constantes, sendo regulados por características físicas, químicas e biológicas do solo, bem como pelas condições climáticas e de uso da terra. No entanto, o solo é um sistema aberto, sujeito a perturbações que podem alterar seu funcionamento e romper esse equilíbrio dinâmico, intensificando as perdas de carbono. Alterações no uso da terra, degradação do solo e mudanças climáticas podem reduzir significativamente o estoque de carbono, especialmente quando as perdas superam os aportes, como ocorre em processos de mineralização, erosão e lixiviação (Lal, 2004).

Nas últimas décadas, o aumento da concentração atmosférica de CO₂ tem impulsionado o desenvolvimento de práticas voltadas ao sequestro de carbono pelo solo, visando à sua atuação como sumidouro. Para isso, torna-se essencial compreender os mecanismos que não apenas promovem o sequestro, mas também asseguram a estabilização do carbono no solo. O entendimento dos processos responsáveis pela estabilização da matéria orgânica do solo (MOS) é fundamental para prever alterações nos estoques de C diante das mudanças no uso da terra (Freeman; Ostle; Kang, 2001; Hanke; Dick, 2017).

A estabilização do carbono no solo ocorre por meio de diferentes mecanismos, cuja relevância varia conforme as características ambientais e a posição do perfil. Esses mecanismos incluem: i) interações com a fase mineral e com íons em solução; ii) oclusão da matéria orgânica em agregados; iii) limitação da decomposição microbiana em ambientes ácidos e/ou hidromórficos; e iv) proteção química e física conferida pela recalcitrância de compostos alifáticos e aromáticos da MOS (Benites et al., 2007; Don et al., 2007; Hanke; Dick, 2017).

Entre esses processos destaca-se o mecanismo (iii), especialmente relevante em ambientes hidromórficos como as áreas úmidas. Essas condições favorecem a acumulação de carbono no solo devido à diminuição da atividade microbiana provocada pela saturação hídrica. O ambiente anoxo ou subóxico resultante impede a atuação de enzimas oxidativas responsáveis pela degradação de compostos complexos, criando uma “trava bioquímica” que limita a decomposição, o chamado enzymatic latch (Freeman et al., 2001). Além disso, a compactação e o aumento da umidade dificultam a difusão de gases e solutos no perfil, tornando os receptores

de elétrons, como o oxigênio, rapidamente escassos abaixo da zona não saturada, o que restringe ainda mais os processos de oxidação microbiana (Limpens et al., 2008; Reddy; Delaune; Inglett, 2022). Diante disso, áreas úmidas constituem ambientes especialmente eficazes na acumulação e preservação de material orgânico ao longo do tempo.

As áreas úmidas (AUs) destacam-se por oferecer diversos serviços ecossistêmicos, como regulação da qualidade da água, controle de inundações, proteção de margens e abrigo para uma ampla biodiversidade. Embora ocupem apenas 5 a 8% da superfície terrestre, armazenam entre 20 e 30% do carbono global, o equivalente a cerca de 2.500 Pg. No entanto, esses ecossistemas são altamente vulneráveis a alterações no uso da terra e às mudanças climáticas. A drenagem de áreas úmidas para fins agrícolas, como observado no Sudeste Asiático e no Oriente Médio, transforma esses ambientes de sumidouros em importantes fontes de gases de efeito estufa (GEE), como CO₂, CH₄ e N₂O (Kunarso et al., 2022).

No Brasil, as AUs apresentam características distintas em relação às de climas temperados e frios. Enquanto algumas mantêm-se permanentemente úmidas, favorecendo o acúmulo de matéria orgânica no solo, outras enfrentam períodos de seca, nos quais a oxigenação do solo e as altas temperaturas limitam a preservação da MOS (Da Cunha; Piedade; Junk, 2015, 2015).

As Veredas, ecossistemas típicos do bioma Cerrado, ilustram bem as dinâmicas de acúmulo de carbono e de redução de óxidos de ferro. Situadas em áreas deprimidas com hidrologia estável e solos hidromórficos, as Veredas podem acumular grandes quantidades de carbono orgânico, com estoques superiores a 201 Mg C ha⁻¹ em profundidades de até 60 cm (Householder et al., 2012). Contudo, a conversão dessas áreas para pastagens ou outros usos intensivos pode reverter esse papel, transformando-as em fontes de emissão de carbono (Wantzen; Cunha; Siqueira, 2011; Wantzen et al., 2012).

Além de altamente sensíveis às mudanças no uso da terra, as Veredas também são impactadas por alterações antrópicas e climáticas, como o prolongamento da estação seca e a intensificação de incêndios. Estudos indicam que práticas como a drenagem e a conversão de áreas úmidas em áreas agrícolas contribuem significativamente para o aumento das emissões de CO₂ e CH₄ (Horák-Terra et al., 2022a; Marengo et al., 2022).

Nas últimas décadas, em relação com melhor compreensão do ciclo global do C, tem-se intensificado o interesse científico sobre o papel dos minerais na interação com a MOS (Mikutta et al., 2007; Mikutta; Kaiser, 2011). Dentre esses, os óxidos e hidróxidos de ferro têm se destacado por sua alta reatividade com a matéria orgânica (Cornell; Schwertmann, 2003). A

influência desses minerais na estabilização da MOS é evidenciada por correlações positivas entre os teores de ferro e de matéria orgânica em solos (Kaiser; Guggenberger, 2006; Lalonde et al., 2011).

O ferro (Fe) exerce três funções principais nos solos: i) função estrutural, na qual o Fe^{3+} (férrico) atua como cimento ligando minerais e MOS em agregados de diferentes tamanhos (Totsche et al., 2018); ii) função sorvente, por meio da qual nutrientes e MOS adsorvem-se ou coprecipitam com minerais férricos ou seus revestimentos superficiais (Chen et al., 2014); e iii) função de transferência de elétrons, em que o Fe^{3+} recebe elétrons de microrganismos ou doadores de elétrons, enquanto o Fe^{2+} (ferroso) doa elétrons para oxidantes como O_2 , NO_3^- ou H_2O_2 . Esses processos redox do ferro afetam diretamente o estado redox de elementos como C, N, O e S, influenciando a mineralização do carbono e o destino de compostos nitrogenados (Kappler et al., 2021).

Os papéis sorvente e estrutural do Fe contribuem para o aumento dos estoques de C ao reduzirem a disponibilidade da MOS para a decomposição microbiana (TOTSCHÉ et al., 2018). Um mecanismo central para a formação de complexos entre Fe e MOS é a oxidação do Fe^{2+} em interfaces redox, seguida de sua hidrólise e formação de fases de ordenamento de curto alcance (short-range ordered – SRO), como ferrihidrita ($5Fe_2O_3 \cdot 9H_2O$) e goethita nanofásica [$FeO(OH)$], que coprecipitam com a MOS, ou seja, a matéria orgânica é incorporada simultaneamente à formação dos minerais de Fe, ficando estabilizada junto a essas fases minerais (Kleber et al., 2015).

A ferrihidrita e a goethita nanofásica, por suas elevadas áreas superficiais, são essenciais para processos como a estabilização da MOS solúvel, adesão de partículas e dissolução redutiva. A forma como a MOS se associa às superfícies minerais, seja por ligações covalentes ou iônicas, coprecipitação ou agregação influencia fortemente sua estabilidade em solos e sedimentos (Lalonde et al., 2011; Coward; Thompson; Plante, 2017).

Considerando a importância das áreas úmidas como reservatórios de carbono e o papel dos óxidos de ferro na proteção da matéria orgânica, torna-se fundamental aprofundar o conhecimento sobre os mecanismos que regulam as interações entre ferro e carbono nesses ambientes. Nesse contexto, este estudo tem como objetivo investigar essas interações em uma Vereda do Cerrado, a fim de compreender como os processos redox, a mineralogia do ferro e as condições hidromórficas contribuem para a estabilização do carbono orgânico no solo. Ao abordar um ecossistema representativo e sensível às mudanças ambientais, pretende-se

contribuir para o avanço do entendimento sobre o papel das áreas úmidas na dinâmica global do carbono.

2.0 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Investigar a distribuição, caracterização e contribuição das diferentes frações de ferro e outros elementos associados ao carbono orgânico em solos de uma Vereda no bioma Cerrado, por meio de análises químicas, mineralógicas e extrações seletivas sequenciais, considerando a variação ao longo de uma toposequência em área úmida.

2.2 Objetivos Específicos

- a) Implementar e aplicar um protocolo de extração sequencial para quantificar as frações de ferro, alumínio e silício presentes em complexos organo-minerais em solos de Vereda;
- b) Caracterizar a mineralogia e a composição química dos solos ao longo da toposequência da área úmida;
- c) Avaliar as interações entre carbono orgânico, ferro, e outros elementos nos diferentes compartimentos do perfil do solo;
- d) Identificar os principais fatores ambientais e edáficos que influenciam a formação e estabilidade das associações organo-minerais, com ênfase nas interações ferro-alumínio-matéria orgânica, em área úmida, especificamente Vereda, no bioma Cerrado.

3.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

As áreas úmidas (AUs) são ecossistemas singulares, localizados predominantemente em regiões de baixa elevação e caracterizados por um nível freático elevado. Compreendem uma variedade de ambientes como charcos, pântanos, turfeiras e áreas mal drenadas que retêm água durante os períodos chuvosos. Esses ecossistemas ocorrem em praticamente todos os tipos de clima, desde regiões tropicais até a tundra, com exceção da Antártica, cobrindo aproximadamente 6% da superfície terrestre, o equivalente a cerca de (Davidson; Finlayson, 2018).

As AUs constituem sistemas ecológicos complexos, impulsionados pela interação de processos físicos, químicos e biológicos. São reconhecidas como alguns dos ecossistemas mais

biologicamente produtivos do planeta, frequentemente superando a produtividade de sistemas exclusivamente terrestres ou aquáticos. Além de sustentarem uma elevada biodiversidade, funcionam como filtros naturais, promovendo a remoção de poluentes provenientes do escoamento superficial e da deposição atmosférica (Reddy; DeLaune; Inglett, 2022).

Processos como a biodegradação de compostos orgânicos, o ciclo de nutrientes, as trocas gasosas com a atmosfera, o armazenamento hidrológico de água e as respostas fisiológicas das plantas são fortemente condicionados pelas características únicas desses ambientes (KUNARSO et al., 2022). Por estarem situadas na interface entre ecossistemas terrestres e aquáticos, muitas áreas úmidas encontram-se hidrologicamente conectadas por águas superficiais e/ou subterrâneas .

Globalmente, as zonas úmidas são classificadas em dois grupos principais: costeiras e interiores. As AUs costeiras, como marismas salinas, manguezais e pradarias marinhas, ocupam aproximadamente 1,42 milhões de km², o que corresponde a menos de 9% da área total global. Já as AUs interiores, que incluem pântanos de água doce, turfeiras, planícies de inundação e poças sazonais, abrangem cerca de 14 milhões de km², representando aproximadamente 91% da extensão global (Davidson; Finlayson, 2018).

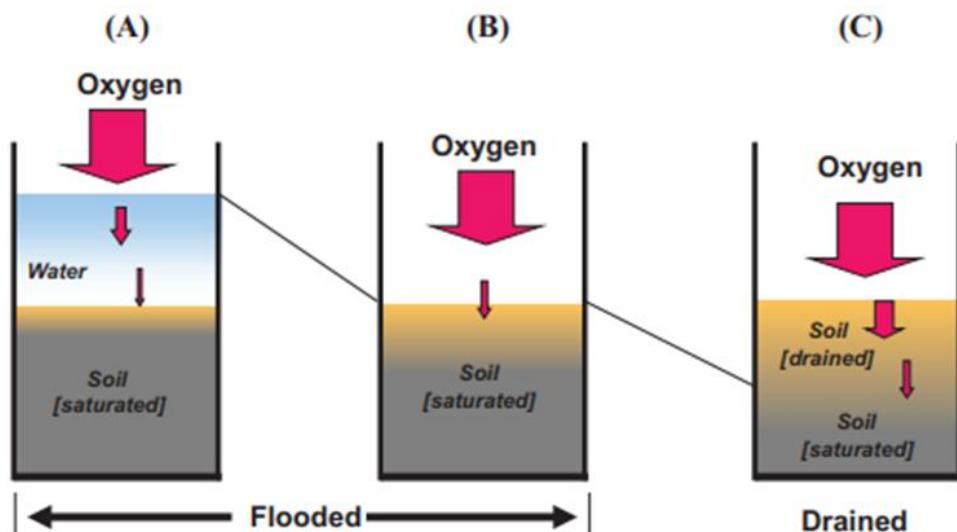
Apesar de sua complexidade, as áreas úmidas (AUs) compartilham três características fundamentais que definem esses ecossistemas: (1) a hidrologia, caracterizada pela presença de água na superfície ou em sua proximidade durante determinado período do ano; (2) a vegetação hidrofílica, composta por plantas adaptadas a condições de solo saturado; e (3) os solos hídricos, que permanecem saturados e exibem condições temporárias ou permanentes de anaerobiose. Dessa forma, as características e funções de uma AU específica são determinadas por sua posição na paisagem, bem como pelas condições de clima, hidrologia, vegetação e tipos de solo (Reddy; DeLaune; Inglett, 2022).

A hidrologia das AUs é descrita por três elementos principais: o hidroperíodo, que compreende a profundidade, duração e frequência de inundação ou saturação do solo; a hidrodinâmica, relativa à direção e velocidade do movimento da água e as fontes de água subterrânea ou superficial. Esse conjunto de fatores regula as características bioquímicas das zonas úmidas, influenciando diretamente propriedades do solo, produtividade biológica e qualidade da água. Os níveis e fluxos hídricos variam conforme a localização da AU; zonas costeiras, por exemplo, apresentam flutuações diárias devido às marés, enquanto zonas úmidas de água doce tendem a apresentar variações sazonais (Bohemen, 2008).

As condições hidrológicas singulares desses ambientes resultam em processos bioquímicos específicos nos solos e nos ecossistemas. De modo geral, os solos são compostos por cerca de 50% de volume sólido, 25% de água e 25% de gases. Nos solos orgânicos, aproximadamente 20% do volume total corresponde à fração mineral e à matéria orgânica, sendo o restante ocupado por água e ar. A proporção entre ar e água no solo varia de acordo com o tipo de solo e com as condições hidrológicas, como precipitação, irrigação e a posição do nível freático (Vepraskas; Craft, 2016).

Conforme o regime hídrico, os solos orgânicos de áreas úmidas podem ser classificados em três categorias principais: (A) solos alagados, com água acima da superfície; (B) solos saturados, onde não há presença de água livre na superfície, mas o solo permanece encharcado; e (C) solos com o lençol freático abaixo da superfície, cuja profundidade varia de acordo com as propriedades do solo (Reddy; DeLaune; Inglett, 2022) (Figura 1).

Figura 1:Diferentes tipos de solos encharcados: (A) solo com uma lâmina de água estável acima do solo; (B) solo saturado; (C) Solo com o primeiro horizonte seco. Fonte: (REDDY; DELAUNE; INGLETT, 2022).



Devido à saturação por água, os solos desses ambientes apresentam uma redução significativa na mobilidade do oxigênio, uma vez que os poros do solo permanecem preenchidos por água. Essa limitação no transporte gasoso confere características peculiares aos solos, afetando diretamente suas propriedades físicas e químicas. O excesso de água e a consequente deficiência de oxigênio levam ao enfraquecimento das forças que mantêm as partículas do solo unidas em agregados estáveis. Sob condições de saturação prolongada ou de inundação, pode ocorrer a dispersão de partículas de argila (desfloculação), além da degradação de agentes cimentantes (Kögel-Knabner et al., 2010).

Adicionalmente, a saturação induz um ambiente redutor no perfil do solo, favorecido pela baixa disponibilidade de oxigênio. Nessa condição, óxidos de ferro (Fe^{3+}) e manganês (Mn^{4+}) são transformados em suas formas reduzidas, Fe^{2+} e Mn^{2+} , respectivamente. Esses processos não apenas alteram a composição química do solo, como também afetam sua coloração, capacidade de troca iônica e promovem o desenvolvimento de características hidromórficas nesses ecossistemas (Vepraskas; Craft, 2016; Reddy; DeLaune; Inglett, 2022).

Nesse contexto, compreender a diversidade das áreas úmidas sob diferentes perspectivas regionais é essencial para reconhecer as variações em suas características ecológicas e funcionais. No Brasil, essa diversidade é refletida em uma abordagem própria de classificação que, embora alinhada ao sistema internacional, adota critérios específicos para categorizar suas distintas manifestações. Essa sistematização torna-se especialmente relevante quando se consideram ecossistemas interiores singulares, como as Veredas do Cerrado, que reúnem as principais características das AUs, mas também apresentam atributos geomorfológicos e ecológicos únicos que exigem atenção diferenciada (Cunha; Piedade; Junk, 2015).

O sistema brasileiro de classificação de Áreas Úmidas (AUs) anteriormente se assemelhava ao modelo internacional, adotando três níveis hierárquicos: o primeiro baseado na categoria da AU (costeira ou interior); o segundo considerando características hidrológicas, como a presença de solos permanentemente saturados, perenes ou com pulso hidrológico; e o terceiro nível relacionado à vegetação característica, com base nas plantas que ocorrem nesses ambientes (Junk et al., 2015).

Com a publicação da nova classificação nacional de Áreas Úmidas em 2024, esse sistema foi ampliado e refinado. As AUs brasileiras passaram a ser organizadas em três grandes sistemas: costeiras, interiores e antropogênicas. A nova hierarquia é composta por seis subsistemas, seis ordens, oito subordens, 30 classes, diversas subclasses e, por fim, os macro hábitats (Junk; Cunha, 2024).

Dentre os diversos tipos de áreas úmidas interiores presentes no Brasil, destaca-se um ecossistema de grande relevância ecológica e hidrológica no bioma Cerrado: as Veredas. Esses ambientes sintetizam as principais características das AUs, como solos hidromórficos, vegetação adaptada à saturação e um regime hidrológico influenciado pelo nível freático, mas possuem atributos geomorfológicos e ecológicos singulares que os diferenciam e justificam uma abordagem específica.

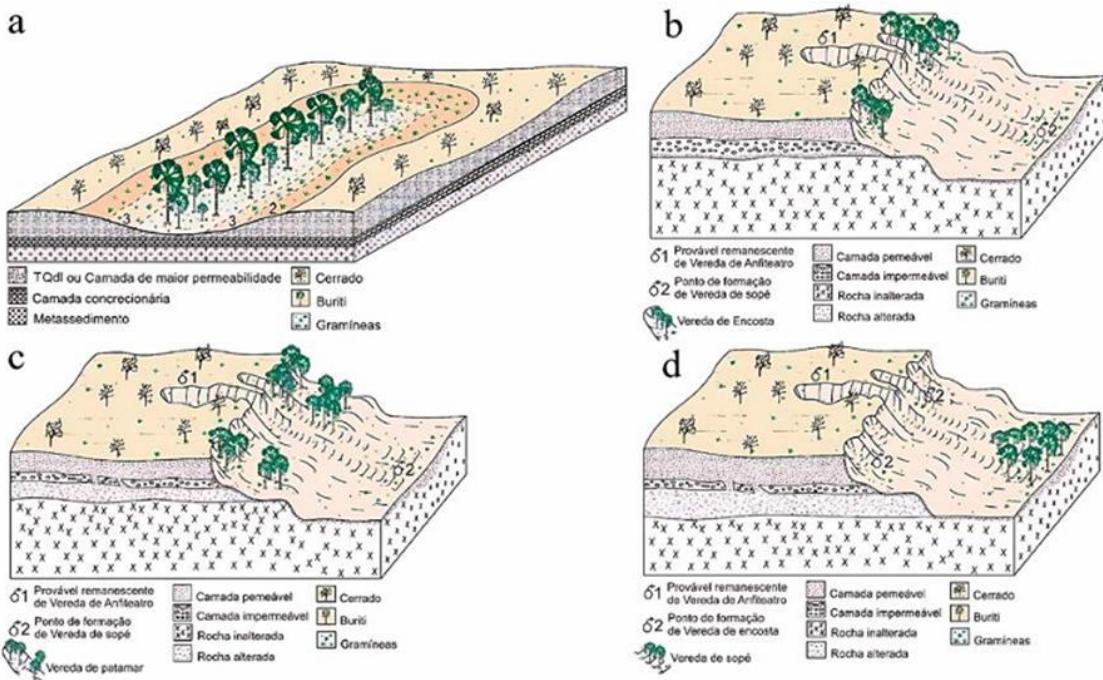
3.1 Veredas

As Veredas, ecossistemas típicos do bioma Cerrado, são classificadas como áreas úmidas interiores no sistema de classificação de zonas úmidas, sendo caracterizadas por um nível de água relativamente estável (nível 2) subssistema (2.1) Aus com nível de água relativamente estável, dentro da classe AUs pantanosas com vegetação herbácea mista (Cunha et al., 2024, p. 503) . Esses ecossistemas localizam-se em depressões rasas e alongadas, com vertentes suaves e fundos planos, funcionando como bacias coletoras das águas que são absorvidas pelos platôs adjacentes (Guimarães; Araújo; Corrêa, 2002). A formação das Veredas está intimamente ligada ao afloramento do lençol freático, que ocorre devido à alternância de camadas de solo com diferentes permeabilidades em áreas sedimentares do Terciário (Ribeiro; Walter, 2008).

A presença e a distribuição das Veredas são condicionadas por três fatores fundamentais: (i) a ocorrência de superfícies suavemente onduladas ou aplainadas, como depressões em tabuleiros ou chapadas; (ii) a superposição de camadas geológicas com características distintas, sendo a camada superior permeável e a inferior impermeável, favorecendo o acúmulo de água; e (iii) a existência de um nível de base que contribui para o afloramento do lençol freático. Além disso, climas úmidos, com estações bem definidas, são condições cruciais para a formação e manutenção desses ecossistemas (Melo, 2008).

Boaventura (1988), Santos (2000) e Melo (2008) classificam as Veredas em quatro tipos principais: (i) Veredas de superfície tabular, que se desenvolvem em áreas de planalto, originadas do extravasamento de lençóis freáticos superficiais, geralmente mais antigas (Figura 4a); (ii) Veredas de superfície de encosta, remanescentes das Veredas de superfície tabular, localizadas em áreas com desníveis topográficos e afloramento de aquíferos superficiais (Figura 4b); (iii) Veredas de patamar, que se desenvolvem em patamares formados pelo extravasamento de mais de um nível freático em diferentes formações litológicas (Figura 2); e (iv) Veredas de sopé, situadas no sopé de escarpas, formadas pelo extravasamento de níveis freáticos de aquíferos profundos (Figura 4d).

Figura 2:Blocos diagramas com a representação dos tipos de Veredas. Veredas de Superfície Tabular (a), Encosta (b), Patamar (c) e Sopé (d). Fonte: (CUNHA et al., 2024, p. 509)



A má drenagem ou saturação dos solos é um dos fatores fundamentais para a formação das Veredas, pois propicia o desenvolvimento de solos hidromórficos com altos teores de matéria orgânica (Melo, 2008; Horák-Terra et al., 2022a, 2022b). Nos solos das Veredas, predominam os processos de gleização e paludização, resultantes de condições prolongadas de saturação e baixa oxigenação no perfil (Santos, 2018; Reddy; DeLaune; Inglett, 2022).

As Veredas podem ser divididas em três zonas distintas: borda, meio e fundo. A borda, localizada na parte externa, apresenta solos com melhor drenagem, como Neossolos Quartzarênicos, Latossolos, Plintossolos, Neossolos Litólicos e Cambissolos. À medida que se avança para a região do meio da Vereda, surgem solos hidromórficos (gleizados), com características mosqueadas que refletem a sazonalidade do nível freático, como os Gleissolos Melânicos e Gleissolos Háplicos, compostos predominantemente por areia muito fina, silte ou argila (Meirelles et al., 2004). No Fundo, situado a jusante da Vereda, os solos são permanentemente saturados, sendo majoritariamente orgânicos, com destaque para os Organossolos Háplicos (Melo, 2008; Augustin; Melo; Aranha, 2009; Horák-Terra et al., 2022b).

A concentração de carbono orgânico no solo aumenta gradualmente da borda, onde a umidade é sazonal, em direção ao fundo, situado a jusante, onde os solos são permanentemente saturados e majoritariamente orgânicos. Estimativas de estoque de carbono em Veredas variam

entre 290 e 1016 t C ha⁻¹ no primeiro metro de solo, o que corresponde a cerca de 13% do total de carbono armazenado no Cerrado (aproximadamente 3,2 Gt). Além de funcionarem como importantes reservatórios de carbono, os solos orgânicos no centro das Veredas atuam como reservatórios naturais de água, acumulando-a durante a estação chuvosa e liberando-a gradualmente durante a estação seca, desempenhando um papel crucial no equilíbrio hidrológico local (Beer et al., 2024).

O ecossistema das Veredas é altamente interligado e sensível, composto por água, solo e vegetação. A textura muito fina dos solos superficiais torna essas áreas extremamente vulneráveis à erosão. Atividades antrópicas, como o uso frequente de trilhas ou pastoreio, são suficientes para compactar a camada superficial dos solos, resultando em erosão. Esse processo pode levar à formação de sulcos erosivos (voçorocas), que aceleram o escoamento superficial e subterrâneo da água, reduzindo o nível do lençol freático. Esse fenômeno contribui para a perda de carbono orgânico e favorece a transformação da vegetação graminóide em arbustiva, agravando a degradação da área (Wantzen; Cunha; Siqueira, 2011; Wantzen et al., 2012).

Além disso, intervenções antrópicas mais intensas, como a expansão da agricultura industrial (soja, milho, café e cana-de-açúcar), a criação de pastagens e as plantações florestais para produção de celulose e carvão, têm contribuído significativamente para a degradação das Veredas. O Cerrado brasileiro, atualmente, apresenta taxas de desmatamento superiores às da Amazônia, com mais de 50% da sua vegetação natural já perdida (Sano et al., 2019). A redução do nível das águas subterrâneas torna as áreas úmidas, como as Veredas e turfeiras, mais suscetíveis a incêndios frequentes, especialmente em regiões tropicais. Estima-se que, após 20 anos de degradação, incluindo drenagem, uma Vereda no noroeste de Minas Gerais tenha perdido cerca de 22% do carbono orgânico do solo em comparação a uma Vereda preservada (Wantzen et al., 2012).

Além das pressões locais, o desmatamento na Amazônia e as mudanças climáticas globais têm prolongado os períodos de seca no Cerrado e no Pantanal, intensificando os impactos sobre esses ecossistemas frágeis (Marengo et al., 2022).

Em resumo, as Veredas são os principais ambientes de acúmulo de carbono nos solos do bioma Cerrado. No entanto, são ecossistemas extremamente sensíveis e vulneráveis às alterações no uso da terra, especialmente devido à expansão da fronteira agrícola. Diante desse cenário, é essencial promover a preservação, o manejo adequado e o aprofundamento dos estudos sobre esses ecossistemas.

3.2 Matéria orgânica no solo e mecanismos de proteção

A matéria orgânica do solo (MOS) é definida como a totalidade dos materiais orgânicos de origem biológica, naturais ou termicamente alterados, presentes no solo ou em sua superfície, independentemente de sua origem, estado ou estágio de decomposição. A MOS é um importante reservatório de energia para os micro-organismos do solo, e, quando mineralizada, libera macronutrientes essenciais para o crescimento das plantas. Sua interação com os minerais do solo contribui para a formação e estabilidade dos agregados, fundamentais para a estrutura física do solo (Baldock; Nelson, 2000).

A MOS também melhora a capacidade de retenção de água do solo, influencia suas propriedades térmicas e contribui para o tamponamento do pH, criando condições favoráveis ao desenvolvimento das plantas. Além disso, aumenta a capacidade de troca catiônica (CTC), o que favorece a retenção e a disponibilização gradual de nutrientes. A MOS facilita a dissolução de minerais, contribui para a formação de complexos com cátions metálicos e retém compostos orgânicos não iônicos, o que pode modificar sua eficácia ou reduzir sua toxicidade (Essington, 2004).

Composta por cerca de 50% de carbono, a MOS é o maior reservatório de carbono na superfície terrestre, com capacidade de armazenamento até quatro vezes maior que a da biosfera (plantas e microrganismos) (Lehmann; Kleber, 2015; Lehmann et al., 2002). O teor de carbono orgânico nos solos varia consideravelmente, desde menos de 5 g de C kg⁻¹ em solos áridos (Aridissolos) até mais de 130 g de C kg⁻¹ em Histossols e Mollissols, na camada superficial de 0-10 cm, como observado em solos australianos. Globalmente, a maior massa de carbono orgânico está presente nos Organossolos, refletindo sua alta capacidade de sequestro de carbono e seu papel fundamental na mitigação das mudanças climáticas (Baldock; Nelson, 2000).

A capacidade dos solos de acumular carbono tem motivado a busca por tecnologias e sistemas que permitam a manutenção do solo como um sumidouro de carbono. Para isso, é fundamental realizar estudos que busquem compreender os mecanismos dinâmicos que não só promovem o sequestro de carbono, mas também garantem sua estabilização no solo (Hanke; Dick, 2017).

Diversos mecanismos contribuem para o acúmulo de MOS no solo, geralmente relacionados a condições que desfavorecem sua decomposição por organismos heterotróficos. Entre os principais fatores estão: (i) baixas temperaturas; (ii) elevado teor de água, que reduz a difusão de oxigênio (O₂); (iii) proteção da MOS pela formação de complexos estáveis com íons em solução; e (iv) alta saturação dos complexos de troca por Al³⁺, que exerce toxicidade sobre microrganismos decompositores (Benites et al., 2007; Don et al., 2007; Hanke; Dick, 2017).

Em solos orgânicos, o clima e a saturação hídrica são os principais fatores que promovem o enriquecimento e a preservação da matéria orgânica do solo (MOS) (Horák-Terra et al., 2022b). Outros mecanismos também desempenham papéis importantes na estabilização da MOS, incluindo: (i) a recalcitrância intrínseca dos fragmentos da matéria orgânica, (ii) as interações entre compostos orgânicos e a superfície mineral dos solos (Kleber et al., 2005; Mikutta et al., 2007), (iii) a acidez do solo, que limita a atividade microbiana, e (iv) a oligotrofia, caracterizada pela baixa disponibilidade de nutrientes.

Entre os mecanismos de estabilização, a interação entre compostos orgânicos e superfícies minerais tem sido considerada uma das principais vias de proteção da MOS contra a decomposição. Estudos indicam que essas interações, em solos de diferentes ecossistemas, podem representar até 91% do carbono total presente no solo, mesmo com variações nos teores de carbono orgânico (Kleber et al., 2015).

Dentre os minerais capazes de formar associações com a MOS, destacam-se os óxidos e hidróxidos de ferro, devido à sua elevada superfície específica e alta reatividade. Esses minerais são altamente móveis em ambientes redutores e possuem ampla capacidade de interação com as diversas fases da matéria orgânica, atuando como agentes estabilizadores do carbono nos solos (Sollins; Homann; Caldwell, 1996; Cornell; Schwertmann, 2003).

3.3 Óxidos e hidróxidos de ferro no solo

O solo, ou pedosfera, cobre uma grande parte das superfícies continentais e resulta da interação contínua entre a atmosfera, a biosfera, a hidrosfera e a litosfera. As rochas, inicialmente formadas em condições distintas daquelas encontradas na superfície terrestre, tornam-se instáveis quando expostas a essas condições e começam a se deteriorar por meio do intemperismo. Esse processo ocorre espontaneamente, resultando em uma diminuição da entalpia e na formação de novos minerais estáveis. Os fatores que regulam essas transformações incluem os constituintes da atmosfera (como pressão atmosférica, precipitação, oxigênio, temperatura e componentes dissolvidos na água da chuva) e da biosfera (compostos orgânicos e inorgânicos, raízes de plantas, fauna e flora do solo) (Cornell; Schwertmann, 2003).

Os óxidos de ferro apresentam uma grande diversidade em relação à sua espécie mineral, concentração e propriedades cristalográficas, variando de acordo com as condições ambientais da pedosfera, que, por sua vez, são amplamente influenciadas pelos fatores da atmosfera e da biosfera. A formação dos óxidos de ferro nos solos ocorre principalmente por dois mecanismos principais: (1) precipitação direta a partir de soluções contendo Fe^{2+} ou Fe^{3+} , e (2) transformação

de precursores de óxidos de ferro, seja por dissolução e precipitação ou por transformação no estado sólido, com rearranjos internos na estrutura do precursor (Stucki; Goodman; Schwertmann, 1987).

O primeiro mecanismo é caracterizado pela decomposição hidrolítica e oxidativa de minerais primários ricos em Fe^{2+} , especialmente silicatos. Nessa reação, o oxigênio atua como receptor de elétrons, como pode ser observado na equação de oxidação e hidrólise da olivina (fayalita) (Equação 1):



A estabilidade dos minerais primários frente à ação do intemperismo depende principalmente de sua estrutura cristalina e do tamanho das partículas. De maneira geral, os silicatos que contêm Fe^{2+} são os menos estáveis, pois, em ambientes aquosos e aeróbicos, comuns no solo, o Fe^{2+} é rapidamente oxidado a Fe^{3+} , o que enfraquece a estrutura cristalina. Dentro os silicatos de ferro, os nesossilicatos (como a olivina) são mais suscetíveis ao intemperismo do que os silicatos em cadeia (como os piroxênios) e os filossilicatos (como a biotita) (Han; Kim; Ro, 2020).

As condições ambientais, mais do que a estrutura específica do mineral parental, são determinantes no tipo de óxido de ferro formado. Uma vez formados, os óxidos de ferro mais estáveis termodinamicamente, como a hematita e a goethita, tendem a persistir no solo por períodos prolongados. No entanto, muitas espécies menos estáveis podem ser dissolvidas, seja por complexação com compostos orgânicos, seja por redução. Esta última ocorre devido à atividade metabólica microbiana em ambientes anaeróbicos (Kappler et al., 2021) (Equação 2).



O Fe^{2+} formado nesse processo torna-se móvel no solo, deslocando-se por difusão ou convecção até alcançar ambientes aeróbicos, onde é reoxidado e precipita novamente, frequentemente na forma de óxidos de Fe^{3+} . Esses processos geram padrões de cor característicos no solo, conhecidos como morfologias redox, que refletem os processos de mobilização e imobilização do ferro. A distância percorrida pelo Fe^{2+} pode variar de 10^{-3} m até 10^2 m em paisagens maiores (Cornell; Schwertmann, 2003; Reddy; DeLaune; Inglett, 2022; Bao et al., 2022)

Como discutido, o ferro no solo participa de diversos processos, sendo a transformação de suas fases um dos mais importantes. Sob condições ambientais adequadas, quase todos os óxidos de ferro podem ser convertidos em pelo menos outros dois tipos, devido à sua alta reatividade e à influência das variações nas condições do meio. A transformação dos óxidos de ferro pode ser categorizada com base em dois fatores principais: mudanças na composição

química dos óxidos e alterações na sua estrutura cristalina. As principais transformações químicas incluem desidratação (perda de H_2O), desidroxilação (perda de OH^-) e oxidação/redução (transferência de elétrons) (Han; Kim; Ro, 2020). Estruturalmente, as transformações podem ser classificadas em topotáticas ou reconstrutivas (Bao et al., 2022).

Devido às transformações, os óxidos de ferro podem ser classificados em dois grupos principais: os óxidos de ferro, como maghemita e hematita, que se formam em condições tropicais e oxigenadas, e os hidróxidos de ferro, como lepidocrocita, ferrihidrita e goethita. A ferrihidrita, formada inicialmente em condições de variações redox, pode transformar-se em goethita em ambientes oxigenados tropicais, por meio da dissolução da ferrihidrita e posterior recristalização, enquanto a transformação da ferrihidrita para hematita ocorre principalmente via desidratação (Han; Kim; Ro, 2020; Mikutta et al., 2024).

A transformação dos óxidos de ferro geralmente resulta na formação de hematita como produto final. Essas transformações ocorrem predominantemente por desidratação; no entanto, devido à cristalização imperfeita ou à presença de substâncias adsorvidas, podem formar-se fases intermediárias, como a lepidocrocita. Além disso, na presença de matéria orgânica, a maghemita pode se formar como um produto de transformação (Schwertmann; Friedl; Stanjek, 1999).

Os hidróxidos de ferro, por sua vez, são geralmente formados por processos de transformação reconstrutiva. A especiação desses hidróxidos depende de fatores como a razão entre ferro férrico e ferroso no ambiente (Fe^{2+}/Fe^{3+}), o pH e a presença de oxiâniões e outros compostos que podem se adsorver nos hidróxidos de ferro (Bolanz et al., 2013). Íons de ferro dissolvidos, na forma de Fe^{2+} e Fe^{3+} , interagem com grupos hidroxila no meio aquoso por processos de olação e oxolação, resultando na formação de hidróxidos (Jolivet; Tronc; Chanéac, 2006).

A matéria orgânica do solo (MOS) está intimamente relacionada aos processos de formação, transformação e dissolução dos óxidos de ferro, devido à capacidade das superfícies desses minerais de adsorver grupos hidroxila em sua estrutura. Um mecanismo amplamente aceito para a formação de associações entre MOS e minerais é a adsorção ou coprecipitação de matéria orgânica dissolvida (MOD) com minerais preexistentes ou recém-formados (Kleber et al., 2015, 2021; Bao et al., 2022).

Essas interações são altamente complexas e desempenham um papel central na estabilização da MOS. Estudos indicam que há uma correlação inversa entre a dissolução dos óxidos de ferro e a subsequente liberação e mineralização da matéria orgânica associada,

evidenciando a importância dos óxidos de ferro na proteção da MOS contra a decomposição (Mikutta; Kaiser, 2011; Chen et al., 2020).

3.4 Interações entre a MOS e os óxi/hidroxi de ferro

Os compostos orgânicos podem ser sorvidos à superfície mineral por diferentes mecanismos, que podem ser agrupados nas seguintes categorias: (i) troca catiônica e aniónica; (ii) ponte catiônica; (iii) ponte de água; (iv) troca de ligantes e formação de complexos de coordenação de esfera interna; (v) ligação de hidrogênio; (vi) interação de London; e (vii) interação hidrofóbica. O tipo de interação organo-mineral predominante também depende das características da matéria orgânica do solo (MOS) e do solo em si, tais como textura, mineralogia, pH, potencial redox, força iônica e saturação por bases (Barber et al., 2017; Sparks, 2019).

Dentre os processos mais importantes de formação de complexos entre a MOS e o ferro, destacam-se os processos de adsorção e coprecipitação. A adsorção é um fenômeno de superfície no qual átomos, íons ou moléculas aderem à superfície de um sólido. A natureza das ligações varia conforme as espécies químicas envolvidas e pode ocorrer por meio de adsorção física (como forças de van der Waals), adsorção química (como complexação e quelação) e interações eletrostáticas. Dentre esses mecanismos, a complexação e a quelação se destacam, pois resultam em substâncias mais estáveis quando comparadas a processos físicos e eletrostáticos (Mulholland, 2014; Sparks, 2019).

A complexação ocorre quando um íon metálico ou outra substância se liga a um grupo doador de par de elétrons, conhecido como ligante monodentado, formando um composto denominado complexo ou composto de coordenação. Nesse tipo de interação, o par de elétrons é compartilhado entre ambas as espécies químicas, estabilizando a ligação. Já na quelação, um cátion metálico se liga a um ligante que possui dois ou mais grupos doadores de pares de elétrons os chamados ligantes polidentados, formando estruturas em anel de esfera interna. O composto resultante é denominado quelato, e o ligante é chamado de agente quelante (Mulholland, 2014). Esses complexos de esfera interna são especialmente estáveis e contribuem para a proteção da MOS ao se associarem com óxidos de ferro e alumínio (Cornell; Schwertmann, 2003).

Em contraste, nos complexos de esfera externa, o metal é adsorvido apenas por forças eletrostáticas e permanece solvatado por moléculas de água, mantendo-se na forma $[M(H_2O)_6]^{n+}$. Como essa interação é relativamente fraca, o metal adsorvido pode ser facilmente

substituído por outros cátions não específicos, tornando esse tipo de adsorção menos eficaz para a estabilização de íons metálicos e compostos orgânicos no solo (Mulholland, 2014).

A adsorção de cátions e ânions nas superfícies de óxidos de ferro ocorre devido à hidroxilação da superfície mineral (Mikutta et al., 2014). Dependendo do pH do ambiente, pode ocorrer protonação ou desprotonação da superfície do sólido, o que influencia a carga e o potencial da superfície de acordo com a concentração de íons H^+ na solução. Uma carga positiva ou negativa excessiva na superfície do sólido é equilibrada por uma quantidade equivalente de ânions ou cátions adsorvidos. Em pH baixo, há adsorção preferencial de ânions orgânicos e inorgânicos (como $H_2PO_4^-$ e oxalato), enquanto em pH elevado ocorre a adsorção de cátions (Mikutta et al., 2007).

A adsorção de ligantes orgânicos na superfície mineral é influenciada não apenas pelo pH, mas também pela composição da solução, estrutura das ligações e tipo de mineral. Em geral, baixos valores de pH favorecem a formação de complexos de esfera interna, que são mais fortes, enquanto em pH neutro a alcalino predomina a complexação em esfera externa, que é comparativamente mais fraca (Kleber et al., 2015; Lützow et al., 2006). Além disso, em soluções de solo, altas concentrações de matéria orgânica dissolvida e ânions inorgânicos competidores, como $H_2PO_4^-$ e cloreto, podem reduzir significativamente a quantidade de ligantes orgânicos adsorvidos (Bolanz et al., 2013).

O processo de coprecipitação se distingue da adsorção por sua dinâmica de formação. Enquanto a adsorção envolve a interação entre minerais já formados e a MOS, a coprecipitação ocorre diretamente entre íons metálicos, como Fe^{3+} e Al^{3+} , e a MOD, formando uma matriz organo-mineral complexa (Kleber et al., 2021).

A formação de coprecipitados entre ferro e matéria orgânica inicia-se na solução do solo, onde íons metálicos inorgânicos, como Fe^{3+} e Al^{3+} , interagem com a MOD, originando complexos organometálicos. Nessa etapa, a matéria orgânica atua como agente nucleante, promovendo a nucleação e a subsequente precipitação de óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio (Kleber et al., 2015; Bao et al., 2022). Durante esse processo, os complexos organometálicos evoluem para precipitados sólidos, resultando na formação de uma matriz mineral estabilizada. Conforme a precipitação avança, ocorre a adsorção secundária de mais matéria orgânica nas superfícies dos minerais recém-formados, o que amplia sua incorporação à matriz mineral (Mikutta et al., 2014).

Esse acúmulo de matéria orgânica frequentemente excede a capacidade máxima de adsorção dos óxidos e hidróxidos, originando complexos organo-minerais robustos e estáveis

(Mikutta; Kaiser, 2011; Kleber et al., 2021). A coprecipitação é favorecida em ambientes com disponibilidade de metais e alta concentração de MOD, como ocorre em turfeiras, bem como em solos impactados por drenagem ácida de minas. Nessas condições, o Fe^{2+} se acumula na solução do solo sob ambiente redutor, sendo rapidamente oxidado a Fe^{3+} quando ocorre a aeração (Chen; Kukkadapu; Sparks, 2015). Essa oxidação promove a formação de coprecipitados com a matéria orgânica.

Em solos orgânicos e áreas úmidas ricas em carbono, o ciclo redox ferro–matéria orgânica exerce papel fundamental na mobilidade e composição do carbono dissolvido (Kögel-Knabner et al., 2010; Riedel et al., 2013; Riedel; Biester; Dittmar, 2012). Os coprecipitados formam uma matriz organo-mineral que limita o acesso de microrganismos e enzimas à matéria orgânica, oferecendo proteção física e química contra sua decomposição. Essa proteção é essencial para a estabilização de longo prazo do carbono no solo, fortalecendo o papel dos solos como reservatórios de carbono (Lützow et al., 2006; Mikutta; Kaiser, 2011).

A coprecipitação é influenciada por fatores como a razão molar entre metal e carbono (M/C), o pH da solução e o tipo de metal envolvido. O aumento da razão M/C favorece as interações entre metais e MOS, enquanto o pH controla tanto a solubilidade dos metais quanto a especiação das reações. Entretanto, um pH mais elevado nem sempre implica maior coprecipitação. Em pH mais ácido, ocorre a protonação de grupos funcionais da MOS, como carboxilas, o que reduz sua solubilidade e facilita a formação de coprecipitados (Kleber et al., 2015).

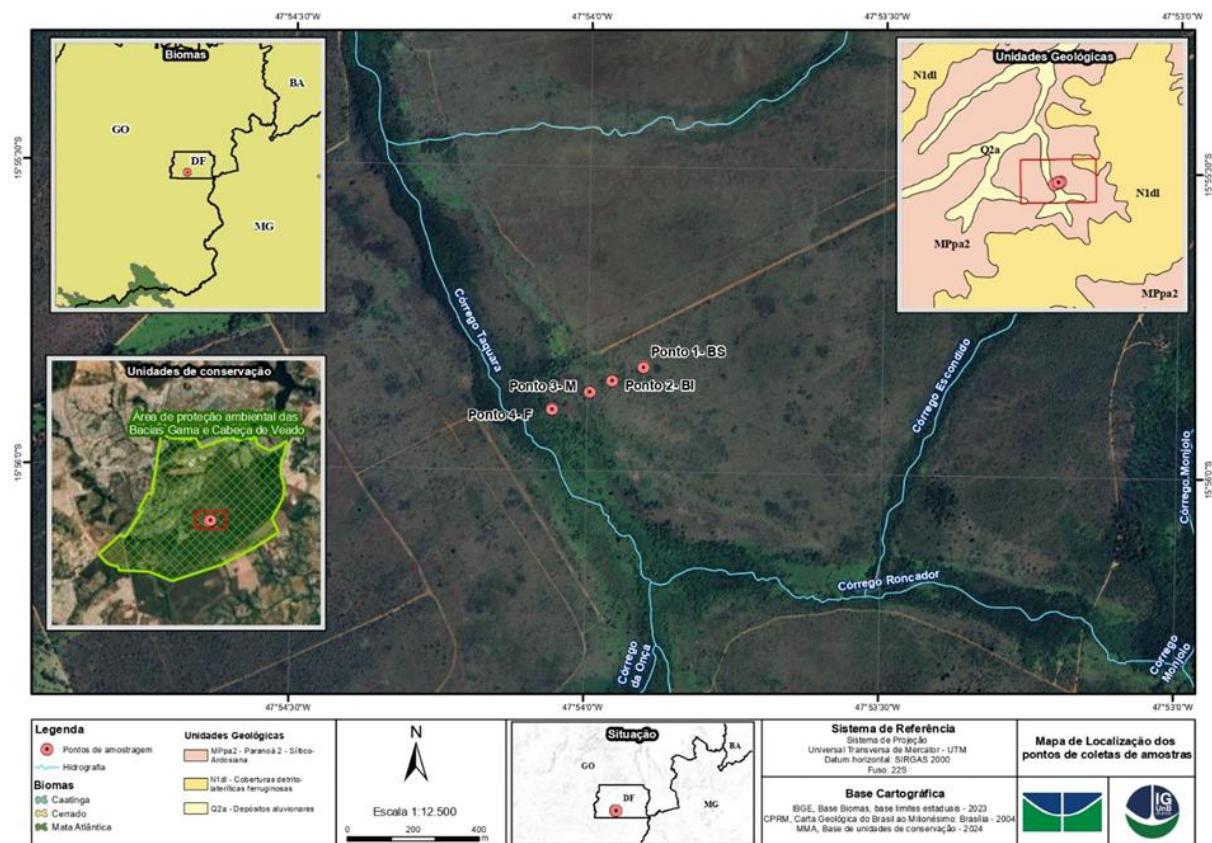
A especiação do ferro é especialmente determinante. O Fe^{3+} é muito mais eficiente do que o Fe^{2+} na coprecipitação com MOD. Nierop, Jansen e Verstraten (2002) observaram que, em pH entre 3,5 e 4,5, menos de 15% do Fe^{2+} precipitou, mesmo na maior razão M/C testada (0,18), enquanto mais de 75% do Fe^{3+} foi incorporado em coprecipitados insolúveis. Vale destacar que parte do Fe^{3+} adicionado foi reduzida a Fe^{2+} por grupos orgânicos oxidáveis, enquanto o Fe^{2+} também pode ser parcialmente oxidado em determinadas condições. Assim, a presença de ligantes orgânicos naturais pode induzir reações redox que afetam o estado de oxidação do ferro nos coprecipitados, influenciando diretamente sua estabilidade e a retenção de carbono nos solos (Nierop; Jansen; Verstraten, 2002;Chen et al., 2014).

4.0 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Área de estudo

A Reserva Ecológica do IBGE (RECOR), criada em 1975, integra o mosaico de áreas protegidas da Área de Proteção Ambiental (APA) do Planalto Central, no Distrito Federal. Localiza-se a aproximadamente 35 km do centro de Brasília, na região centro-sul do DF ($15^{\circ}56'41"S$ e $47^{\circ}53'07"W$), e possui uma área de cerca de 1.350 hectares (Ribeiro, 2011) (Figura 3)

Figura 3: Localização dos pontos amostragem de solo na reserva Reserva Ecológica do IBGE (RECOR). Fonte: elaborado pelos autores.

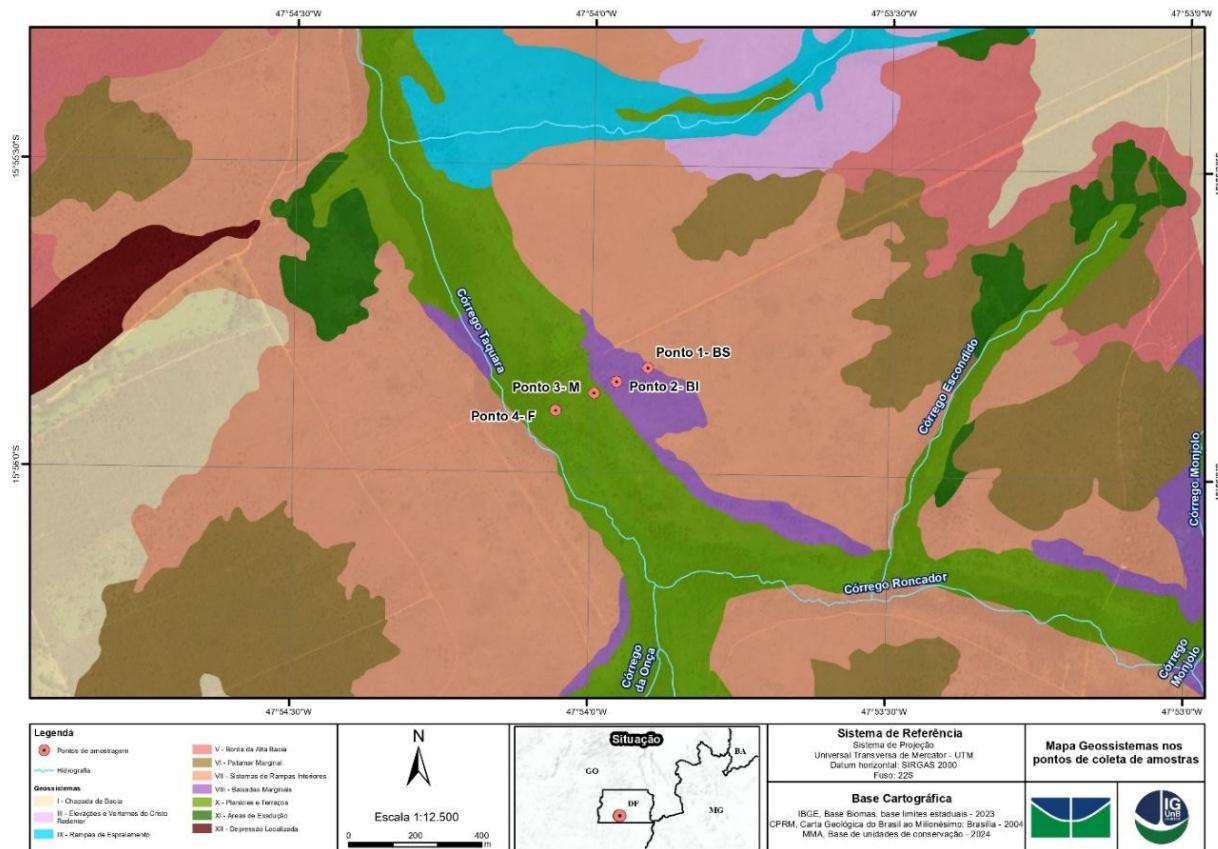


A reserva está inserida na porção sudoeste do domo estrutural de Brasília, composto por rochas do Grupo Paranoá, com destaque para as Formações Ribeirão Gama e Cristo Redentor, constituídas principalmente por metarrítmito arenoso. O relevo é caracterizado por superfícies suavemente onduladas e vales de baixa declividade, com altitudes variando entre 1.100 e 1.196 metros. Nesses compartimentos mais elevados, predominam Latossolos Vermelhos e Latossolos Vermelho-Amarelos, frequentemente recobertos por couraças lateríticas de espessura variável (Carvalho et al., 2018).

O geossistema das baixadas, onde foram coletadas as primeiras amostras deste estudo, especificamente nas bordas da Vereda (pontos BS e BI- Figura 3) está inserido na bacia do córrego Taquara (Figura 4). Essa unidade ocupa uma área de $0,703 \text{ km}^2$, o que corresponde a

1,61% da área total da reserva, e ocorre de forma descontínua ao longo das margens dos vales. As baixadas são caracterizadas por rampas de declive suave (entre 2% e 7%), recobertas por depósitos colúvio-aluviais holocênicos que já passaram por processos de pedogênese. Esses materiais, provenientes das vertentes superiores, foram depositados após a formação dos vales, integrando a evolução morfogenética das planícies alúvio-coluviais típicas do Cerrado.

Figura 4: Localização dos pontos de amostragem de solo e geossistemas correspondentes na reserva ambiental RECOM. Fonte: elaborado pelos autores



Nessa área, predominam Latossolos Amarelos Acríféricos distróficos e profundos, com inclusões de Gleissolos e, pontualmente, de Plintossolos Pétricos desenvolvidos sobre pavimentos de couraça laterítica. A atuação contínua de processos erosivos ao longo do tempo resultou no remanejamento desses materiais, formando solos fortemente lixiviados e de baixa fertilidade natural (Ribeiro, 2011).

As amostras referentes ao meio e ao fundo da Vereda (pontos 3M e 4f) foram coletadas nas subunidades geossistêmicas das planícies e terraços fluviais. Essa porção da paisagem abrange trechos dos córregos da Onça e do Taquara, caracterizados por vales pouco encaixados e pela presença de Gleissolos Háplicos neofluvissólicos, que não apresentam evidências de

fendilhamento. Trata-se de um ambiente relativamente estável, com baixa vulnerabilidade natural (Ribeiro, 2011; Carvalho et al., 2018).

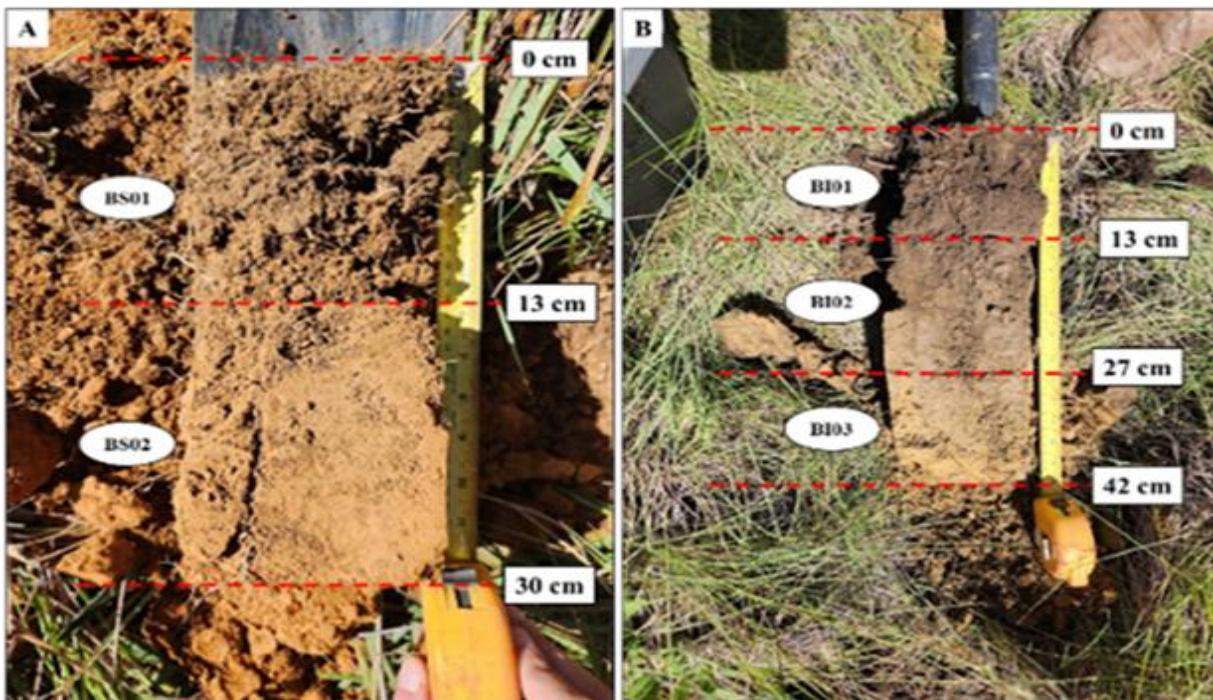
Contudo, a dinâmica dos fluxos fluviais imprime às planícies características peculiares de relevo, solo e vegetação, promovendo distintas dinâmicas ambientais ao longo desses ambientes. A planície fluvial permanentemente alagada é composta por materiais orgânicos e turfosos que deram origem a Organossolos, atualmente cobertos por Floresta-Galeria Paludosa. Em determinados setores, observam-se cicatrizes de escoamento relacionadas a fluxos concentrados durante o período de cheia. Nesses locais, espécies arbóreas adaptadas desenvolvem raízes superficiais, o que favorece o arejamento do solo e amplia sua capacidade respiratória. Esses fatores tornam o ambiente instável e com alta vulnerabilidade natural (Mamede; Titarelli, 1999; Ribeiro, 2011; Junk, 2024).

4.2 Amostragem e coleta de dados

Na Borda da vereda (latitude: -15,93047662 a -15,93086373; longitude: -47,89853477 a -47,89942062), as amostras foram coletadas com auxílio de pá reta e subdivididas de acordo com observações de campo referentes à cor e à variação textural do perfil.

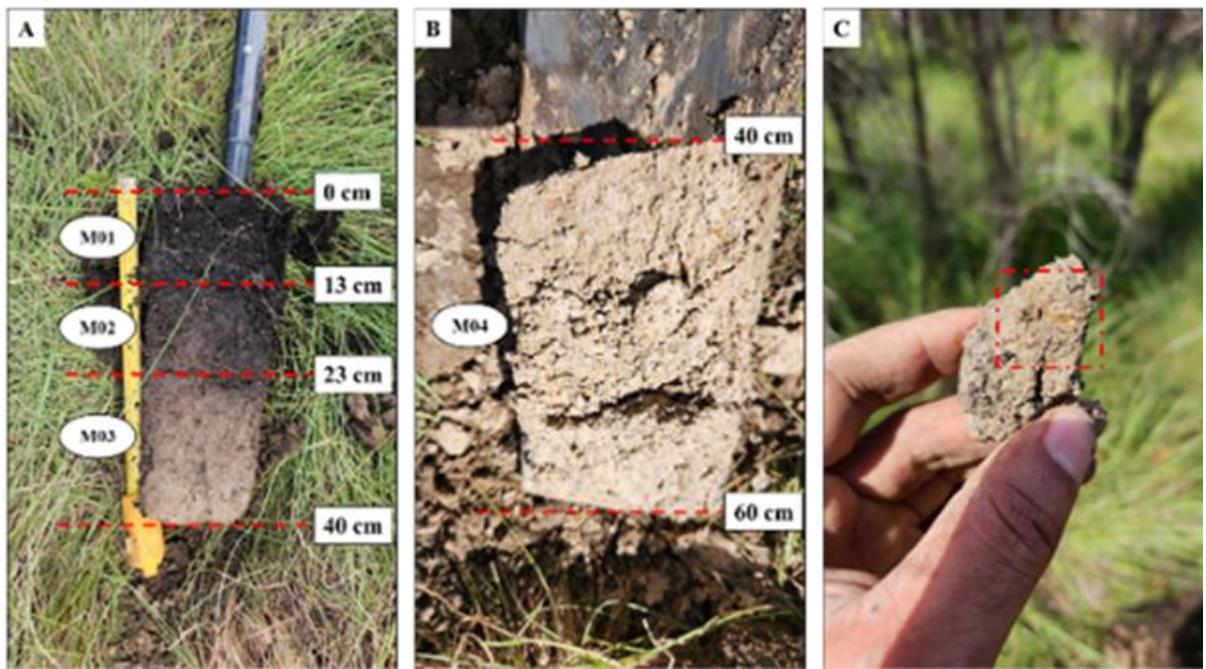
No primeiro ponto da borda superior (BS), o perfil (BS) foi subdividido em duas camadas: a primeira (BS01), correspondente aos 13 cm superficiais do solo; e a segunda (BS02), com aproximadamente 17 cm, referente ao sub-horizontal. No segundo ponto, denominado borda inferior (BI), foram coletadas três amostras: a camada superficial, padronizada em 13 cm (BI01); a segunda, de 11 cm (BI02); e a terceira, de 15 cm de profundidade (BI03) (Figura 5).

Figura 5:Divisão de amostras, com respectivas profundidades, referente ao ponto localizado no compartimento identificado como borda da vereda. (A) Divisão das amostras no ponto 1 – Borda Superior (BS), com as camadas BS01 (0–13 cm) e BS02 (13–30 cm). (B) Divisão. Fonte: Elaborado pelos autores



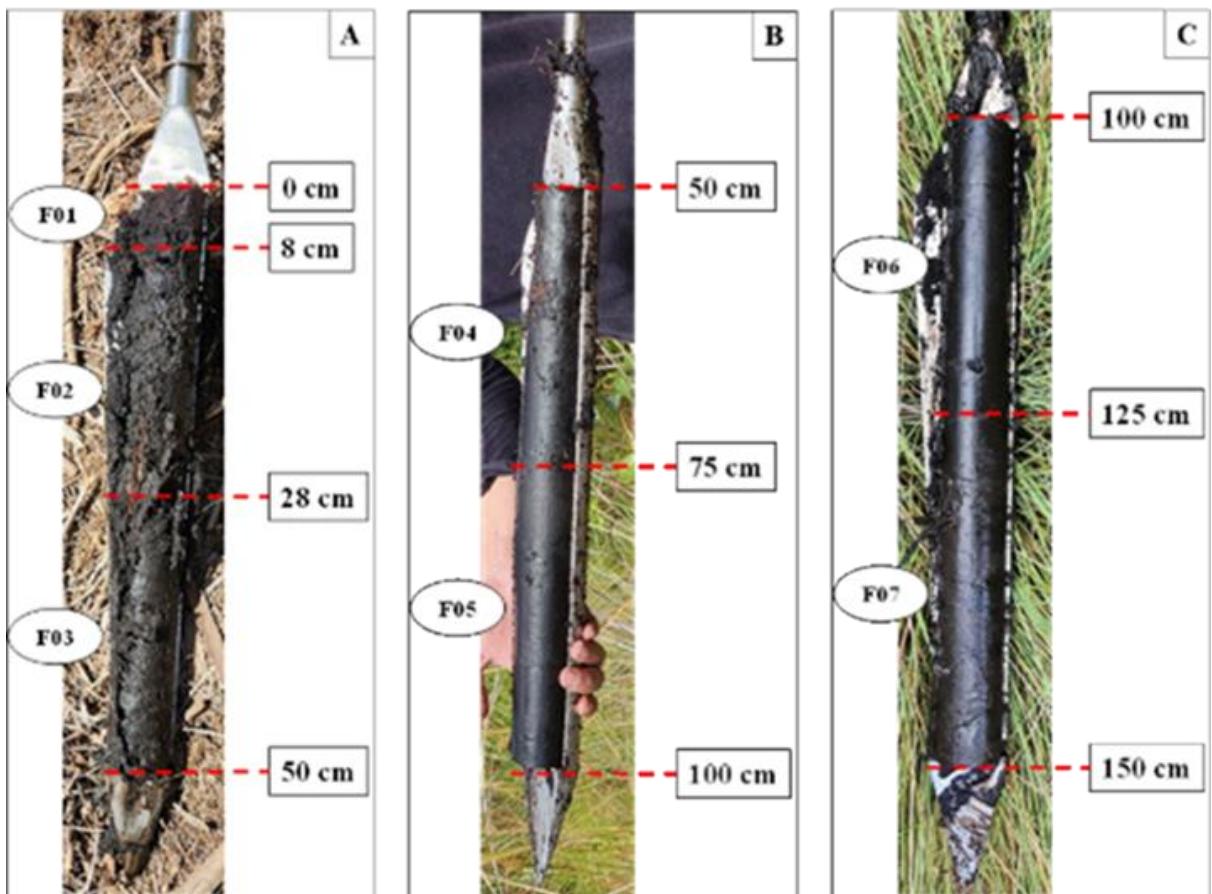
No Meio da vereda (latitude: -15,93117872; longitude: -47,90004749), as amostras foram coletadas com pá reta, sendo o perfil subdividido conforme variações de cor, redução e remoção de matéria orgânica e ferro observadas em campo (Figura 6). Foram obtidas quatro amostras: a primeira (M01), correspondente aos 13 cm superficiais; a segunda (M02), de transição, com cerca de 10 cm; a terceira (M03), de 15 cm, onde já se verificava influência do lençol freático; e a quarta (M04), de 20 cm, coletada na zona redutora, caracterizada pela presença de mosqueados e pela remoção de matéria orgânica.

Figura 6: Divisão de amostras, com respectivas profundidades, referente ao ponto localizado no compartimento identificado como meio da vereda. (A) divisão das amostras até 40 cm de profundidade e (B) amostra representativa da profundidade de 40 a 60 cm sem influência da matéria orgânica no Ponto 3 – Meio (M) e (C) Detalhe da formação de mosqueado referente a processos de redução e mobilização de ferro. Fonte: Elaborado pelos autores



No Fundo da vereda (latitude: -15,93166471; longitude: -47,90111793), a coleta foi realizada com trado russo, apropriado para amostras orgânicas (Figura 7). O perfil, classificado como Organossolo, atingiu 150 cm de profundidade e foi subdividido em sete amostras. A primeira (F01), de 8 cm, foi coletada acima da lâmina d'água. A amostra F02, de 20 cm, encontrava-se parcialmente na zona oxigenada e parcialmente na zona saturada. As amostras subsequentes (F03–F07) foram coletadas em profundidades sucessivas padronizadas até o limite inferior do perfil.

Figura 7: Amostragem referente ao ponto localizado no fundo da vereda (Organossolo) (Ponto 4) (A) Amostra superior (0-50cm); (B) Amostra referente ao meio do perfil (50-100cm); (C) terceiro perfil com uma mudança na cor da matriz do solo. Fonte: elaborado pelos autores



A campanha de coleta de solos foi realizada em abril de 2024, apos o período chuvoso característico do Distrito Federal , na Reserva Ecológica do IBGE (RECOR). A estratégia de amostragem seguiu a metodologia proposta por Augustin, Melo e Aranha (2009), com adaptações específicas para avaliar a variação da interação entre carbono e ferro nos diferentes tipos de solos presentes em ambientes de Vereda.

As amostras foram coletadas ao longo de um transecto estabelecido em uma Vereda tubular, abrangendo três compartimentos principais da paisagem: borda, meio e fundo. A borda foi subdividida em duas zonas, superior (BS) e inferior (BI), ambas caracterizadas por solos minerais (Latossolos), com influência reduzida do lençol freático e menor acúmulo de carbono orgânico.

A divisão das amostras em cada ponto de coleta foi realizada com base em variações visuais na coloração das amostras superficiais mais escuras, indicativas de maior teor de matéria orgânica até camadas mais profundas, onde essa influência se torna menos evidente. Essa metodologia foi aplicada nos pontos de BS, BI e M.

No fundo, além da interação entre materiais orgânicos e minerais, considerou-se a posição do lençol freático como critério adicional para amostragem. Nessa área, os solos foram coletados acima do nível freático, em camadas com menor umidade, a fim de garantir maior controle sobre os processos redox durante a análise.

As amostras foram acondicionadas em caixas térmicas, visando à preservação de suas características físicas e químicas. Esse procedimento teve como objetivo evitar a oxigenação dos solos hidromórficos durante o transporte, minimizando alterações nas formas de ferro presentes. Além disso, buscou-se manter a estrutura do perfil e a integridade de microambientes essenciais à atividade de microrganismos decompositores (Ginn et al., 2014).

No Laboratório de Geoquímica (LAGEQ) da Universidade de Brasília, parte das amostras foi transferida para tubos Falcon de 50 mL e submetida à liofilização por 24 horas no Instituto de Química (IQ/UnB), no Grupo de Automação, Quimiometria e Química Ambiental (AQQA). Antes da realização das extrações sequenciais, as amostras também foram congeladas, com o objetivo de preservar a especiação do ferro em condições o mais próximas possível das encontradas *in situ* (Fisher et al., 2021).

4.3 Geoquímica total e análise granulométrica

A concentração de silício (Si) foi obtida por fusão com metaborato de lítio a 1000 °C, seguindo-se dissolução da pastilha resultante em HNO_3 10% (v/v) procedimento padrão amplamente utilizado para quantificação de Si em solos e tecidos vegetais. A determinação dos metais nas amostras de solo foi realizada por meio de digestão ácida. Cerca de 100 mg de solo moído foram pesados em reatores de Teflon (Savillex®) e submetidos a um protocolo de digestão em quatro etapas sucessivas de 24 horas cada, a 130 °C, com evaporação completa entre as etapas, usando as seguintes soluções: As amostras foram submetidas a digestão ácida utilizando ácidos ultrapuros (Merck, previamente destilados), empregando misturas de HF (40%, v/v) e HNO_3 (65%, v/v) na proporção 5:2 mL; HCl (6 M, v/v) e HNO_3 (65%, v/v) na proporção 3:1 mL; HNO_3 e H_2O_2 (35%, v/v) na proporção 2:1 mL; e, para redissolução do sólido remanescente, 10 mL de HCl (2 M, v/v), seguida de centrifugação para remoção de resíduos insolúveis.

Para os Organossolos, devido à complexidade da matriz orgânica e à limitação dos blocos digestores convencionais, utilizou-se um forno de micro-ondas (Anton Paar Multiwave 5000). O protocolo empregado foi uma adaptação de métodos específicos para compostos orgânicos, com a seguinte composição: 9 mL de HNO_3 (65%, v/v), 3 mL de HCl (6 M, v/v), 2,5

mL de HF (40%, v/v), 1 mL de H₂O₂ (35%, v/v) e 2 mL de água destilada. A presença de HF foi essencial para a digestão completa dos silicatos.

O programa de digestão consistiu em aquecimento linear até 180 °C, mantido por 60 minutos, totalizando um tempo de digestão de 60 minutos. Após essa etapa e a subsequente evaporação total do material, realizou-se uma segunda digestão com 3 mL de HNO₃ (65%, v/v) e 2 mL de H₂O₂ (35%, v/v). Finalmente, as amostras foram evaporadas e redissolvidas em HNO₃ ultrapuro a 10% (v/v) antes da análise por espectrometria de emissão óptica com plasma induzido (ICP-OES 5100, Agilent, EUA), realizada no LAGEQ.

A granulometria das amostras foi determinada utilizando o equipamento Bettersize ST, que opera por difração a laser. Um feixe monocromático de luz ($\lambda = 0,63 \mu\text{m}$) produzido por laser de He-Ne é difratado pelas partículas em suspensão, gerando um padrão de difração. Este padrão é capturado por 32 detectores de silício, amplificado e interpretado por computador para determinar o tamanho das partículas.

Para a preparação das amostras, foram pesados 10 g de solo, previamente peneirado em malha de 2 mm. A fração mineral foi obtida após a remoção da matéria orgânica com peróxido de hidrogênio (H₂O₂, 0,5 mol L⁻¹). O tratamento consistiu na adição de 0,5 mL da solução duas vezes ao dia, durante dez dias, em banho-maria aquecido, até a completa oxidação da matéria orgânica. Em seguida, foi realizada a dispersão com 6 mg de pirofosfato de sódio (Na₄P₂O₇) e posterior tratamento em banho ultrassônico por 1 h a 50 W. As análises granulométricas foram conduzidas em equipamento Bettersize ST, que opera por difração a laser ($\lambda = 0,63 \mu\text{m}$), sendo as leituras realizadas em duplicita, com obscuridade entre 10 e 15%.

4.4 Extração química sequencial

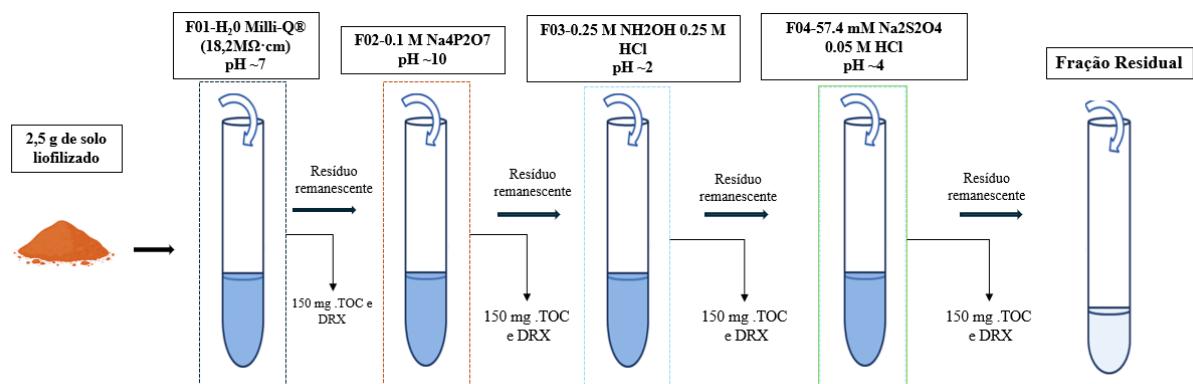
A extração sequencial dos óxidos de ferro e de outros elementos presentes nas diferentes frações do solo, incluindo alumínio, foi realizada com base em metodologias adaptadas de protocolos amplamente utilizados na literatura. Esse procedimento permite avaliar a distribuição de Fe e Al entre frações mais cristalinas e pouco cristalinas, bem como identificar sua associação com a matéria orgânica, areia e silte.

O método empregado consistiu em quatro etapas. A primeira utilizou água ultrapura para solubilizar metais e matéria orgânica facilmente removíveis, conforme proposto por Yang, Ohno e Singh (2024). As etapas subsequentes seguiram o protocolo de Heckman, Lawrence e Harden (2018): a segunda etapa empregou pirofosfato de sódio (Na₄P₂O₇) para extrair ferro e alumínio em complexos orgânicos, promovendo a dispersão das partículas a pH ~10; a terceira

etapa utilizou hidroxilamina cloridratada ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$) para reduzir óxidos de ferro pouco cristalinos em $\text{pH} \sim 2$; e a quarta etapa consistiu no uso de ditionito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) e ácido clorídrico (HCl), com adaptações baseadas no método de Wagai e Mayer (2007), incluindo aumento das concentrações de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ e HCl , visando a remoção de óxidos cristalinos.

As extrações foram realizadas em dois blocos. No primeiro, a massa das amostras foi mantida constante entre cada etapa, e os extratos filtrados em filtro de seringa de $0,45 \mu\text{m}$. No segundo bloco, as extrações foram conduzidas sob as mesmas condições, porém removendo-se aproximadamente 150 mg de amostra entre cada etapa, com o objetivo de determinar o carbono orgânico (CO) diretamente na fração sólida e de acompanhar a dissolução das frações minerais por difração de raios X (DRX), conforme sugerido por Heckman et al. (2018), que indicam maior confiabilidade na determinação do CO em amostras sólidas. A sequência de extração utilizada está esquematizada na Figura 8.

Figura 8: Esquema da sequência de extração de ferro e alumínio em diferentes frações do solo, incluindo etapas para determinação do carbono orgânico e análise mineralógica por DRX. Fonte: elaborado pelos autores



4.4.1 Mineralogia e refinamento Rietveld

A composição mineralógica das amostras foi determinada por difração de raios X (DRX), tanto na amostra total moída quanto na fração argila, esta última separada por dispersão química com pirofosfato de sódio 0,1 mol L^{-1} . As análises foram realizadas em um difratômetro Rigaku® Ultima IV, equipado com radiação $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), com filtro de níquel e monocromador de grafite. Os difratogramas foram obtidos no intervalo de 2° a 80° 2θ , com velocidade de varredura de 2° min^{-1} , passo de $0,02^\circ$ e tempo de contagem de 1 s por passo.

O refinamento Rietveld foi realizado utilizando padrões internos de silício e padrões CIF dos minerais obtidos pelo software Match 4. A função de refinamento utilizada foi a função 3, que incorpora 18 coeficientes (U, V, W, X, Y, Ts, As, P, Ss, Ye, Xe, Xs, γ_{11} , γ_{22} , γ_{33} , γ_{12} , γ_{13} e γ_{23}) para ajustar perfis assimétricos. No software GSAS, esses coeficientes são denominados como 'GU', 'GV', 'GW', 'LX', 'LY', 'trns', 'asym', 'shft', 'GP', 'stec', 'ptec', 'sfec', 'L11', 'L22', 'L33', 'L12', 'L13' e 'L23'. O refinamento foi realizado até que os valores de χ^2 e os parâmetros de rede se estabilizassem. Coeficientes como 'GU', 'GV', e 'GW' estão relacionados à amplitude e intensidade dos picos, enquanto os demais descrevem deslocamentos, defeitos e cristalinidade das amostras (Larson; Dreele, 2004).

O tamanho dos cristais foi calculado utilizando a equação de Scherrer (Equação 3), dada por:

$$p_s = \frac{18000 \times K \times \lambda}{\pi \times Lx} \quad (3)$$

Considerando K como a constante de Scherrer, λ o comprimento de onda da radiação e Lx como a cristalinidade do mineral na amostra. Os resultados obtidos pelo refinamento estão apresentados no Apêndice 2.

Além disso, os resultados de refinamento fornecem a quantificação de cada fase mineral nas amostras de DRX. Esses dados foram combinados com os resultados geoquímicos totais para descrever a formação e dissolução dos minerais nas amostras, por meio do índice de intemperismo (Ki) e (Kr) dado pelas equações (4 e 5):

$$Ki = \frac{SiO_2}{Al_2O_3} \quad (4)$$

$$Kr = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3} \quad (5)$$

Esse índice é amplamente utilizado na literatura para caracterizar a lixiviação de silício e o enriquecimento de alumínio nos solos (Kirsten, 2021; Santos, 2018).

4.4.2 Carbono orgânico total e extraído

As análises de carbono orgânico total (TOC) e nitrogênio total foram realizadas nas amostras coletadas por meio de combustão a seco, utilizando um analisador elementar LECO® CHNS/O, modelo TruSpec Micro. Os gases gerados durante a combustão foram quantificados

por detecção no infravermelho no Laboratório Integrado de Pesquisas Multusuário dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri (LIPEMVALE/UFVJM). A calibração do equipamento foi realizada com dois materiais de referência de composição conhecida: solo (C = 2,35%; N = 0,183%; S = 0,028%) e folha de orquídea (C = 50,40%; H = 6,22%; N = 2,28%; S = 0,156%).

O cálculo da quantidade de carbono orgânico (CO) extraído em cada etapa da extração sequencial foi realizado com base nas concentrações de CO medidas antes e após cada extração. A quantidade extraída foi determinada pela diferença entre a concentração de carbono nas amostras antes (C_{inicial}) e após (C_{final}) cada etapa, conforme a seguinte equação 6:

$$C_{extraido} = C_{inicial} - C_{final} \quad (6)$$

Para o cálculo da relação C/M (carbono/metal) nas amostras, foi utilizada a razão molar entre a quantidade de carbono e ferro extraídos em cada etapa da extração sequencial. A razão foi calculada conforme a equação abaixo (7):

$$Razão molar \frac{C}{Fe} = \frac{OC_{Extraido}}{\frac{Massa Molar do Carbono}{Fe Extraído} \frac{Massa Molar do Fe}} \quad (7)$$

Onde o OC_{extraido} é a concentração de CO extraído em cada etapa de extração; Fe_{extraído} corresponde ao ferro extraído na mesma fração; "massa molar do C" corresponde à massa molar do carbono = 14 g mol⁻¹; e a "massa molar do Fe" corresponde à massa atômica do ferro = 56 g mol⁻¹.

4.5 Validações analíticas

A validação analítica da metodologia foi conduzida com base nas recomendações do Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO), conforme o documento DOQ-CGCRE-008 (2016), direcionado às análises químicas em matrizes geológicas. As figuras

de mérito avaliadas incluíram seletividade, faixa linear de trabalho, repetibilidade, limite de detecção, controle de brancos analíticos e recuperação do material de referência certificado.

A seletividade, entendida como a capacidade de detectar o analito na presença de possíveis interferentes da matriz, foi um critério essencial devido à complexidade química dos solos estudados. Para sua verificação, empregou-se um material de referência certificado (solo 2711a – Montana II Soil), com avaliação da recuperação dos elementos em cada etapa da extração sequencial.

A faixa linear de trabalho foi estabelecida a partir da construção de curvas de calibração por regressão linear simples, precedida pela aplicação do teste de Grubbs para a identificação de valores discrepantes (outliers) e do teste de homocedasticidade, que avaliou a constância da variância dos resíduos e a repetibilidade da curva. As curvas foram elaboradas com cinco concentrações distintas, cada uma analisada em cinco repetições.

A repetibilidade (RPT) foi determinada por meio de leituras repetidas dos padrões da curva de calibração e do material de referência, sendo expressa em termos de desvio padrão relativo (DPR ou RSD, em %), como medida da precisão analítica.

O limite de detecção (LD) foi calculado com base nos parâmetros da curva de calibração, utilizando a equação $LD = 3,3 \times s/S$, em que s representa o desvio padrão de 10 leituras do branco e S corresponde ao coeficiente angular da curva analítica.

Os brancos analíticos foram determinados de acordo com as recomendações propostas por Rauret et al. (2000), sendo considerados os reagentes, os recipientes e os procedimentos utilizados. Os valores de branco real das digestões ácida (em frascos Savillex) e por micro-ondas estão apresentados na Tabela 1. A Tabela 2 apresenta os percentuais de recuperação dos elementos no material de referência certificado utilizado para validação.

Tabela 1: Parâmetros analíticos e resultados da digestão ácida convencional e por micro-ondas para elementos selecionados em amostras de solo, com destaque para os limites de detecção (LD), brancos de digestão, intervalo de concentração na curva (FLT).

Elemento	Linha	Resolução	LD	Tipo de digestão ácida		FLT	RPT		
				do Branco					
				Convencional	micro-ondas				
	-----nm-----		----- $\mu\text{g L}^{-1}$ -----		----- mg L^{-1} -----		RSD %		
Si	251,611	–	2	<LD	<LD	0,48 – 16,26	–		
Fe	259,94	–	9	28,9	131,20	0,20 – 39,10	2,01		
Mn	257,61	9,75	2	<LD	<LD	0,01 – 11,90	8,46		
Ca	315,887	–	10	8,7	10,7	0,01 – 32,70	4,23		
Al	396,152	–	2	<LD	<LD	0,01 – 49,30	3,39		
Ti	334,941	–	2	<LD	<LD	0,01 – 12,50	1,09		

Linhas: faixa de leitura em nm do elemento no equipamento; **LD:** limite detectável do elemento na curva analítica; **Branco da digestão ácida:** Brancos dos ataques triacidos feitos no bloco digestor; **Branco da digestão micro-**

ondas: Brancos dos ataques ácidos feitos no equipamento Anton Paar-Multiwave 5000; **FLT:** Faixa Linear de Trabalho; **RPT:** Repetibilidade.

Tabela 2: Valores Certificados do padrão de solo (2711a) Montana Soil e sua recuperação em %.

Elemento	Concentração média	Valor certificado 2711a	Rec.
		----- $\mu\text{g g}^{-1}$ -----	
Fe	2,85 \pm 0,05	2,82 \pm 0,04	101
Mn	642 \pm 2,10	675 \pm 18,00	95
Ca	2,402 \pm 0,039	2,42 \pm 0,06	99
Al	6,62 \pm 0,15	6,72 \pm 0,06	99
Ti	0,312 \pm 0,006	0,317 \pm 0,00	98
Zn	408 \pm 2,60	414 \pm 11,00	99

Concentração média: Concentrações medias das digestões do padrão (2711^a) Montana Soil; **Valor Certificado:** Valores certificados do padrão (2711a); **Rec.:** Recuperação da digestão, sendo uma razão entre os valores obtidos das analises e os valores certificados.

4.6 Análises estatísticas

Os dados foram analisados utilizando o software Jamovi (versão 2.62.6). Inicialmente, verificou-se a normalidade para os dados de (CO), (Fe) e (Al) para cada um dos extractores utilizados (pirofosfato, hidroxilamina, ditionito e água), por meio do teste de Shapiro-Wilk. Considerando um nível de significância de 5 % ($p < 0,05$). Para comparar os teores de CO, Fe e Al entre os diferentes extractores e solos, foi empregado o teste de Kruskal-Wallis, seguido pelo teste post-hoc de Dunn com correção de Bonferroni para comparações múltiplas. O nível de significância adotado foi de 5% ($p < 0,05$).

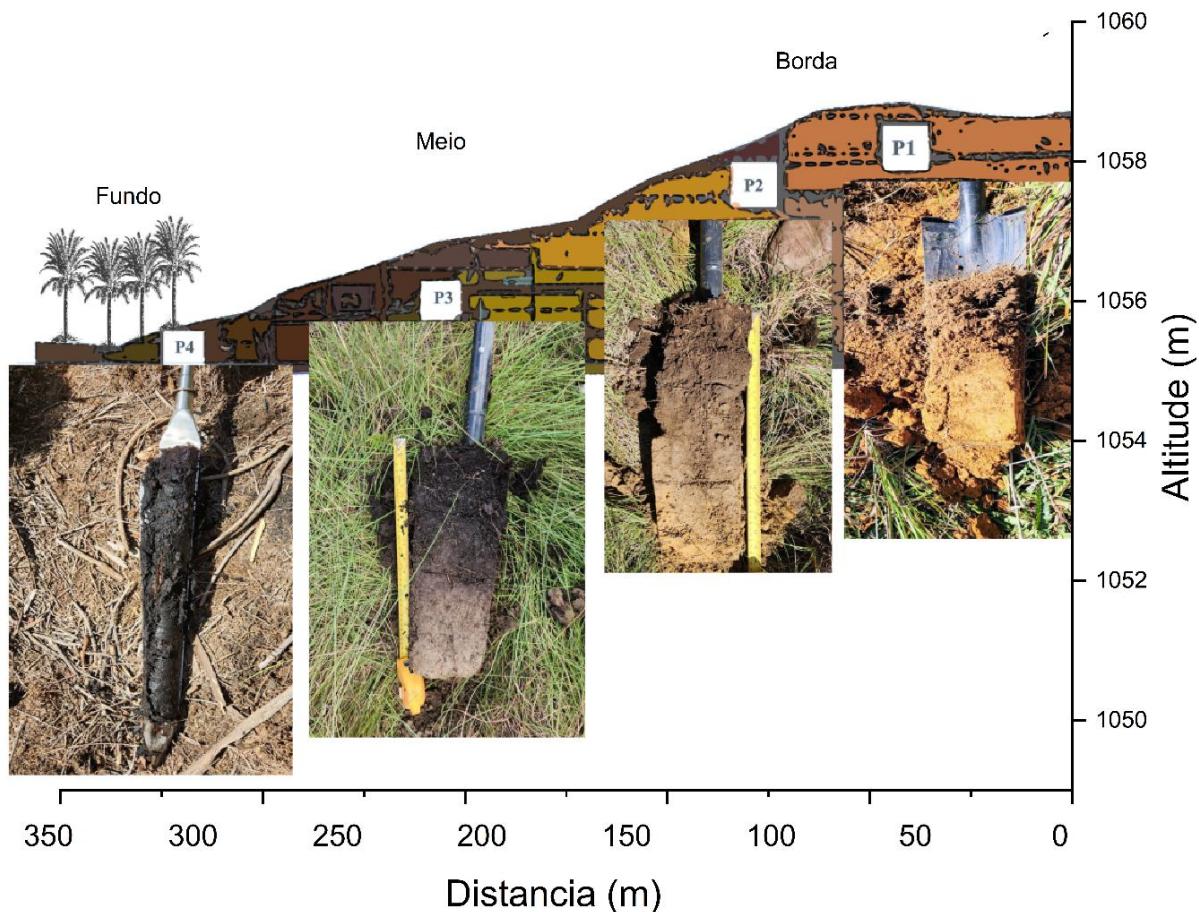
A Análise de Componentes Principais (PCA) foi usada com o objetivo de identificar padrões multivariados nos atributos físico-químicos e nos teores de ferro e alumínio extraídos nas diferentes amostras de solo. A análise foi conduzida no software OriginPro®, utilizando a matriz de correlação padronizada, de modo a eliminar o efeito das diferentes unidades de medida entre as variáveis. Foram incluídas na análise as seguintes variáveis: Fe_{Dt} (ferro total extraído com Dithionito), Fe_{HH} (ferro extraído com hidroxilamina), Fe_{PP} (ferro extraído com pirofosfato de sódio), Al_{Dt} (alumínio extraído com Dithionito), Al_{HH} (alumínio extraído com hidroxilamina), Al_{PP} (alumínio extraído com pirofosfato de sódio), pH em H₂O e em CaCl₂ nas amostras de solo Orgânico, TOC (carbono orgânico total) e umidade gravimétrica.

5.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Mineralogia dos compartimentos da Vereda

A distribuição e a composição mineralógica dos solos ao longo da Vereda refletem diretamente os processos pedogenéticos condicionados pela posição topográfica e pelo gradiente hidrológico da paisagem. A mineralogia observada nos diferentes perfis está intimamente relacionada à localização de cada amostra na toposequência desde as áreas mais altas, bem drenadas e oxidadas da borda, até as porções mais rebaixadas, saturadas e com maiores indícios de redução no fundo da Vereda. Essa organização espacial influencia o grau de intemperismo, a estabilidade dos minerais secundários e a dinâmica dos óxidos de ferro e alumínio, conferindo características distintas aos solos ao longo do gradiente. A figura 5 apresenta a toposequência amostrada, evidenciando a posição relativa dos perfis analisados.

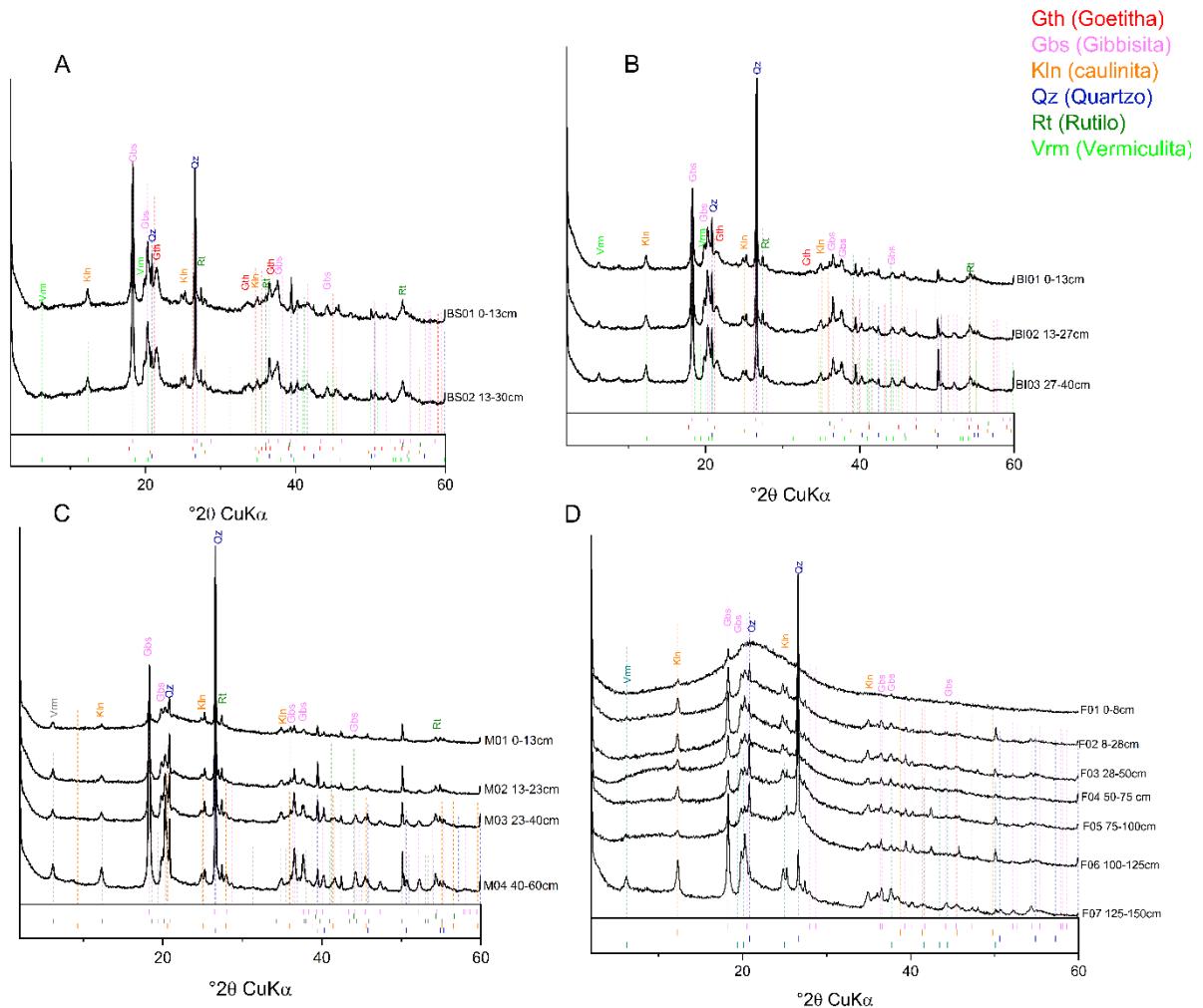
Figura 9: Toposequência dos perfis de solo descritos e amostrados na Vereda: P1 (Borda Superior), P2 (Borda Inferior), P3 (Meio), P4 (Fundo) Fonte: Elaborado pelos autores



Os solos da borda da Vereda apresentam características mineralógicas e morfológicas compatíveis com Latossolos profundos, altamente intemperizados e com elevados teores de ferro total (Ribeiro, 2011; Santos et al., 2018). A mineralogia observada reflete processos pedogenéticos típicos de ambientes submetidos à forte lixiviação, com predominância de minerais estáveis, como gibbsita (Gbs), caulinita (Kln), quartzo (Qz) e goethita (Gth), além de

rutilo (Rt) e traços de vermiculita (Vrm), esta última representando menos de 3% do volume total (Furian et al., 2002) (Figura 10).

Figura 10: Mineralogia das amostras totais coletadas nos solos dos compartimentos da Vereda: A) Borda Superior (BS); B) Borda Inferior (BI); C) Meio (M); D) Fundo (F). A análise da fração argila foi realizada, mas não é apresentada nesta figura. Fonte: Elaborado pelos autores



As zonas do meio e do fundo da Vereda estão inseridas em ambientes hidromórficos, associados aos geossistemas de planícies e terraços fluviais. Esses ambientes são caracterizados por condições periódicas de saturação hídrica e pH mais ácido, fatores que exercem forte influência sobre os processos pedogenéticos e a mineralogia do solo (Jackson, 2015).

A mineralogia dessas zonas revela a presença de minerais típicos de ambientes altamente intemperizados e submetidos a intensa lixiviação, como (Gbs), (Kln) e (Qz), além de (Rt) em algumas amostras, e traços de (Vrm). Na amostra mais profunda do meio da Vereda (M04), foram ainda identificados vestígios de muscovita, possivelmente remanescentes do

intemperismo de micas presentes no material de origem. A ocorrência de vermiculita na toposequência, ainda que em pequenas quantidades, é interpretada como remanescente da transformação de minerais primários, especialmente micas, a partir do intemperismo da rocha matriz (Melo; Alleoni, 2019).

Destaca-se, entretanto, a ausência de goethita em sua forma cristalina, mineral amplamente distribuído em solos tropicais. Essa ausência pode ser atribuída às condições redutoras promovidas pela saturação hídrica, que favorecem a dissolução dos óxidos de ferro e dificultam sua cristalização. Nessas condições, predominam formas amorfas ou de baixa cristalinidade, como ferridrita ou nanopartículas de goethita mal ordenada, cuja detecção por difração de raios X (DRX) é limitada devido ao baixo grau de ordem estrutural conforme reportado em estudos anteriores (Cornell; Schwertmann, 2003; Han; Kim; Ro, 2020).

Observou-se uma diferença marcante no grau de cristalinidade das goethitas entre os dois perfis analisados. As amostras do perfil BS apresentaram maiores tamanhos de cristal (cerca de 37 nm), indicando maior grau de ordem cristalina, enquanto as do perfil BI exibiram menores tamanhos (8, 10 e 31 nm), refletindo goethita menos cristalinas (Cornell; Schwertmann, 2003). Essa diferença sugere condições pedogenéticas mais intensas no perfil BI, com maior interferência de fatores como acúmulo de matéria orgânica, flutuação no regime redox e maior atividade biogeoquímica. A cristalinidade e quantidade dos minerais nas amostras de DRX após o refinamento são apresentados na tabela 3.

Tabela 3: Mineralogia das amostras totais de solo da Vereda. Letras: compartimentos (BS: Borda Superior; BI: Borda Inferior; M: Meio; F: Fundo)

Am.	Porcentagem dos minerais					Tamanho das Partículas				
	%					nm				
	Gbs	Gth	Kln	Qz	Vrm	Gbs	Gth	Kln	Qz	Vrm
BS01	47	16	25	12	3	150	36	25	N.a	N.a
BS02	50	17	20	13	0	157	38	29	1723	n,a
BI01	38	24	27	10	3	88	8	17	378	70
BI02	39	24	25	10	2	92	10	20	703	70
BI03	43	23	25	7	3	133	32	31	787	73
M01	21	N.a	75	3	5	10	N.a	2	1135	12
M02	27	N.a	62	10	1	48	N.a	5	2648	15
M03	32	N.a	56	8	4	87	N.a	4	646	2
M04	65	N.a	24	9	3	207	N.a	28	845	7
F01	32	N.a	59	9	N.a	10	N.a	24	264	N.a
F02	23	N.a	69	8	N.a	77	N.a	9	N.a	N.a
F03	21	N.a	72	6	N.a	80	N.a	10	576	N.a
F04	18	N.a	77	5	N.a	82	N.a	9	1947	N.a
F05	15	N.a	78	7	N.a	89	N.a	8	114	N.a
F06	11	N.a	82	7	N.a	44	N.a	5	181	N.a

F07	40	N.a	56	2	5	135	N.a	18	95	5
Legenda: Gbs : gibbsita; Gth : goethita; Kln : caulinita; Qz : quartzo; Vrm : vermiculita										

A evolução mineralógica ao longo dos perfis da borda e do meio da Vereda reflete claramente o avanço dos processos de intemperismo. Entre os minerais do grupo dos hidróxidos e óxi-hidróxidos de alumínio, a gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$) é o mineral mais comum em solos altamente intemperizados, típica de ambientes submetidos a elevada pluviosidade e drenagem livre (Furian et al., 2002; Melo; Alleoni, 2019). Nessas condições, a dissolução intensa de sílica a partir da decomposição de aluminossilicatos (dessilicificação extrema) favorece a neoformação de hidróxidos de alumínio. No entanto, na maior parte das amostras do meio da Vereda, a mineralogia é dominada pela caulinita, evidenciando um balanço em que a sílica liberada durante o intemperismo permanece suficiente para manter a estrutura de filossilicatos, sem evoluir totalmente para a formação de gibbsita.

Por outro lado, esse padrão não se repete no Organossolo do fundo da Vereda, onde a dinâmica mineralógica é fortemente influenciada pela presença de matéria orgânica. A elevada concentração de carbono orgânico interage com o alumínio em solução, formando complexos organo-Al que modificam as trajetórias de cristalização. Essas interações atuam de duas formas: (i) favorecem a nucleação da caulinita sobre superfícies orgânicas e minerais preexistentes (Hem; Lind, 1974), mantendo sua estabilidade mesmo em condições que tenderiam à dessilicificação extrema; e (ii) inibem a polimerização dos hidróxidos de alumínio, retardando a formação de fases mais cristalinas, como a gibbsita (Xu et al., 2010). Em outras palavras, a matéria orgânica funciona como um agente controlador da mineralogia secundária, estabilizando a caulinita e suprimindo a neoformação de gibbsita.

A exceção observada na amostra F07, coletada a 150 cm de profundidade, reflete justamente a redução acentuada do teor de carbono orgânico nesse horizonte mais mineral do perfil. Com menor disponibilidade de matéria orgânica para complexar o alumínio, diminui o efeito inibidor sobre a cristalização, permitindo a tendência de evolução mineralógica em direção à formação de fases mais cristalinas, como a gibbsita. Esse comportamento explica a diferença mineralógica entre os horizontes superficiais ricos em MO e os mais profundos, onde o ambiente passa a se assemelhar ao de solos minerais altamente intemperizados.

5.2 Geoquímica das amostras da toposequência da Vereda

As amostras da borda da Vereda apresentaram características mineralógicas condizentes com os geossistemas da região, sendo classificadas como Latossolos, altamente intemperizados e com elevados teores de ferro. À medida que se avança em direção ao meio da Vereda, observa-se o aumento da influência do lençol freático, com evidências de gleização em subsuperfície a partir de 50 cm de profundidade, indicando ambientes com hidromorfismo mais pronunciado e presença de Gleissolos. Essa zona intermediária apresenta acúmulo expressivo de carbono orgânico nos horizontes superficiais, revelando condições com saturação hídrica intermitente, mas favoráveis à preservação da matéria orgânica.

No fundo da Vereda, as condições redutoras tornam-se mais intensas e permanentes, com a elevação da lâmina freática e presença de saturação quase constante. Nessa porção, predominam Organossolos formados pela acumulação de materiais orgânicos em ambientes anóxicos, resultado direto do processo de paludização.

A caracterização geoquímica das amostras de solo ao longo da toposequência evidencia variações significativas nos teores de ferro (Fe), alumínio (Al), sílica (Si), carbono orgânico (CO) e pH, refletindo distintos graus de intemperismo, intensidade do hidromorfismo e padrões de acúmulo de matéria orgânica. Essas variações acompanham o gradiente hidrológico da paisagem, o qual influencia diretamente a dinâmica geoquímica dos elementos, especialmente no que se refere à mobilidade do ferro e à estabilização do carbono orgânico.

Os atributos físicos e químicos das amostras de solo da toposequência da Vereda são apresentados na Tabela 4. Observa-se um incremento progressivo da umidade gravimétrica no sentido da borda para o fundo da Vereda, com valores médios entre 27% e 47% nas posições de borda (BS e BI) e meio (M), alcançando mais de 70% nos solos do fundo da Vereda e chegando a 86% nos perfis mais saturados (Fundo). O acúmulo de matéria orgânica acompanha esse gradiente hídrico e redox. Os teores de CO são significativamente mais elevados nos solos do fundo da Vereda, atingindo até 412,8 g kg⁻¹ na amostra F05, caracterizando um ambiente altamente orgânico. Nas bordas, os valores são substancialmente inferiores, variando entre 56 e 135 g kg⁻¹. Já no meio, os teores oscilam entre 18 e 208 g kg⁻¹, refletindo ambientes de transição, com acúmulo expressivo de carbono, embora menos intenso que nas áreas mais saturadas. As médias apresentadas na Tabela 4 estão acompanhadas de dois desvios-padrão ($\pm 2SD$), representando aproximadamente 95% da variação dos dados.

Tabela 4: Propriedades químicas e físicas e concentração dos principais elementos da Vereda da reserva, Reserva Ecológica do IBGE (RECOR)

Am.	Prof.	pH	Um.	Fe	Al	Ti	Si	Ki	Kr	CO	N	C/N	Granulometria			
	--cm--	H ₂ O	CaCl	%	-----g kg ⁻¹ -----				-----g kg ⁻¹ -----			Argila (%)	Silte (%)	Areia (%)		
BS01	0-13	6,0	n.d	27,5	84±0,1	162±0,1	11±0,3	87,1	0,61	0,44	67,35	4,02	16,74	36,6	47,5	16,0
BS02	13-30	5,8	n.d	33,4	96±0,2	187,9±0,1	12±0,5	93,6	0,57	0,41	56,96	2,91	19,58	52,7	45,1	2,3
BI01	0-13	5,2	n.d	47,2	59±6,2	154±18,4	10±1,6	124,8	0,98	0,76	135,42	9,68	13,99	23,1	61,3	15,7
BI02	13-27	5,5	n.d	45,5	49±2,8	176±7,4	12±0,6	119,2	0,78	0,64	93,11	4,26	21,84	56,1	41,9	2,0
BI03	27-42	5,9	n.d	42,0	60±3,0	195±6,2	13±0,8	116,1	0,69	0,55	44,11	3,12	14,16	74,8	24,9	0,3
M01	0-13	4,8	4,13	62,1	20±1,8	107±10,1	8±0,7	143,2	1,58	1,39	208,1	15,95	13	30,2	53,7	16,1
M02	13-23	5,2	4,53	56,6	24±1,0	141±7,4	12±0,6	143,7	1,18	1,05	152,6	11,7	13	18,1	57,3	24,6
M03	23-40	5,4	4,65	46,5	27±0,2	177±9,4	15±0,7	136,3	0,90	0,80	89,80	7,09	12,7	43,2	38,3	18,5
M04	40-60	5,5	4,81	41,0	14±2,2	221±14,2	15±0,9	117,5	0,62	0,59	18,30	1,02	17,8	60,9	36,5	2,7
F01	0-8	5,3	3,7	77,3	10±0,1	22±4,2	1±0,2	160,5	8,83	6,41	319,2	22,1	14,5	15,6	63,6	20,8
F02	8-28	5,3	3,8	81,8	4,6±0,3	47±3,9	2,5±1,4	122,2	3,06	2,85	383,4	22,2	17,3	16,2	56,5	27,4
F03	28-50	4,7	3,9	86,5	2,7±0,2	50±2,2	2,7±0,1	81,5	1,80	1,73	406,6	16,2	25,2	17,3	50,7	31,9
F04	50-75	5,0	3,4	87,8	2,01±0,0	48±4,0	1,8±0,1	100,3	2,46	2,38	409,4	14,6	28,1	8,2	41,5	50,4
F05	75-100	5,2	3,7	76,0	2,1±0,2	54±7,2	2,5±0,3	90,1	2,02	1,95	412,8	11,9	34,8	10,5	36,6	53,0
F06	100-125	5,3	3,5	73,7	2,3±0,6	53±4,2	3,4±0,3	106,7	2,40	2,30	394,3	11,1	35,7	5,7	22,9	71,7
F07	125-150	5,2	4,0	75,1	6,2±0,1	137±3,2	8,4±0,3	85,9	0,71	0,69	264,7	7,7	34,3	15,5	40,8	43,7

Legenda: **Prof:** profundidade coletada; **Um:** umidade gravimétrica; **Argila** (< 2 μ m); **Silte** (2- 50 μ m); **Areia:** (50- 2000 μ m); **Ki**=SiO₂/Al₂O₃; **Kr**= SiO₂/Al₂O₃ + Fe₂O₃;

n.d: não determinado.

Ao longo da toposequência da Vereda, os teores de carbono orgânico (CO) e nitrogênio (N) são mais elevados nos horizontes superficiais, diminuindo progressivamente em profundidade. A razão C/N, entretanto, tende a aumentar nas camadas mais profundas, refletindo o maior grau de humificação da matéria orgânica acumulada nessas posições. Esse padrão está associado à dinâmica típica de ambientes saturados, nos quais a atividade microbiana é limitada pela menor disponibilidade de oxigênio, favorecendo a preservação e o acúmulo de compostos orgânicos estáveis (Oades, 1988; Paul, 2006).

Nas amostras do meio da toposequência, os valores intermediários de C/N sugerem um grau moderado de humificação, possivelmente influenciado pela alternância entre períodos de saturação e aeração, que favorece tanto a decomposição quanto a estabilização do carbono por minerais de Fe (Kappler et al., 2021; Chen et al., 2020). No fundo da Vereda, observa-se a predominância de matéria orgânica mais humificada nas camadas profundas, evidenciada pelos altos valores de C/N, enquanto nos horizontes superficiais, mais oxigenados, a matéria orgânica apresenta menor grau de humificação.

Os índices de intemperismo (Ki e Kr) acompanham de forma clara o gradiente hidromórfico da toposequência. Nos perfis localizados nas bordas (BS e BI), os valores desses índices são relativamente baixos, com Ki variando entre 0,57 e 0,98 e Kr entre 0,41 e 0,76, refletindo a predominância de materiais altamente intemperizados, ricos em óxidos de Fe e Al e pobres em sílica residual, conforme descrito por Becquer et al. (2001).

Nas amostras do fundo da Vereda (F01 a F06), observa-se um aumento expressivo nos valores desses índices, atingindo no horizonte superficial do perfil F01 um Ki de 8,83 e Kr de 6,41. Esses resultados indicam a remoção relativa de ferro possivelmente por processos redutivos, bem como o acúmulo relativo de sílica, transportada das porções mais elevadas da Vereda em direção às áreas mais baixas.

Essa tendência é corroborada pela redução dos teores de ferro ao longo da toposequência. Os valores médios de Fe total são mais elevados nas bordas, como observado no perfil BS (média e desvio padrão = $89,9 \pm 6,03 \text{ g kg}^{-1}$), e diminuem gradualmente em direção ao fundo, onde se registram os menores teores no perfil F04 (média e desvio padrão = $4,34 \pm 2,82 \text{ g kg}^{-1}$), correspondendo a uma redução de aproximadamente 90% (Tabela 4). Essa diminuição está associada à transformação do Fe^{3+} (forma insolúvel) em Fe^{2+} (forma solúvel) sob condições redutoras, processo que favorece a mobilização e possível exportação do ferro do sistema (Cornell & Schwertmann, 2003). A literatura corrobora esse padrão de redistribuição do ferro em ambientes úmidos. Segundo Reddy, DeLaune e Inglett (2022) e Roden e Wetzel

(2002), os óxidos de ferro tendem a se acumular nas camadas aeróbicas, sendo gradualmente reduzidos e mobilizados nas zonas anaeróbicas mais profundas.

Esse comportamento é particularmente evidente no Organossolo do fundo da Vereda. Conforme descrito na seção de amostragem, as amostras foram coletadas em diferentes profundidades do perfil (F01 a F05). Observa-se que a concentração de ferro é mais elevada na camada superficial (F01), situada acima da lâmina d'água (~20 cm), onde predominam condições oxidadas. Abaixo desse nível, os teores diminuem até a amostra F04, que coincide com os menores valores de pH e condições redutoras mais intensas. A partir de F05, observa-se um novo aumento nos teores de ferro, indicando possível percolação e posterior precipitação do Fe^{2+} reduzido em camadas mais profundas, possivelmente associada a micro variações nas condições redox.

5.3 Extração do Ferro das amostras de solo coletadas nas diferentes porções da Vereda

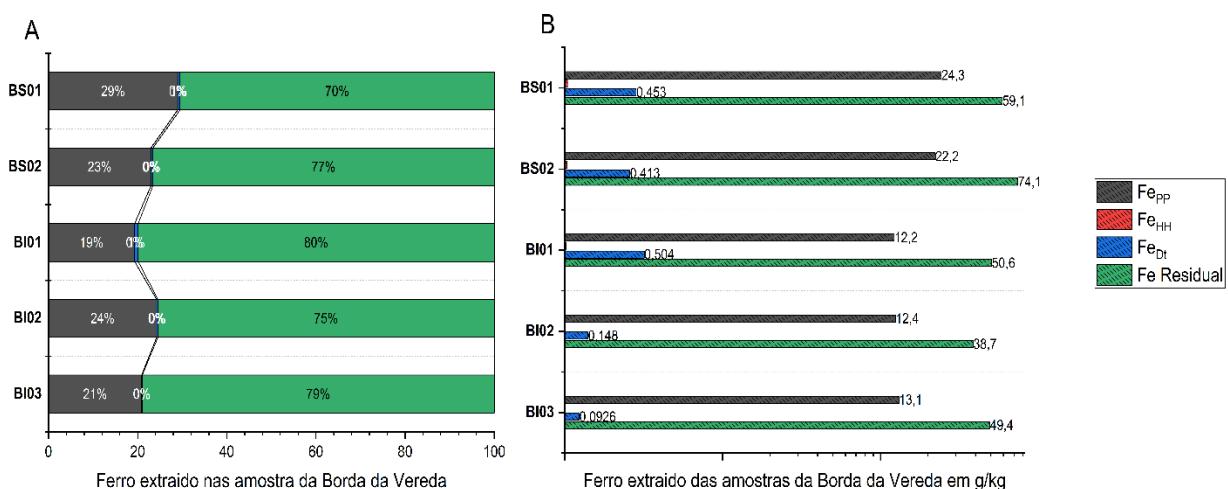
As análises de variância indicaram diferenças significativas ($p < 0,05$) na distribuição do ferro extraído com pirofosfato de sódio (Fe_{pp}), fração que representa o ferro complexado à matéria orgânica. Os testes pós-hoc mostraram que os teores de Fe_{pp} foram significativamente maiores ($p < 0,05$) na borda (BI e BS) da Vereda em comparação às demais porções. A borda apresentou o maior valor absoluto de Fe_{pp} ($12,4 \pm 0,436 \text{ g kg}^{-1}$), superando o meio ($6,75 \pm 3,72 \text{ g kg}^{-1}$) e o fundo ($1,24 \pm 3,04 \text{ g kg}^{-1}$), o que sugere maior abundância de complexos organo-férricos nessa posição da paisagem. Para o ferro extraído com ditionito (Fe_{DT}), associado a óxidos mais cristalinos, a análise de variância indicou diferenças entre as posições da topossequência da Vereda; entretanto, os testes pós-hoc não revelaram diferenças estatisticamente significativas entre os grupos. Ainda assim, os maiores teores absolutos de Fe_{DT} também foram observados na borda ($0,433 \pm 0,0282 \text{ g kg}^{-1}$), seguida pelo meio ($0,131 \pm 0,345 \text{ g kg}^{-1}$) e pelo fundo ($0,0731 \pm 0,221 \text{ g kg}^{-1}$), reforçando o padrão de maior acúmulo de ferro cristalino na borda.

De forma geral, a extração de ferro associado a complexos com matéria orgânica (Fe_{pp}) revelou os maiores teores em todos os pontos da Vereda, quando comparada às demais frações (Fe_{HH} , Fe_{DT}) (Figura 11). Esses resultados estão em consonância com estudos anteriores que utilizaram metodologias semelhantes e constataram que a fração organo-metálica representa o maior teor de extração em todas as amostras (Gabriel; Kellman; Prest, 2018; Heckman; Lawrence; Harden, 2018; Yang; Ohno; Singh, 2024).

Nas amostras coletadas na borda da Vereda, a fração do Fe_{pp} representou mais de 90% do ferro extraído, sendo predominante em todas as amostras dessa posição (Figura 11). No entanto, o ferro extraído nessa posição correspondeu a apenas cerca de 30% do ferro total presente nas amostras. A maior parte do ferro encontra-se na fração residual, que não é solubilizada pelos reagentes aplicados nas etapas da extração sequencial. O Fe residual representa o ferro estrutural associado a minerais primários resistentes (como rutilo) e o ferro isomorficamente incorporado à estrutura de argilominerais estáveis (como caulinita e gibbsita), além de eventuais óxidos de ferro altamente cristalinos ou recobertos que não são acessados pelos extratores seletivos (Mehra; Jackson, 1958).

Os resultados sugerem forte associação entre o ferro e a matéria orgânica nesse compartimento, indicando a formação expressiva de complexos organo-ferríferos. Em contrapartida, as quantidades extraídas nas frações correspondentes a óxidos pouco cristalinos (FeHH) e cristalinos (FeDt) foram reduzidas, apesar da presença confirmada de óxidos de ferro na difração de raios X

Figura 11: Ferro extraído nas amostras de solo da Borda da Vereda; A) representação em porcentagem do total; B) quantidades extraídas em g kg⁻¹. Fonte: Elaborado pelos autores.

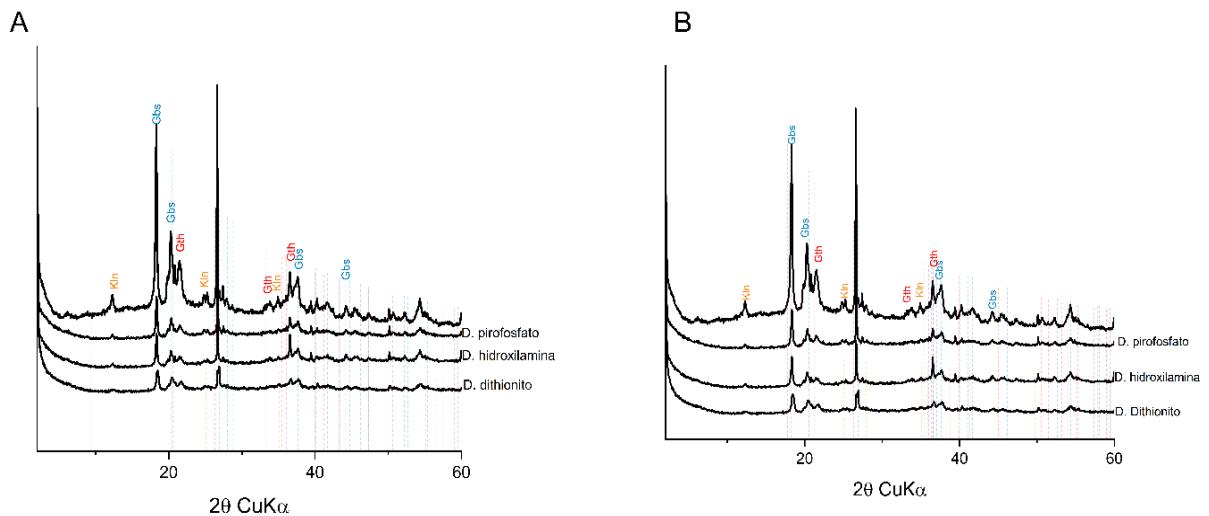


Notavelmente, os teores de Fepp observados neste estudo foram significativamente superior aos relatados em diferentes classes de solos, como Spodosolos (Gabriel; Kellman; Prest, 2018), solos de permafrost (Patzner et al., 2020, 2022) e solos de diversas origens (Coward; Thompson; Plante, 2017; Heckman; Lawrence; Harden, 2018). Essa discrepância pode estar associada tanto à natureza do material de origem quanto aos processos pedogenéticos atuantes nas Veredas, que favorecem a acumulação e complexação de ferro com a matéria orgânica.

A elevada concentração de Fepp extraído nas amostras da borda da Vereda, em contraste com a menor proporção das demais frações, deve ser interpretada com cautela. Embora o pirofosfato seja tradicionalmente empregado para quantificar o ferro ligado a substâncias húmicas, há evidências de que também pode solubilizar parcialmente óxidos de ferro pouco cristalinos, como ferridrita e goethita mal ordenada (Kaiser; Zech, 1996; Rennert, 2019). Esse efeito pode explicar o aparente “overlap” da extração, resultando em valores inflacionados de Fepp. Ainda assim, a maior parte do ferro permaneceu retida na fração residual, que representa o ferro estrutural incorporado em minerais primários resistentes (como ilmenita e rutilo), o ferro isomorficamente substituído em argilominerais estáveis (caulinita e gibbsita), bem como óxidos altamente cristalinos recobertos ou inacessíveis aos extratores seletivos

Nas amostras da borda da Vereda, os difratogramas de raios X apresentaram alterações nos picos característicos de goethita e gibbsita após a extração com pirofosfato, indicando a dissolução parcial dessas fases minerais. Essa mobilização de óxidos pouco cristalinos pode explicar os elevados teores de Fepp observados e, simultaneamente, a baixa expressão relativa das frações associadas a óxidos e hidróxidos (Fe_{HH} e Fe_{Dt}) nesse comportamento (Figura 12)

Figura 12: Drx das amostras de solo da borda da vereda submetidas a dissoluções sequenciais dos solos da Borda Superior; A)BS01; B)BS02. Fonte: Elaborado pelos autores.

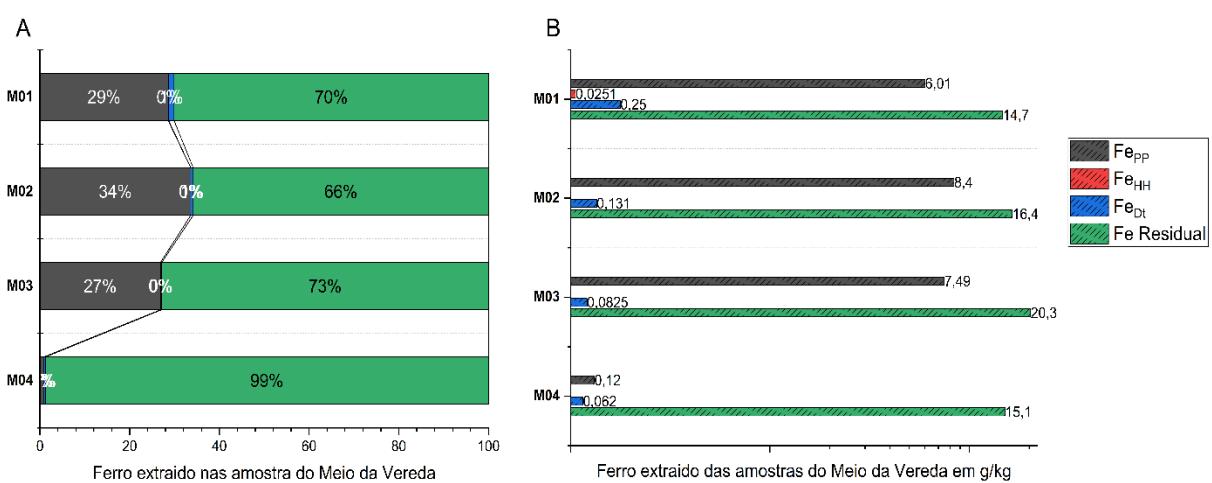


Outra possível explicação para os baixos teores de Fe_{Dt} é a dissolução incompleta de óxidos de ferro cristalinos durante a extração, processo já descrito em solos tropicais por Coward, Thompson e Plante (2018). Esses autores atribuíram o fenômeno à proteção física-química exercida pela matéria orgânica e à recalcitrância de fases altamente cristalinas. No caso da Vereda, tal comportamento pode estar relacionado à própria evolução pedogenética da paisagem: condições de flutuação hídrica e intensa atividade redox favorecem tanto a

complexação orgânica do ferro quanto a formação de minerais mais estáveis, que resistem às extrações químicas.

No meio da Vereda, novamente o Fe_{PP} apresentou os maiores teores extraídos com média de $6,75 \pm 3,72 \text{ g kg}^{-1}$, embora esse valor seja inferior ao observado nas bordas, ele ainda representa a principal forma de ferro no sistema, reforçando a importância dos complexos organo-férricos também no compartimento do meio da Vereda (Figura 13).

Figura 13: Ferro extraído nas amostras de solo coletadas no Meio da Vereda; A) representação em porcentagem do total; B) quantidades extraídas em g kg^{-1} . Fonte: Elaborado pelos autores.

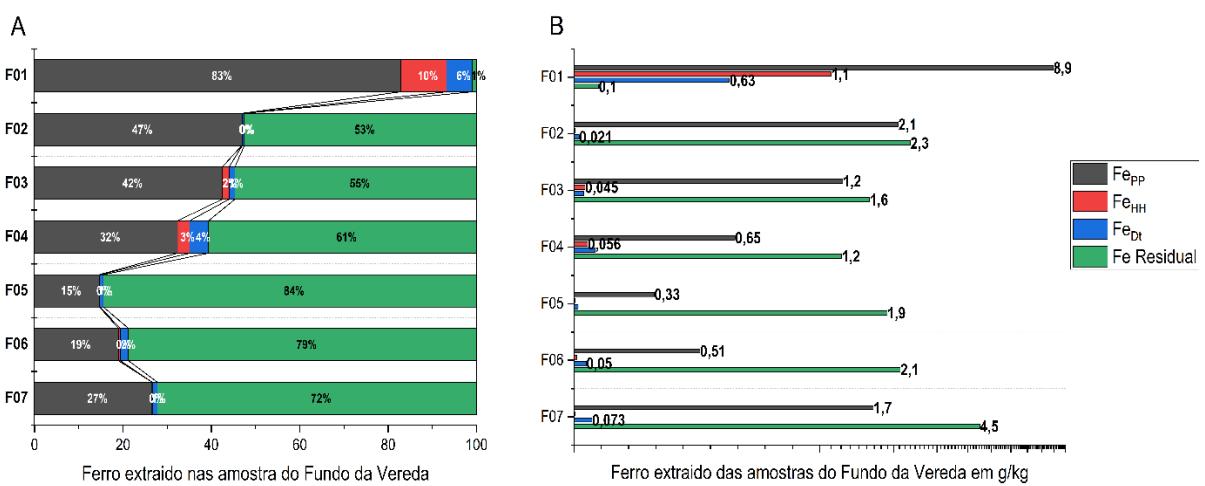


Novamente, nas frações de oxi/hidróxi de ferro (Fe_{Dt} e Fe_{HH}), a quantidade de ferro extraída foi praticamente irrelevante, indicando baixa disponibilidade de óxidos de ferro e a predominância de ferro associado à matéria orgânica (Fe_{PP}) nesta parte da Vereda. Na amostra M04, correspondente à zona reduzida de gleização, praticamente não se extraiu ferro em nenhuma das frações, o que está de acordo com o método utilizado, voltado à extração de óxidos de ferro e matéria orgânica (Heckman, Lawrence & Harden, 2018). Esses resultados são compatíveis com as características da amostra, que apresenta indícios de gleização, marcada por processos de redução e mobilização do ferro e ausência de matéria orgânica (Santos, 2018). O ferro remanescente corresponde ao Fe residual mencionado anteriormente, associado a minerais estruturais e não disponível para interações com a matéria orgânica.

As amostras coletadas no fundo da Vereda apresentaram os menores teores absolutos de ferro extraído ao longo de todo o transecto. Ainda assim, a fração Fe_{PP} continuou a ser a que apresentou os maiores valores $1,24 \pm 3,04 \text{ g kg}^{-1}$, embora em concentrações significativamente inferiores às observadas nas posições topográficas da borda e do meio da Vereda. A fração Fe_{Dt} apresentou teores ainda mais reduzidos, com média de $0,0731 \pm 0,221 \text{ g kg}^{-1}$. Notavelmente, o

fundo da Vereda registrou as maiores concentrações de Fe_{HH} em comparação com os demais compartimentos da paisagem $0,0110 \pm 0,414 \text{ g kg}^{-1}$. A amostra superficial F01 se destacou por apresentar a maior proporção de ferro extraível em relação ao ferro total, com valores próximos de 100% (Figura 10). Nessa amostra, a fração Fe_{pp} correspondeu a 89% do ferro extraído, mantendo-se como a principal forma de ferro ao longo do perfil.

Figura 14: Ferro extraído nas amostras de solo coletadas no Fundo da Vereda; A) Quantidade extraída em porcentagem; B) quantidade extraída em g kg^{-1} Elaborado pelos autores.



Ainda sobre a amostra F01, observou-se que a fração de (Fe_{HH}), representativa de óxidos de ferro pouco cristalinos, foi a mais elevada entre todas as amostras da Vereda. Esse comportamento pode estar relacionado à ocorrência de ciclos redox no horizonte superficial, onde a amostra se encontrava ligeiramente acima do nível d'água, permitindo a alternância entre condições oxidantes e redutora. Essa variação na disponibilidade de oxigênio favorece a formação de óxidos de ferro de baixa cristalinidade, como demonstrado por Chen et al. (2018), que observaram a rápida oxidação de Fe^{2+} sob elevadas pressões parciais de O_2 , resultando na precipitação de fases amorfas como a ferridrita. Thompson et al. (2011) também relataram o aumento da proporção de óxidos de ferro pouco cristalinos em solos tropicais sujeitos a gradientes redox.

Complementarmente, Mikutta et al. (2024) mostraram que, em solos com aporte de matéria orgânica submetidos a ciclos redox, ocorre tanto a formação de espécies amorfas de Fe^{3+} complexadas com matéria orgânica quanto o aumento da cristalinidade de óxidos de ferro já existentes. Esses achados são compatíveis com o comportamento observado na amostra F01, que apresentou não apenas altos teores de Fe_{HH} , como também quantidades de Fe_{Dt} , indicando a coexistência de formas pouco cristalinas e óxidos de ferro mais cristalinos nessa amostra.

Nas demais amostras do fundo da Vereda, a fração Fe_{HH} tornou-se praticamente ausente ao longo do perfil, indicando a escassez de formas pouco cristalinas sob condições mais restritivas. A fração Fe_{DT} apresentou um comportamento peculiar: embora tenha diminuído nos sub-horizontes iniciais, voltou a aumentar nas amostras F06 e F07, correspondentes a zonas de transição para horizontes mais minerais no perfil.

Outro padrão notável observado no fundo da Vereda foi a redução progressiva dos teores extraídos na fração Fe_{PP} com o aumento da profundidade, o que sugere uma diminuição na complexação entre CO e Fe ao longo do perfil. Essa redução na interação entre ferro e matéria orgânica pode ser explicada por uma combinação de fatores edáficos. As amostras F02 a F06 estavam situadas em zona permanentemente saturada, com valores de pH cada vez mais ácidos, o que influencia diretamente a especiação do ferro e reduz sua capacidade de formar complexos estáveis com a matéria orgânica (Bhattacharyya et al., 2018). Patzner et al. (2020) relataram comportamento semelhante ao observarem uma redução expressiva na extração de ferro associado à MO em um gradiente de aumento do hidromorfismo e da saturação em solos de permafrost em processo de descongelamento, indicando que ambientes saturados e redutores limitam a coprecipitação ferro-carbono.

Sob tais condições redutoras, o ferro tende a se manter predominantemente na forma ferrosa Fe²⁺, cuja capacidade de formar complexos e precipitar com o carbono orgânico é substancialmente inferior à do ferro férrico Fe³⁺ (Mikutta; Kaiser, 2011). Nierop et al. (2002), por exemplo, demonstraram que, na faixa de pH entre 3,5 e 4,5, mesmo sob a maior razão molar metal/carbono testada (0,18), menos de 15% do Fe²⁺ foi precipitado na presença de extrato de matéria orgânica fúlvica (FFE), enquanto mais de 75% do Fe³⁺ foi incorporado em coprecipitados insolúveis.

Os resultados obtidos neste estudo corroboram essa dinâmica, uma vez que os teores de ferro extraído apresentaram correlação negativa significativa com a umidade (-0,576) e correlação positiva com o pH (0,659), reforçando a influência das condições edáficas, como saturação e acidez, sobre a mobilidade e a forma predominante do ferro no fundo da Vereda. Tais relações sugerem que a disponibilidade e o fracionamento do ferro nesse compartimento estão fortemente condicionados pela combinação entre a dinâmica da água no solo e a estabilidade dos complexos organometálicos.

5.4 Extração do Carbono nas diferentes frações da Vereda

A análise de variância não paramétrica (Kruskal-Wallis) revelou diferenças estatisticamente significativas entre os extratores utilizados ($\chi^2 = 21,1$; $gl = 3$; $p < 0,001$), com tamanho de efeito considerado grande ($\epsilon^2 = 0,34$). O extrator pirofosfato de sódio (pH ~10) destacou-se por sua elevada eficiência, extraíndo significativamente maiores quantidades de carbono orgânico em comparação aos outros extratores, especialmente em relação à hidroxilamina e à água. A água (pH ~7) foi o extrator menos eficiente. A diferença entre Dithionito (pH ~4) e hidroxilamina (pH ~2) não foi estatisticamente significativa ($p = 0,061$). Ambos atuam por meio da redução dos minerais do solo e da consequente liberação do carbono orgânico associado, embora em faixas de pH distintas.

A distribuição espacial do CO ao longo do gradiente altitudinal da Vereda também apresentou variação significativa ($\chi^2 = 9,00$; $gl = 2$; $p = 0,011$), com tamanho de efeito moderado ($\epsilon^2 = 0,145$). As comparações *pós-hoc* (teste de Dunn) mostraram diferença significativa entre a borda e o fundo ($p = 0,014$), com maiores teores de CO extraído nas amostras do fundo.

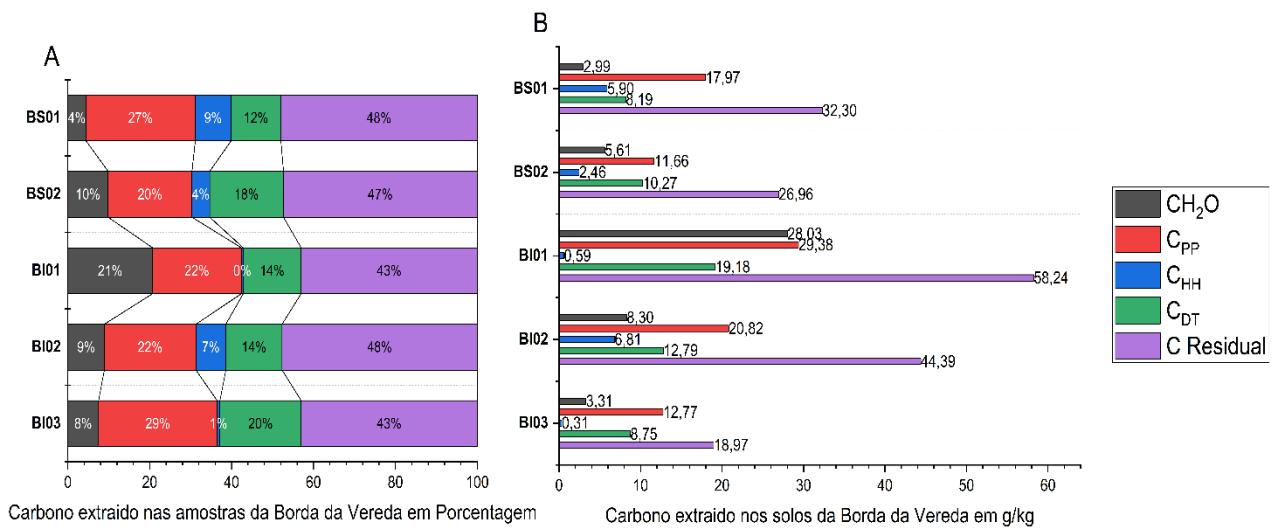
De modo geral, a fração de carbono orgânico extraído com pirofosfato (CO_{pp}) apresentou os maiores valores em todos os solos da Vereda. Esta fração representa o carbono orgânico coprecipitado com fases sólidas de ferro (Fe) e alumínio (Al), refletindo possíveis associações do tipo matéria orgânica–cátion–mineral, matéria orgânica–cátion–matéria orgânica ou cátion–matéria orgânica. Nesses casos, cátions polivalentes de Fe e Al interagem com sítios carregados negativamente da matéria orgânica (COO⁻) e das fases minerais (OH⁻), por meio da formação de complexos de esfera interna (Kleber et al., 2015; Kaiser et al., 2012).

Nas bordas da Vereda, o CO_{pp} representou o principal compartimento entre as frações extraídas, com teores ligeiramente superiores na borda inferior ($20,8 \pm 8,31 \text{ g kg}^{-1}$) em relação à borda superior ($14,8 \pm 4,46 \text{ g kg}^{-1}$). Essa fração apresentou comportamento semelhante em ambos os compartimentos, com redução dos teores à medida que aumentava a profundidade, o que reflete a predominância de interações orgânicas com formas mais reativas de ferro nos horizontes superficiais.

A segunda fração com maior teor de carbono extraído nos solos da borda da Vereda foi a associada aos óxidos cristalinos (CO_{Dt}). Essa fração apresentou teores ligeiramente mais elevados na borda inferior ($12,8 \pm 5,26 \text{ g kg}^{-1}$) em comparação à borda superior ($9,23 \pm 1,47 \text{ g kg}^{-1}$), embora as diferenças médias entre os compartimentos não tenham sido expressivas. No entanto, o comportamento ao longo do perfil foi oposto ao observado para as frações mais lábeis, com aumento relativo dos teores de CO_{Dt} em profundidade. Esse padrão indica que, nos horizontes mais profundos, uma maior proporção do carbono orgânico está associada com

minerais mais cristalinos, os quais apresentam maior estabilidade química e menor taxa de renovação biogeoquímica. Esses complexos organo-minerais estão entre os mecanismos mais eficientes de estabilização do carbono no solo, representando um importante reservatório de carbono no longo prazo (Gabriel, Kellman e Prest, 2018; Heckman, Lawrence e Harden, 2018) (Figura 11).

Figura 15: Extração do Carbono nas amostras de solo da Borda da Vereda; A) Em Porcentagem; B) CO extraído em g kg^{-1} . Elaborado pelos autores.

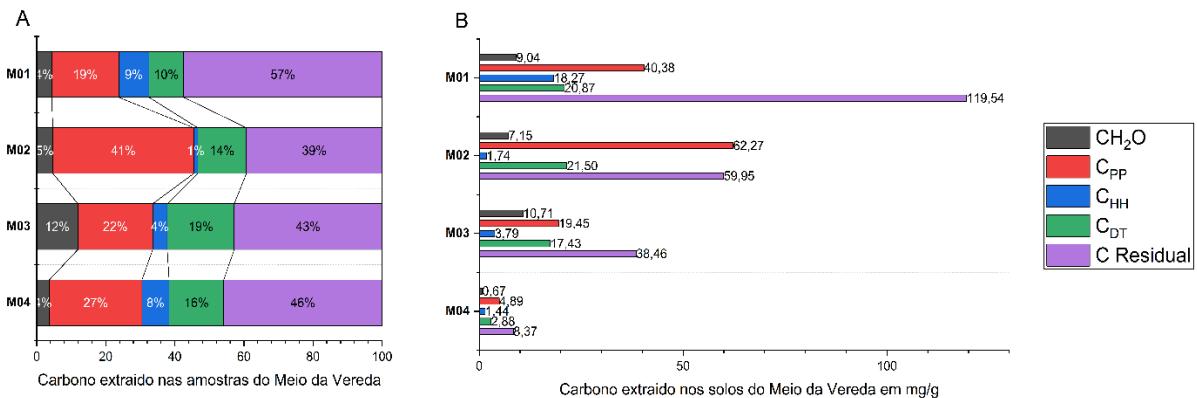


O carbono orgânico extraído na fração solúvel em água (CH_2O) apresentou significativa variação entre as amostras da borda da Vereda, com média superior na borda inferior ($8,30 \pm 13,1 \text{ g kg}^{-1}$). Observou-se uma tendência de diminuição dos teores dessa fração com a profundidade nas amostras da borda inferior. Esse comportamento do CO indica maior presença de compostos orgânicos de baixa massa molar e elevada mobilidade, sendo, portanto, mais suscetível à lixiviação e à mineralização. Trata-se da fração mais instável da matéria orgânica do sistema (Silva et al., 2023; Yang, Ohno e Singh, 2024).

As amostras do meio da Vereda, apresentaram um comportamento ligeiramente distinto no fracionamento do CO_{PP} em comparação às amostras da borda (figura 13). Novamente, esta fração se destacou, apresentando os maiores teores de CO, com média de $29,9 \pm 25,0 \text{ g kg}^{-1}$ (figura 12). Observou-se um aumento expressivo dessa fração na amostra M02, indicando uma maior proporção de CO_{PP} extraído nas camadas mais profundas do perfil. Gabriel, Kellman e Prest (2018) também relataram comportamento semelhante em sub-horizontes de Spodosolos, atribuindo os elevados teores de CO_{PP} à iluviação de complexos organometálicos formados na superfície e translocados para camadas subsuperficiais (Ácidos orgânicos de baixo peso molecular – cítrico, vanílico, oxálico etc. e de elevado peso molecular -fúlvico). De forma análoga, os resultados obtidos no meio da Vereda sugerem a ocorrência de processo semelhante

de translocação de complexos entre carbono, ferro e alumínio, possivelmente favorecido pelas condições hidromórficas do solo, que promovem redistribuição vertical de matéria orgânica complexada ao longo do perfil.

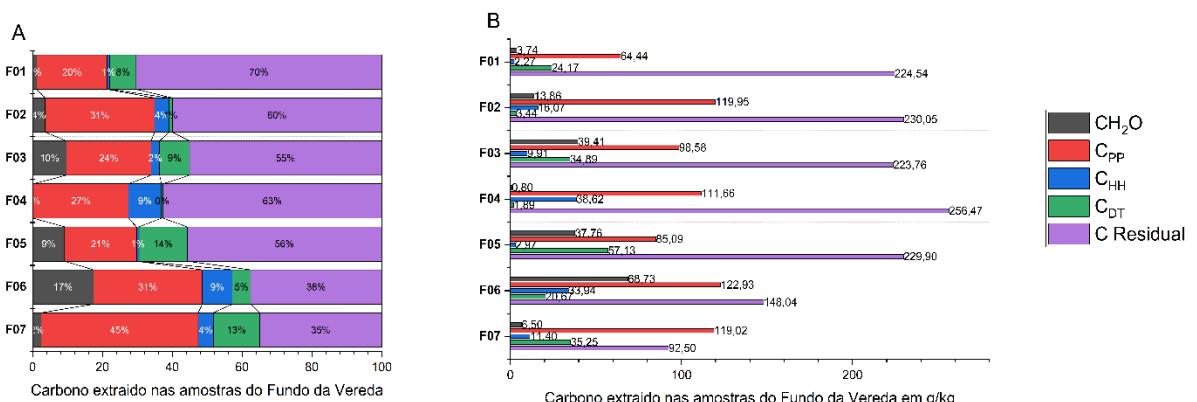
Figura 16: Extração do Carbono nas amostras de solo do meio da Vereda; A) Em Porcentagem; B) CO extraído em g kg^{-1} . Fonte: Elaborado pelos autores



O CO_{Dt} apresentou valores elevados no sub-horizonte correspondente à amostra M2 ($19,1 \pm 8,29 \text{ g kg}^{-1}$), superiores aos observados nas bordas da vereda, com tendência de aumento em profundidade a partir desse ponto do perfil. Esse padrão sugere que, nos horizontes mais profundos, uma fração maior do carbono orgânico encontra-se associada a óxidos de ferro cristalinos. Em contraste, a fração de CO_{HH} mostrou redução ao longo da profundidade, sendo significativa apenas na amostra superficial M01.

No fundo da Vereda, observaram-se os maiores teores de carbono orgânico extraído, especialmente na fração CO_{PP} ($112 \pm 21,8 \text{ g kg}^{-1}$) (Figura 14). Embora a fração CO_{PP} tenha apresentado variações ao longo do perfil, verificou-se, de modo geral, um aumento proporcional em direção às camadas mais profundas, atingindo seu valor máximo na amostra mais profunda.

Figura 17: Extração do Carbono nas amostras de solo do Fundo da Vereda; A) Em Porcentagem; B) CO extraído em g kg^{-1} . Fonte: Elaborado pelos autores



Um aspecto relevante observado no perfil do fundo da vereda foi a maior proporção de carbono residual ($\text{CO}_{\text{Residual}}$) nos horizontes superficiais, em comparação às demais frações extraídas. Essa fração corresponde ao carbono orgânico que permaneceu no solo após a extração sequencial com pirofosfato, hidroxilamina e Dithionito, ou seja, não associado diretamente às fases minerais de Fe e Al acessadas por este protocolo. De acordo com Heckman, Lawrence e Harden (2018), o $\text{CO}_{\text{Residual}}$ pode representar uma parcela expressiva do carbono orgânico do solo e, em ambientes temperados, costuma apresentar depleção em ^{14}C , sugerindo tratar-se de uma fração antiga e potencialmente passiva da matéria orgânica, cuja estabilidade pode estar relacionada tanto à recalcitrância intrínseca dos compostos quanto à proteção física em microambientes.

Nos solos da vereda, entretanto, a interpretação deve ser ajustada. A maior proporção de $\text{CO}_{\text{Residual}}$ encontrada nos horizontes superficiais coincidiu com valores mais baixos da razão C/N, o que indica a presença de compostos menos humificados e relativamente mais jovens. Essa característica sugere que, diferentemente do observado por Heckman et al. (2018), o carbono residual em nossos solos não está predominantemente associado a mecanismos de estabilização mineral, mas sim a formas orgânicas não complexadas com Fe e Al, provavelmente compostos de natureza mais lável ou produtos de decomposição parcial da matéria orgânica. Dessa forma, o $\text{CO}_{\text{Residual}}$ aqui identificado pode refletir tanto a contribuição de carbono livre e não protegido por minerais quanto de compostos retidos fisicamente no solo, cuja persistência não está diretamente vinculada à associação com óxidos de Fe e Al, mas sim a fatores ambientais locais, como o acúmulo de matéria orgânica e a dinâmica hidrológica das veredas.

A fração de CO_{Df} também apresentou um comportamento peculiar nas amostras do fundo da Vereda. Observou-se uma extração praticamente nula na amostra F04, correspondente à zona mais ácida e úmida do perfil. Esse resultado indica uma possível transição de um ambiente mais oxidante para condições mais redutoras nesse horizonte, o que pode ter promovido a dissolução dos óxidos cristalinos e do carbono orgânico associado a eles. Além disso, nota-se um aumento da fração de $\text{CO}_{\text{H}_2\text{O}}$ nas camadas mais profundas do perfil, sugerindo a presença de compostos orgânicos mais leves e susceptíveis à mineralização nessa porção do solo (Silva et al., 2023).

De modo geral, o CO extraído nas amostras do fundo da Vereda parece seguir um padrão influenciado pela variação entre zonas redutoras e oxigenadas ao longo do perfil, comportamento semelhante ao observado nas frações de ferro.

5.5 Correlação entre o CO e o ferro extraídos de amostras de solo coletadas na toposequência da Vereda e formas de estabilização no sistema

O Fe extraído por pirofosfato apresentou correlação significativa ($p < 0,05$), porém negativa, com o carbono orgânico extraído na mesma fração (0,521). Esse comportamento, observado no sistema das Veredas, parece estar relacionado à diminuição dos teores de ferro extraído nas porções mais profundas da topografia (fundo da Vereda). De forma análoga, Patzner et al. (2020) identificaram uma redução progressiva do ferro extraído ao longo de um gradiente de degelo em solos de permafrost na Suíça, o que foi atribuído ao estabelecimento de condições progressivamente mais redutoras. Esse padrão também parece se manifestar nos solos das Veredas, indicando que a dinâmica do ferro está intimamente associada às condições redox e à posição na paisagem.

A correlação negativa observada entre o carbono orgânico e o ferro extraído por pirofosfato sugere que, nas condições edáficas das Veredas, a formação de complexos estáveis entre carbono e ferro pode estar sendo limitada, possivelmente devido à predominância de ambientes mais redutores nas porções mais profundas do relevo (Bhattacharyya et al., 2018).

Com o objetivo de aprofundar a interpretação desses padrões, foi calculada a razão molar entre o carbono orgânico e o ferro extraído, a qual pode oferecer indícios sobre os mecanismos de associação entre esses elementos. Embora não represente uma medida direta do tipo de interação envolvida, essa razão tem sido amplamente utilizada como proxy em estudos pedológicos (Kleber et al., 2015). Valores mais baixos (menores que 1,0) tendem a refletir interações dominadas por sorção em superfícies de óxidos de ferro, enquanto razões mais elevadas (acima de 6–10) são usualmente associadas a processos mais estáveis, como coprecipitação ou complexação orgânico-metálica (Guggenberger e Kaiser, 2003; Mikutta et al., 2007).

As razões molares obtidas nas amostras deste estudo (Tabela 5) ajudam a compreender as formas de estabilização do carbono nas diferentes frações extraídas, especialmente onde a disponibilidade de ferro é mais restrita. Na fração extraída pela água, os valores molares de $\text{CO/Fe}_{\text{H}_2\text{O}}$ demonstraram medias muito altas em todas as amostras da Vereda, indicando que esta fração mais leve do sistema não apresenta nenhuma ligação o ferro no sistema e o CO extraído.

Tabela 5: Razões molares OC/Fe nos extratores utilizados no estudo de menor a maior cristalidade respectivamente.

Amostra	Profundidade --cm--	Razão Molar			
		C/Fe _{água}	C/Fe _{pp}	C/Fe _{hh}	C/Fe _{dt}
BS01	0-13	71	3	1537	84
BS02	13-30	172	2	851	116
BI01	0-13	4426	11	302	177
BI02	13-27	19142	8	15741	401
BI03	27-42	—	5	1435	439
M01	0-13	137036	31	3384	389
M02	13-23	—	34	3466	761
M03	23-40	—	12	18092	982
M04	40-60	—	190	7168	281
F01	0- 8	21285	34	9	178
F02	8-28	77358	267	17916	775
F03	28-50	—	370	1097	16225
F04	50-75	—	793	3229	102
F05	75-100	319734	1212	4184	16012
F06	100-125	—	1115	14349	1928
F07	125-150	57022	335	26509	2242

A razão molar de CO/Fe na fração Cpp apresentou forte variação ao longo da toposequência. Na borda superior (BS01–BS02), os valores foram muito baixos (2–3), caracterizando condições próximas ao limite de coprecipitação descrito por Kleber et al. (2015), em que há excesso de ferro em relação ao carbono e, portanto, formação de coprecipitados de Fe-CO mais densos e com menor proporção de carbono estabilizado. Já na borda inferior (BI01–BI03), as razões foram mais elevadas (5–11), indicando que a matriz mineral, embora ainda associada ao ferro, contém maior proporção de carbono, o que sugere um ambiente com maior capacidade de estabilização da matéria orgânica pela formação de complexos organometálicos mais ricos em carbono.

Nas amostras de solo do meio da Vereda, a razão molar entre CO/Fe variou entre 31 e 190, com os maiores valores registrados nas zonas mais redutoras do perfil. Esses resultados indicam que, sob condições redutoras, a formação de interações estáveis entre CO e Fe tende a

ser limitada, resultando em maiores proporções de carbono não complexado. Apesar de elevados, esses valores ainda se encontram dentro da faixa já reportada em solos de ambientes úmidos, incluindo turfeiras temperadas (Huang, 2023). Sugerindo que a dinâmica observada na Vereda não representa um caso isolado, mas segue padrões já reconhecidos em sistemas orgânicos ricos em água.

As razões CO/Fe no meio da Vereda foram, em média, quase três vezes superiores às observadas nas amostras da borda. Embora a razão molar entre carbono orgânico e ferro não permita conclusões definitivas sobre os mecanismos específicos de associação, já que parte do ferro extraído pode não estar complexado, valores elevados tendem a refletir a predominância de carbono em excesso em relação ao ferro disponível, ou ligado de forma mais fraca a ele (Barber et al., 2017).

Por outro lado, óxidos de ferro pouco cristalinos, como aqueles extraídos por pirofosfato, apresentam maior afinidade pelo carbono orgânico, principalmente devido à sua maior área superficial e menor tamanho de partícula, o que lhes confere maior capacidade de adsorção (Cornell & Schwertmann, 2003). Além disso, esses óxidos podem formar coprecipitados com carbono, processo que pode imobilizar até dez vezes mais carbono do que a simples adsorção (Chen et al., 2014; Mikutta et al., 2007). Assim, apesar das razões elevadas e da alta concentração de CO extraído na fração pirofosfato no meio da Vereda, não se pode descartar a ocorrência de coprecipitação como mecanismo de estabilização do carbono nesse compartimento da Vereda.

Nas amostras do Fundo da Vereda, os valores de OC/Fe_{pp} foram os mais elevados de toda a toposequência. A primeira amostra (F01), localizada imediatamente acima da lâmina d'água, apresentou razões molares semelhantes às do meio da Vereda, sugerindo que ainda pode ocorrer algum grau de coprecipitação nessa camada superficial. De forma notável, essa mesma amostra foi a única em todo o sistema a exibir valor relativamente baixo na fração OC/Fe_{HH} (razão ≈ 9), indicando que parte do carbono pode estar de fato estabilizado por meio da interação com óxidos pouco cristalinos extraídos por hidroxilamina.

Por outro lado, as amostras subsequentes do Fundo apresentaram razões OC/Fe_{pp} extremamente elevadas, indicando que, sob condições redutoras mais intensas, a formação de complexos ou interações estáveis entre ferro e carbono é praticamente inexistente. De maneira consistente, nas frações associadas a óxidos pouco cristalinos (CHH) e cristalinos (CDT), também se observaram razões muito superiores às registradas na literatura para solos minerais ricos em carbono (Coward; Thompson; Plante, 2017; Gabriel; Kellman; Prest, 2018; Heckman;

Lawrence; Harden, 2018), incluindo turfeiras (Huang, 2021, 2023; Wang, 2021), solos de permafrost (Patzner et al., 2020) e sedimentos (Lalonde et al., 2011).

Esses resultados reforçam que, no Fundo da Vereda, a associação do carbono orgânico com ferro é restrita à camada imediatamente acima da lâmina d'água (F01), enquanto em profundidade o ferro não desempenha papel relevante na estabilização da matéria orgânica. Essa ausência de interação sugere que outros mecanismos, como complexação com alumínio ou a própria saturação hídrica que limita a decomposição, são mais determinantes para a preservação do carbono nesse ambiente.

5.5 Substituição da interação entre o Fe-CO por Al no fundo da Vereda

Os resultados obtidos indicam que a formação de co-precipitados entre o ferro (Fe) e o carbono orgânico (CO) constitui o principal mecanismo de estabilização da matéria orgânica nos compartimentos da borda e do meio da Vereda. Contudo, nas amostras do Organossolo coletadas no fundo da Vereda, a complexação do Fe com o CO foi evidente apenas na camada superficial, apresentando uma drástica diminuição em profundidade, o que sugere que o ferro possui papel reduzido ou nulo na proteção do CO nas camadas mais profundas desses solos.

Esse padrão contrasta com diversos estudos realizados em áreas úmidas temperadas, onde a complexação Fe-CO ocorre mesmo sob condições redutoras (HUANG et al., 2021, 2023; MU et al., 2016; WANG, 2021; ZHAO et al., 2016). No entanto, nos Organossolos tropicais da Vereda, os teores de Fe extraídos em profundidade são ínfimos, sendo, em alguns casos, até três vezes inferiores aos valores observados em solos orgânicos de regiões temperadas (HUANG et al., 2021, 2023).

Essa diferença pode estar relacionada às condições mais ácidas e à elevada pluviosidade típica das regiões tropicais, que favorecem a redução e a subsequente mobilização do Fe, dificultando sua retenção nos horizontes mais profundos. Assim, as Veredas tropicais apresentam concentrações muito inferiores de Fe total e extraível quando comparadas a sistemas como turfeiras de regiões temperadas e solos sob permafrost em latitudes boreais.

De fato, estudos recentes em regiões de permafrost têm demonstrado que o aumento da saturação hídrica e da acidez associadas ao degelo levam à diminuição das ligações Fe-CO (PATZNER et al., 2020, 2022). indicando que em ambientes redutores a estabilização da matéria orgânica pode ser controlada por outros mecanismos, como a adsorção em argilas ou a complexação com alumínio (KÖGEL-KNABNER et al., 2010).

No presente estudo, os dados das extrações sequenciais revelaram teores significativamente mais elevados de alumínio (Al), especialmente nas formas menos cristalinas (Al_{pp} e Al_{HH}), nos Organossolos do fundo da Vereda em comparação com os demais compartimentos da paisagem. Além disso, essas formas de Al apresentaram correlação positiva com o CO e correlação negativa com os teores de Fe extraído (ver Tabela 6). Esses resultados, corroborados pelas análises de Rietveld (ver Tabela 3), sugerem um comportamento inverso entre Al e Fe nas frações ativas do solo, reforçando a hipótese de que o Al se torna o principal metal complexante da matéria orgânica no Fundo da Vereda.

Tabela 6:Correlação de Spearman entre as concentrações de Al e Fe extraídos e o carbono orgânico (CO) nas diferentes frações da extração sequencial (H₂O, PP, HH, DT)

	H ₂ O	Pirofosfato	Hidroxilamina	Dithionito
			Al g kg ⁻¹	
C g kg ⁻¹	H ₂ O	0,052		
	Pirofosfato		0,547*	
	Hidroxilamina			0,588*
Fe g kg ⁻¹	Dithionito			0,124
	H ₂ O	0,911***		
	Pirofosfato		(0,324)	
	Hidroxilamina			0,435
		Dithionito		(0,321)

Legenda:Valores entre parênteses indicam correlações negativas. * p < 0,05; *** p < 0,001.

Por ser um elemento não envolvido diretamente nas reações redox, o Al tende a se acumular em ambientes reduzidos, formando complexos estáveis com a matéria orgânica por meio de pontes catiônicas e co-precipitação. Além disso, o Al pode competir com o Fe por sítios de ligação na matéria orgânica. De acordo com Nierop et al. (2002), embora o Fe^{3+} apresente maior afinidade de complexação com a matéria orgânica dissolvida (DOM) em condições oxidadas, a dominância do Al nas interações com DOM é favorecida em ambientes mais ácidos e com baixa razão molar metal/carbono. Ainda segundo os autores, em experimentos de competição entre Fe e Al, o alumínio dominou o comportamento de precipitação em razões M/C mais baixas (< 0,10), enquanto em razões mais altas o ferro passou a dominar o processo de floculação (NIEROP et al., 2002). Breemen & Buurman (2002) explanam sobre isto (tem efeito do pH tb.

Mais recentemente, Curtinrich, Sebestyen e Hall (2024) demonstraram que, em turfeiras boreais com distintos regimes hidrológicos, o Al extraído foi consideravelmente mais abundante do que aquele presente na água intersticial, evidenciando seu envolvimento direto na estabilização do carbono orgânico. Esses dados corroboram a importância crescente atribuída ao alumínio em sistemas úmidos ácidos, especialmente quando o ferro se torna instável ou indisponível.

Para investigar as relações entre Al e o Fe extraído das amostras foi utilizada a PCA, aplicada às variáveis referentes aos óxidos de ferro e alumínio extraídos por diferentes métodos (Fe_{pp} , Fe_{HH} , Fe_{dt} , Al_{pp} , Al_{HH} e Al_{dt}), bem como ao carbono orgânico total (TOC), pH e umidade do solo, com o objetivo de identificar os principais padrões de covariação e inferir mecanismos de estabilização da matéria orgânica ao longo da toposequência da Vereda.

Os três primeiros componentes principais explicaram conjuntamente 86,55% da variância total dos dados, sendo que o PC1 explicou 53,22%, seguido por PC2 (21,64%) e PC3 (11,69%). No PC1, observa-se uma forte contribuição positiva do TOC (0,433), da umidade (0,438) e do Al extraído por hidroxilamina ($Al_{HH} = 0,41105$), em contraste com o pH (-0,442) e o Fe extraído por pirofosfato ($Fe_{pp} = -0,382$). Esse padrão indica uma associação entre ambientes mais úmidos, ácidos e ricos em matéria orgânica com formas menos cristalinas de alumínio, sugerindo que a complexação da matéria orgânica é predominantemente mediada por Al em ambientes saturados e ácidos, como os encontrados nos Organossolos do fundo da Vereda. A correlação negativa entre Fe_{pp} e TOC nesse eixo reforça a menor participação do Fe complexado nesses ambientes tabela 7.

Tabela 7: Cargas fatoriais dos três componentes extraídos pela análise de componentes principais (PCA), utilizando propriedades físicas e químicas, concentrações elementares e frações de carbono orgânico dos solos de uma Vereda na Reserva Ecológica do IBGE (RECOR)

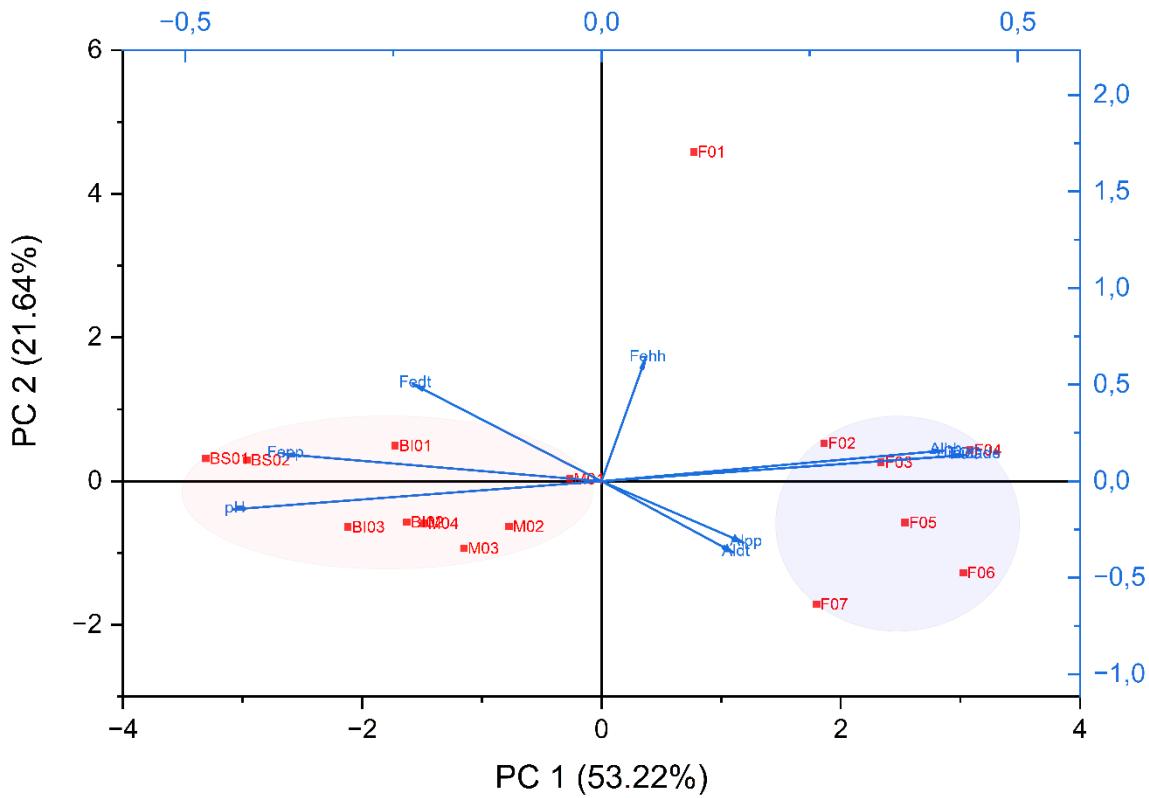
	PC1	PC2	PC3
Fe_{pp}	-0,382	0,140	0,291
Fe_{HH}	0,053	0,637	0,204
Fe_{dt}	-0,226	0,503	0,432
Al_{pp}	0,170	-0,318	0,649
Al_{HH}	0,411	0,158	-0,074
Al_{dt}	0,158	-0,370	0,495
TOC	0,433	0,133	0,040
pH	-0,442	-0,146	-0,095
Umidade	0,438	0,135	-0,046

O PC2, responsável por 21,64% da variância, é caracterizado por altas cargas positivas para o Fe extraído por hidroxilamina ($Fe_{HH} = 0,637$) e por Dithionito ($Fe_{Dt} = 0,503$), indicando associação entre os óxidos de Fe pouco cristalinos e cristalinos e o carbono orgânico, especialmente nas posições de borda e meio da Vereda, onde as condições são mais oxidadas. O Al_{pp} (-0,318) e o Al_{Dt} (-0,370) apresentam cargas negativas nesse eixo, sugerindo uma separação clara entre os domínios dominados por Fe e por Al. Essa diferenciação é compatível com a dinâmica redox observada ao longo da Vereda, na qual o ferro atua como estabilizador do carbono nas porções mais oxigenadas, sendo progressivamente substituído pelo alumínio nas zonas saturadas.

O PC3 apresenta elevadas cargas para o Al_{pp} (0,649), Al_{Dt} (0,495) e Fe_{Dt} (0,432), revelando uma possível co-ocorrência entre Al e Fe em condições específicas, possivelmente associadas a transições entre zonas com flutuação redox. O TOC tem carga modesta nesse componente (0,041), indicando menor influência direta sobre o padrão observado nesse eixo.

O biplot da PCA demonstra bem esta mudança de estado entre os ambientes minerais e os orgânicos da Vereda, ocorrendo a formação de dois grupos distintos (Figura 14). As amostras localizadas no fundo da Vereda (F01 a F07) apresentaram, de forma geral, altos escores positivos em PC1, especialmente F03, F04, F05 e F06, indicando associação com ambientes úmidos, ácidos e com elevados teores de alumínio extraído (principalmente Al_{HH} e Al_{pp}). Essa componente expressa o efeito da saturação hídrica e da consequente substituição do ferro pelo alumínio na complexação da matéria orgânica.

Figura 18: Biplot das concentrações de Fe e Al nas amostras da Vereda, evidenciando a separação entre solos oxigenados e hidromórficos/redutores do fundo da Vereda



As amostras da borda superior (BS01 e BS02), borda inferior (BI01–BI03) e parte do meio da Vereda (M01–M04) mostraram escores negativos em PC1, estando mais correlacionadas com PC2. Essa distribuição sugere ambientes com maior Eh, com predominância da atuação dos óxidos de Fe na estabilização do carbono.

Dentre as amostras do fundo, destaca-se F01, com um escore extremamente elevado em PC2. Essa amostra representa o topo do Organossolo e está inserida em uma condição transicional oxigenada, o que permitiu a extração de altos teores de Fe_{pp} , Fe_{HH} e Fe_{Dt} . Sua posição singular evidencia a atuação pontual do ferro como agente complexante no perfil superficial do solo, devido a oxigenação do horizonte.

Por fim, o PC3 diferencia amostras de transição para horizontes mais minerais, como F06 e F07, que exibiram os maiores escores positivos neste componente. Essas amostras apresentaram maiores teores de Fe_{pp} , sugerindo mobilização e percolação de ferro a partir de horizontes orgânicos sobrejacentes, além de altos níveis de Al_{Dt} , compatíveis com uma maior presença de formas cristalinas de alumínio, nesta transição para um horizonte mais mineral no Organossolo do fundo da Vereda. Esses resultados demonstram que, na toposequência da Vereda estudada, a complexação da matéria orgânica sofre uma transição do domínio do ferro

para o do alumínio, acompanhando o gradiente de umidade e a variação do Eh ao longo da toposequência.

6.0 CONCLUSÕES

A extração sequencial mostrou-se uma ferramenta eficaz e seletiva para o estudo da distribuição do CO entre diferentes fases minerais. Além disso, a combinação com análises de difração de raios X após cada etapa de extração permitiu uma associação direta entre as frações dissolvidas e os minerais presentes, reforçando o potencial da técnica como abordagem integrada para estudos de estabilidade da matéria orgânica no solo.

Os resultados indicaram que o ferro extraível ocorre predominantemente sob formas amorfas, complexado com matéria orgânica, principalmente nas bordas e no centro da Vereda. Nessas regiões, observou-se a formação de complexos organometálicos, evidenciando a atuação do ferro na estabilização do CO. No entanto, os teores de ferro diminuem progressivamente em direção ao fundo da Vereda, o que sugere a atuação de processos de redução e mobilização do elemento em condições subóxicas.

No fundo da Vereda, a interação entre ferro e CO foi restrita à camada superficial ainda oxigenada. Nas camadas mais profundas, sob condições fortemente redutoras, o CO associou-se preferencialmente ao alumínio. Nessa região, os óxidos de alumínio, especialmente os de menor cristalinidade nas camadas superiores e os mais cristalinos nas camadas profundas, desempenharam papel central na proteção da matéria orgânica contra a decomposição.

Estes resultados indicam que sob condições redutoras, o ferro torna-se menos disponível, e o alumínio passa a desempenhar um papel central na estabilização do carbono. Observou-se uma forte correlação entre o alumínio e o carbono orgânico em profundidade, especialmente nas frações menos cristalinas, sugerindo a formação de complexos CO-Al como principal mecanismo de proteção da matéria orgânica. Esse processo promove a oclusão do carbono e reduz a atividade microbiana, tanto pelo isolamento físico quanto pela toxicidade do alumínio, reforçando sua importância como agente estabilizador nos solos hidromórficos de Veredas tropicais.

Apesar da relativa estabilidade do nível freático nas Veredas, as variações sazonais características do Cerrado, marcadas por longos períodos secos seguidos por chuvas intensas podem gerar flutuações no potencial de oxiredução do solo (Eh) e influenciar a dinâmica dos complexos formado pela matéria orgânica e os minerais, sobretudo ferro e alumínio. O ferro, em particular, é sensível aos ciclos redox, podendo se mobilizar sob condições subóxico e

precipitar em ambientes mais oxigenados, atuando como vetor de liberação ou estabilização temporária do carbono. Já as associações entre alumínio e carbono, embora aparentemente mais estáveis, ainda carecem de compreensão aprofundada quanto à sua resposta a essas oscilações hidrológicas.

Dessa forma, recomenda-se que pesquisas futuras considerem a dinâmica temporal desses processos, especialmente a estabilidade das associações organo-minerais sob alternância entre condições redutoras e oxidantes. A compreensão desses mecanismos é essencial para avaliar a resiliência da matéria orgânica frente a distúrbios hidrológicos e mudanças climáticas, contribuindo para o entendimento do papel das Veredas tropicais como potenciais reservatórios de carbono em ecossistemas sensíveis.

7.0 BIBLIOGRAFIA

AUGUSTIN, Cristina Helena Ribeiro Rocha; MELO, Dirce Ribeiro de; ARANHA, Paulo Roberto Antunes. Aspectos geomorfológicos de veredas: um ecossistema do bioma do cerrado, Brasil. **Revista Brasileira de Geomorfologia**, v. 10, n. 1, 26 nov. 2009.

BALDOCK, Jeffrey; NELSON, Paul. Soil organic matter. *In: Nature*. [S.l.: S.n.]. v. 194 p. B25–B84.

BAO, Yanping *et al.* Interactions between organic matter and Fe (hydr)oxides and their influences on immobilization and remobilization of metal(loid)s: A review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 52, n. 22, p. 4016–4037, 17 nov. 2022.

BARBER, Andrew *et al.* Preservation of organic matter in marine sediments by inner-sphere interactions with reactive iron. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, p. 366, 23 mar. 2017.

BEER, Felix *et al.* Peatlands in the Brazilian Cerrado: insights into knowledge, status and research needs. **Perspectives in Ecology and Conservation**, v. 22, n. 3, p. 260–269, jul. 2024.

BENITES, Vinicius M. *et al.* Soils associated with rock outcrops in the Brazilian mountain ranges Mantiqueira and Espinhaço. **Revista Brasileira de Botânica**, v. 30, n. 4, p. 569–577, dez. 2007.

BHATTACHARYYA, Amrita *et al.* Redox Fluctuations Control the Coupled Cycling of Iron and Carbon in Tropical Forest Soils. **Environmental Science & Technology**, v. 52, n. 24, p. 14129–14139, 18 dez. 2018.

BOHEMEN, Hein. Wetlands, 4th ed., W.J. Mitsch, J.G. Gosselink. John Wiley and Sons (2007), US\$ 99 or £66, ISBN: 978-0471-69967-5 (cloth). **Ecological Engineering**, v. 34, p. 251–252, 6 out. 2008.

BOLANZ, Ralph Michael *et al.* The Effect of Antimonate, Arsenate, and Phosphate on the Transformation of Ferrihydrite to Goethite, Hematite, Feroxyhyte, and Triphytite. **Clays and Clay Minerals**, v. 61, n. 1, p. 11–25, fev. 2013.

CARVALHO, Ane Caroline Amaral *et al.* DELIMITAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE UM TRANSECTO NA VERTENTE DO SUBSISTEMA DE VEREDA NA RESERVA ECOLÓGICA DO IBGE/RECOR-DF. **Caminhos de Geografia**, v. 19, n. 68, 19 dez. 2018.

CERRI, C. C. *et al.* Carbon cycling and sequestration opportunities in South America: the case of Brazil. **Soil Use and Management**, v. 20, n. 2, p. 248–254, jun. 2004.

CHEN, Chunmei *et al.* Properties of Fe-Organic Matter Associations via Coprecipitation versus Adsorption. **Environmental Science & Technology**, v. 48, n. 23, p. 13751–13759, 2 dez. 2014.

CHEN, Chunmei *et al.* Iron-mediated organic matter decomposition in humid soils can counteract protection. **Nature Communications**, v. 11, n. 1, p. 2255, 7 maio 2020.

CHEN, Chunmei; KUKKADAPU, Ravi; SPARKS, Donald L. Influence of Coprecipitated Organic Matter on Fe^{2+} (aq) -Catalyzed Transformation of Ferrihydrite: Implications for Carbon Dynamics. **Environmental Science & Technology**, v. 49, n. 18, p. 10927–10936, 15 set. 2015.

CORNELL, Rochelle M.; SCHWERTMANN, Udo. Soils. *In: The Iron Oxides.* [S.l.]: John Wiley & Sons, Ltd, 2003. p. 433–474.

COWARD, Elizabeth K.; THOMPSON, Aaron T.; PLANTE, Alain F. Iron-mediated mineralogical control of organic matter accumulation in tropical soils. **Geoderma**, v. 306, p. 206–216, nov. 2017.

DA CUNHA, Catia; PIEDADE, Maria Teresa; JUNK, Wolfgang. **Classificação e Delineamento das Áreas Úmidas Brasileiras e Seus Macrohabitats.** [S.l.: S.n.].

DAVIDSON, Nick; FINLAYSON, Max. Extent, regional distribution and changes in area of different classes of wetland. **Marine and Freshwater Research**, v. 69, 9 jul. 2018.

DON, Axel *et al.* Spatial and vertical variation of soil carbon at two grassland sites — Implications for measuring soil carbon stocks. **Geoderma**, v. 141, n. 3–4, p. 272–282, out. 2007.

ESSINGTON, Michael E. **Soil and water chemistry: an integrative approach.** Boca Raton: CRC Press, 2004.

FISHER, Ben J. *et al.* Technical note: Uncovering the influence of methodological variations on the extractability of iron-bound organic carbon. **Biogeosciences**, v. 18, n. 11, p. 3409–3419, 7 jun. 2021.

FURIAN, S. *et al.* Distribution and Dynamic of Gibbsite and Kaolinite in an Oxisol of Serra do Mar, southeastern Brazil. **Geoderma**, v. 106, p. 83–100, 1 mar. 2002.

GABRIEL, C. E.; KELLMAN, L.; PREST, D. Examining mineral-associated soil organic matter pools through depth in harvested forest soil profiles. **PLOS ONE**, v. 13, n. 11, p. e0206847, 19 nov. 2018.

GINN, Brian R. *et al.* Effects of sample storage on microbial Fe-reduction in tropical rainforest soils. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 68, p. 44–51, 1 jan. 2014.

GUIMARÃES, Antônio José Maia; ARAÚJO, Glein Monteiro de; CORRÊA, Gilberto Fernandes. Estrutura fitossociológica em área natural e antropizada de uma vereda em Uberlândia, MG. **Acta Botanica Brasilica**, v. 16, n. 3, p. 317–329, set. 2002.

HAN, Junho; KIM, Minhee; RO, Hee-Myong. Factors modifying the structural configuration of oxyanions and organic acids adsorbed on iron (hydr)oxides in soils. A review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 18, n. 3, p. 631–662, maio 2020.

HANKE, Daniel; DICK, Deborah Pinheiro. Organic Matter Stocks and the Interactions of Humic Substances with Metals in Araucaria Moist Forest Soil with Humic and Histic Horizons. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 41, n. 0, 2017.

HECKMAN, Katherine; LAWRENCE, Corey; HARDEN, J. A sequential selective dissolution method to quantify storage and stability of organic carbon associated with Al and Fe hydroxide phases. **Geoderma**, v. 312, p. 24–35, 15 fev. 2018.

HORÁK-TERRA, Ingrid *et al.* Soil processes and properties related to the genesis and evolution of a Pleistocene savanna palm swamp (vereda) in central Brazil. **Geoderma**, v. 410, p. 115671, mar. 2022a.

HORÁK-TERRA, Ingrid *et al.* Soil characterization and drainage effects in a savanna palm swamp (vereda) of an agricultural area from Central Brazil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 46, p. e0210065, 21 mar. 2022b.

HOUSEHOLDER, J. Ethan *et al.* Peatlands of the Madre de Dios River of Peru: Distribution, Geomorphology, and Habitat Diversity. **Wetlands**, v. 32, n. 2, p. 359–368, abr. 2012.

HUANG, Xinya. Iron-bound organic carbon dynamics in peatland profiles: The preservation equivalence of deep and surface soil. 2023.

JACKSON, Togwell. Weathering, secondary mineral genesis, and soil formation caused by lichens and mosses growing on granitic gneiss in a boreal forest environment. **Geoderma**, v. 251, 31 ago. 2015.

JOLIVET, Jean-Pierre; TRONC, Elisabeth; CHANÉAC, Corinne. Iron oxides: From molecular clusters to solid. A nice example of chemical versatility. **Comptes Rendus. Géoscience**, v. 338, n. 6–7, p. 488–497, 1 jun. 2006.

JUNK, Wolfgang J. **Inventário das áreas úmidas brasileiras: Distribuição, ecologia, manejo, ameaças e lacunas de conhecimento**. Cuiabá, MT: Carlini E Caniato Editorial, 2024.

KAISER, K.; GUGGENBERGER, G. Sorptive stabilization of organic matter by microporous goethite: sorption into small pores vs. surface complexation. **European Journal of Soil Science**, 2006.

KAPPLER, Andreas *et al.* An evolving view on biogeochemical cycling of iron. **Nature Reviews Microbiology**, v. 19, n. 6, p. 360–374, jun. 2021.

KIRSTEN, Maximilian. Iron oxides and aluminous clays selectively control soil carbon storage and stability in the humid tropics. 2021.

KLEBER, Markus *et al.* Mineral–Organic Associations: Formation, Properties, and Relevance in Soil Environments. *In: Advances in Agronomy*. [S.l.]: Elsevier, 2015. v. 130 p. 1–140.

KLEBER, Markus *et al.* Dynamic interactions at the mineral–organic matter interface. **Nature Reviews Earth & Environment**, v. 2, n. 6, p. 402–421, 11 maio 2021.

KÖGEL-KNABNER, Ingrid *et al.* Biogeochemistry of paddy soils. **Geoderma**, v. 157, n. 1–2, p. 1–14, jun. 2010.

KUNARSO, Adi *et al.* Differences in Tropical Peat Soil Physical and Chemical Properties Under Different Land Uses: A Systematic Review and Meta-analysis. **Journal of Soil Science and Plant Nutrition**, v. 22, n. 4, p. 4063–4083, dez. 2022.

LALONDE, Karine *et al.* The Rusty Sink: Iron Promotes the Preservation of Organic Matter in Sediments. **AGU Fall Meeting Abstracts**, p. 0311, 1 dez. 2011.

LEHMANN, Johannes; KLEBER, Markus. The contentious nature of soil organic matter. **Nature**, v. 528, n. 7580, p. 60–68, dez. 2015.

LEHMANN, Moritz F. *et al.* Preservation of organic matter and alteration of its carbon and nitrogen isotope composition during simulated and in situ early sedimentary diagenesis. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 66, n. 20, p. 3573–3584, out. 2002.

LÜTZOW, Margit *et al.* Stabilization of Organic Matter in Temperate Soils: Mechanisms and Their Relevance under Different Soil Conditions – a Review. **European Journal of Soil Science**, v. 57, p. 426–445, 1 ago. 2006.

MAMEDE, Lindinalva; TITARELLI, Augusto Humberto Vairo. **Análise e interpretação geomorfológica da bacia do córrego Taquara-DF**. Master's Thesis—[S.l.]: Universidade de São Paulo, 1999.

MARENGO, José A. *et al.* Increased climate pressure on the agricultural frontier in the Eastern Amazonia–Cerrado transition zone. **Scientific Reports**, v. 12, n. 1, p. 457, 10 jan. 2022.

MEHRA, O. P.; JACKSON, M. L. Iron Oxide Removal from Soils and Clays by a Dithionite-Citrate System Buffered with Sodium Bicarbonate. **Clays and clay minerals (National Conference on Clays and Clay Minerals)**, v. 7, p. 317–327, 1958.

MEIRELLES, M. L. *et al.* Impactos sobre o estrato herbáceo de áreas úmidas do Cerrado. **Cerrado: Ecologia E Caracterização**, p. 41–68, 1 jan. 2004.

MELO, Dirce Ribeiro De. EVOLUÇÃO DAS VEREDAS SOB IMPACTOS AMBIENTAIS NOS GEOSSISTEMAS PLANALTOS DE BURITIZEIRO/MG. **EVOLUÇÃO DAS VEREDAS SOB IMPACTOS AMBIENTAIS NOS GEOSSISTEMAS PLANALTOS DE BURITIZEIRO/MG**, p. 341, 2008.

MELO, Vander de Freitas; ALLEONI, Luís Reynaldo Ferracciú. **Química e mineralogia do solo: conceitos básicos e aplicações**. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, , 2019.

MIKUTTA, Robert *et al.* Biodegradation of forest floor organic matter bound to minerals via different binding mechanisms. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 71, n. 10, p. 2569–2590, maio 2007.

MIKUTTA, Robert *et al.* Properties and reactivity of Fe-organic matter associations formed by coprecipitation versus adsorption: Clues from arsenate batch adsorption. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 144, p. 258–276, nov. 2014.

MIKUTTA, Robert; KAISER, Klaus. Organic matter bound to mineral surfaces: Resistance to chemical and biological oxidation. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 43, p. 1738–1741, 1 ago. 2011.

MULHOLLAND, Daniel Santos. Estudo da especiação e do fracionamento isotópico do ferro nas águas do rio Amazonas e de seus afluentes. *In:* 2014. Disponível em: <<https://api.semanticscholar.org/CorpusID:93729762>>

NIEROP, Klaas G. J.; JANSEN, Boris; VERSTRATEN, Jacobus M. Dissolved organic matter, aluminium and iron interactions: precipitation induced by metalycarbon ratio, pH and competition. **The Science of the Total Environment**, 2002.

REDDY, K. Ramesh; DELAUNE, Ronald D.; INGLETT, Patrick W. **Biogeochemistry of Wetlands: Science and Applications**. 2. ed. Boca Raton: CRC Press, 2022.

RIBEIRO', José Felipe; WALTER, Bruno Machado Teles. Fitofisionomias do Bioma Cerrado. 2008.

RIBEIRO, Mauro Lambert. **Reserva Ecológica do IBGE – Biodiversidade Terrestre.** [S.l.]: Ibge, 2011. v. Volume 1

RIEDEL, Thomas *et al.* Iron traps terrestrially derived dissolved organic matter at redox interfaces. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 110, n. 25, p. 10101–10105, 18 jun. 2013.

RIEDEL, Thomas; BIESTER, Harald; DITTMAR, Thorsten. Molecular Fractionation of Dissolved Organic Matter with Metal Salts. **Environmental Science & Technology**, v. 46, n. 8, p. 4419–4426, 17 abr. 2012.

SANO, Edson Eyi *et al.* Land use dynamics in the Brazilian Cerrado in the period from 2002 to 2013. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 54, p. e00138, 2019.

SANTOS, Humberto Humberto Gonçalves dos Santos [et al. dos Santos et. **Sistema brasileiro de classificação de solos.** [S.l.]: Embrapa, 2018.

SCHWERTMANN, Udo; FRIEDL, Josef; STANJEK, Helge. From Fe(III) Ions to Ferrihydrite and then to Hematite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 209, n. 1, p. 215–223, jan. 1999.

SOLLINS, Phillip; HOMANN, Peter; CALDWELL, Bruce A. Stabilization and destabilization of soil organic matter: mechanisms and controls. **Geoderma**, v. 74, n. 1–2, p. 65–105, nov. 1996.

SPARKS, Donald L. Fundamentals of Soil Chemistry. In: MAURICE, Patricia (Org.). **Encyclopedia of Water.** 1. ed. [S.l.]: Wiley, 2019. p. 1–11.

STUCKI, J. W.; GOODMAN, B. A.; SCHWERTMANN, U. (ORG.). **Iron in Soils and Clay Minerals.** Dordrecht: Springer Netherlands, 1987.

TOTSCHE, Kai Uwe *et al.* Microaggregates in soils. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, v. 181, n. 1, p. 104–136, fev. 2018.

VEPRASKAS, Michael; CRAFT, C. B. **Wetland Soils: Genesis, Hydrology, Landscapes, and Classification: Second Edition.** [S.l.: S.n.]. p. 506

WANTZEN, Karl M. *et al.* Soil carbon stocks in stream-valley-ecosystems in the Brazilian Cerrado agroscape. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, v. 151, p. 70–79, abr. 2012.

WANTZEN, Karl M.; CUNHA, Cátia Nunes Da; SIQUEIRA, Auberto J. B. Cerrado stream valleys and their vegetation: Structure, impacts by erosion, and recuperation strategies. 2011.

YANG, Zongtang; OHNO, Tsutomu; SINGH, Balwant. Effect of Land Use Change on Molecular Composition and Concentration of Organic Matter in an Oxisol. **Environmental Science & Technology**, v. 58, n. 23, p. 10095–10107, 11 jun. 2024.

8.0 APÊNDICE

Tabela 8: APÊNDICE A – Tabelas dos valores totais, extraídos de Alumínio (Al) nos compartimentos da vereda, com percentuais relativos ao total

Amostra	Profundidade (cm)	Al _{H2O} (g kg ⁻¹)	Al _{pp} (g kg ⁻¹)	Al _{HH} (g kg ⁻¹)	Al _{dt} ((g kg ⁻¹)
BS01	0–13	0,380 (0,23%)	22,95 (14,10%)	0,069 (0,04%)	1,184 (0,73%)
BS02	13–30	0,311 (0,16%)	19,03 (10,09%)	0,083 (0,04%)	1,330 (0,71%)
BI01	0–13	0,116 (0,07%)	23,17 (14,10%)	0,092 (0,06%)	1,271 (0,77%)
BI02	13–27	0,0006 (0,00%)	22,55 (12,50%)	0,017 (0,01%)	1,462 (0,81%)
BI03	27–42	0,000 (0,00%)	15,68 (7,92%)	0,064 (0,03%)	1,407 (0,71%)
M01	0–13	0,0037 (0,00%)	27,92 (24,82%)	0,414 (0,37%)	0,948 (0,84%)
M02	13–23	0,0002 (0,00%)	28,23 (19,45%)	0,122 (0,08%)	1,401 (0,97%)
M03	23–40	0,000 (0,00%)	24,36 (13,40%)	0,121 (0,07%)	1,734 (0,95%)
M04	40–60	0,000 (0,00%)	0,781 (0,34%)	0,161 (0,07%)	1,610 (0,70%)
F01	0–8	0,0044 (0,02%)	12,76 (5,12%)	1,491 (5,98%)	0,751 (3,01%)
F02	8–28	0,0194 (0,04%)	17,48 (8,98%)	1,629 (8,47%)	0,131 (0,68%)

F03	28–50	0,0013 (0,00%)	27,06 (13,03%)	1,811 (8,96%)	0,536 (2,68%)
F04	50–75	0,0006 (0,00%)	23,14 (11,51%)	2,815 (14,01%)	1,706 (8,47%)
F05	75–100	0,0013 (0,00%)	28,04 (12,64%)	1,746 (7,51%)	2,561 (11,10%)
F06	100–125	0,0003 (0,00%)	31,22 (13,77%)	2,197 (9,61%)	4,894 (20,57%)
F07	125–150	0,0144 (0,01%)	60,93 (43,66%)	0,572 (0,41%)	2,771 (1,99%)

Tabela 9: APÊNDICE B – Tabelas dos valores totais, extraídos e residuais de Carbono Orgânico (CO) nos compartimentos da vereda, com percentuais relativos ao total.

Amostr a	Ctotal (g kg ⁻¹)	H ₂ O	PP	HH	DT	C extraído	C residual
BS01	67,35	2,99 (4%)	17,97 (27%)	5,90 (9%)	8,19 (12%)	35,05 (52%)	32,30 (48%)
BS02	56,96	5,61 (10%)	11,66 (20%)	2,46 (4%)	10,27 (18%)	30,00 (53%)	26,96 (47%)
BI01	135,42	28,03 (21%)	29,38 (22%)	0,59 (0%)	19,18 (14%)	77,18 (57%)	58 ,24 (43%)
BI02	93,11	8,30 (9%)	20,82 (22%)	6,81 (7%)	12,79 (14%)	48,72 (52%)	44,39 (48%)
BI03	44,11	3,31 (8%)	12,77 (29%)	0,31 (1%)	8,75 (20%)	25,14 (57%)	18,97 (43%)
M01	208,1	9,04 (4%)	40,38 (19%)	18,27 (9%)	20,87 (10%)	88,56 (43%)	119,54 (57%)
M02	152,6	7,15 (5%)	62,27 (41%)	1,74 (1%)	21,50 (14%)	92,65 (61%)	59,95 (39%)
M03	89,84	10,71 (12%)	19,45 (22%)	3,79 (4%)	17,43 (19%)	51,38 (57%)	38,46 (43%)
M04	18,26	0,67 (4%)	4,89 (27%)	1,44 (8%)	2,88 (16%)	9,89 (54%)	8,37 (46%)
F01	319,16	3,74 (1%)	64,44 (20%)	2,27 (1%)	24,17 (8%)	94,62 (30%)	224,54 (70%)

F02	383,37	13,86 (4%)	119,95 (31%)	16,07 (4%)	3,44 (1%)	153,32 (40%)	230,05 (60%)
F03	406,55	39,41 (10%)	98,58 (24%)	9,91 (2%)	34,89 (9%)	182,79 (45%)	223,76 (55%)
F04	409,44	0,80 (0%)	111,66 (27%)	38,62 (9%)	1,89 (0%)	152,97 (37%)	256,47 (63%)
F05	412,85	37,76 (9%)	85,09 (21%)	2,97 (1%)	57,13 (14%)	182,95 (44%)	229,90 (56%)
F06	394,31	68,73 (17%)	122,93 (31%)	33,94 (9%)	20,67 (5%)	246,27 (62%)	148,04 (38%)
F07	264,67	6,50 (2%)	119,02 (45%)	11,40 (4%)	35,25 (13%)	172,17 (65%)	92,50 (35%)

Tabela 10: APÊNDICE C – Tabelas dos valores totais, extraídos de Ferro (Fe) nos compartimentos da vereda, com percentuais relativos ao total.

Amostra	Profundid ade (cm)	Fe _{H2O} (g kg ⁻¹)	Fe _{pp} (g kg ⁻¹)	Fe _{hh} (g kg ⁻¹)	Fe _{dt} (g kg ⁻¹)
BS01	0-13	0,196 (0,2)	24,261 (28,9)	0,018 (0,0)	0,453 (0,5)
BS02	13-30	0,152 (0,2)	22,245 (23,0)	0,013 (0,0)	0,413 (0,4)
BI01	0-13	0,029 (0,0)	12,233 (19,3)	0,009 (0,0)	0,504 (0,8)
BI02	13-27	0,000 (0,0)	12,436 (24,3)	0,002 (0,0)	0,148 (0,3)
BI03	27-42	0,000 (0,0)	13,069 (20,9)	0,001 (0,0)	0,093 (0,1)
M01	0-13	0,000 (0,0%)	6,010 (28,6%)	0,025 (0,1%)	0,250 (1,2%)
M02	13-23	0,000 (0,0%)	8,398 (33,6%)	0,002 (0,0%)	0,131 (0,5%)
M03	23-40	0,000 (0,0%)	7,495 (26,9%)	0,001 (0,0%)	0,083 (0,3%)
M04	40-60	0,000 (0,0%)	0,120 (0,8%)	0,001 (0,0%)	0,062 (0,4%)
F01	0 a 8	0,001 (0,0%)	8,930 (85,8%)	1,113 (10,7%)	0,633 (6,1%)
F02	8 a 28	0,001 (0,0%)	2,088 (46,9%)	0,004 (0,1%)	0,021 (0,5%)
F03	28-50	0,000 (0,0%)	1,240 (42,9%)	0,042 (1,5%)	0,010 (0,3%)

F04	50-75	0,000 (0,0%)	0,655 (32,3%)	0,056 (2,7%)	0,086 (4,3%)
F05	75-100	0,001 (0,0%)	0,326 (14,6%)	0,003 (0,1%)	0,017 (0,7%)
F06	100-125	0,000 (0,0%)	0,512 (19,0%)	0,011 (0,4%)	0,050 (1,8%)
F07	125-150	0,001 (0,0%)	1,652 (26,6%)	0,002 (0,0%)	0,073 (1,2%)