

**Conodontenstratigraphie und Geochemie**  
 ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ ,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ ,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{phosph}}$ )  
 aus dem Devon/Karbon-Grenzbereich  
 der Karnischen Alpen

SANDRA I. KAISER\*)

7 Abbildungen, 2 Tafeln

*Kärnten  
 Karnische Alpen  
 Karbon  
 Devon  
 Biofazies  
 Mikrofazies  
 Isotope  
 Kohlenstoffkreislauf*

*Österreichische Karte 1 : 50.000  
 Blatt 197*

**Inhalt**

Zusammenfassung .....	301
Abstract .....	302
1. Einleitung .....	302
2. Ergebnisse und Diskussion .....	303
2.1. Conodontenstratigraphie und Mikrofazies .....	303
2.2. Kohlenstoff- und Sauerstoffisotopie .....	307
3. Schlussfolgerung .....	309
Tafeln 1-2 .....	310
Literatur .....	314

**Zusammenfassung**

Basierend auf bisherigen Arbeiten in den Karnischen Alpen wurden hochauflösende geochemische und biostratigraphische Untersuchungen an den Devon/Karbon-(D/C-)Grenzprofilen Grüne Schneid und Kronhofgraben vorgenommen. Mit Hilfe der Conodontenstratigraphie wurde die exakte zeitliche Einstufung der Schichtfolgen vorgenommen und die genaue Position der D/C-Grenze festgelegt. Zur Erfassung von Umschichtungen im globalen Kohlenstoffkreislauf wurden Kohlenstoff-Isotopenverhältnisse ermittelt. Paläo-Meerwassertemperaturen wurden durch Sauerstoff-Isotopenverhältnisse von Conodonten-Apatit rekonstruiert.

Die präzise biostratigraphische Korrelation isotopengeochemischer und sedimentologischer Befunde ergibt ein komplexes Muster von Umweltveränderungen während des globalen Hangenberg-Aussterbeereignisses (Hangenberg Event), das bemerkenswerte Ähnlichkeiten mit anderen Massensterben der Erdgeschichte hat. Im Devon/Karbon-Grenzbereich setzten einschneidende paläoklimatische und -ozeanografische Veränderungen ein. Frühere Untersuchungen belegen einen markanten Klimaumschwung, der mit der Vereisung Gondwanas im jüngsten Famennium eingeleitet wird. Umschichtungen im Kohlenstoffkreislauf konnten für den Zeitabschnitt des Hangenberg-Schwarzschiefers erstmals in Kohlenstoff-Isotopenverhältnissen von Karbonaten und organischem Material im Profil Grüne Schneid und Kronhofgraben nachgewiesen werden und fallen zeitlich mit dem Hauptaussterbeereignis des Hangenberg Events zusammen. Im Profil Grüne Schneid konnten Paläotemperatur-Proxies erstmals auch aus zeitlichen Äquivalenten des Schwarzschieferhorizontes gewonnen werden und spiegeln erhöhte Meerwassertemperaturen während erhöhter Sedimentationsraten organischen Materials wider.

\*) Dr. SANDRA I. KAISER, Staatliches Museum für Naturkunde, Rosenstein 1, D 70191 Stuttgart, Deutschland.  
[kaiser.smns@naturkundemuseum-bw.de](mailto:kaiser.smns@naturkundemuseum-bw.de)

# Conodont Stratigraphy and Geochemistry ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ , $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ , $\delta^{18}\text{O}_{\text{phosph}}$ ) at the Devonian/Carboniferous Boundary in the Carnic Alps

## Abstract

Based on previous biostratigraphical and sedimentological investigations of Upper Devonian/Lower Carboniferous successions in the Carnic Alps, high-resolution geochemical and biostratigraphical studies were undertaken at the D/C boundary sections Grüne Schneid and Kronhofgraben. Conodonts provide an exact zonation and determination of the position of the D/C boundary. Changes of the global carbon cycles were revealed by using carbon isotopes, and palaeo seawater temperatures were reconstructed with oxygen isotopes of conodont apatite.

The precise biostratigraphical correlation of geochemical and sedimentological results provide information about changing environmental conditions during the global Hangenberg mass extinction Event, and are remarkably similar to those of several other extinction events during the Phanerozoic.

At the D/C boundary, a change to Late Palaeozoic global icehouse conditions began with a first glaciation pulse in Gondwana. For the first time a positive carbon isotope excursion was found in micrites and in the organic material from the Grüne Schneid and Kronhofgraben sections, and coincide with the main extinction phase during the deposition of the Hangenberg Black Shale elsewhere. At Grüne Schneid, oxygen isotopes of conodont apatite indicate enhanced seawater temperature during the globally wide-spread deposition of black shales.

## 1. Einleitung

Vor ca. 360 Mill. Jahren (TRAPP et al., 2004) setzte eines der bedeutendsten Aussterbeereignisse des Phanerozoikums ein, das globale Hangenberg-Event, das mit einer Aussterberate von >45% aller Gattungen (SEPKOSKI, 1996) in seinem Ausmaß vergleichbar mit den 5 größten Massenaussterben der Erdgeschichte ist. Betroffen waren pelagische, nektonische, benthische, Riff- und terrestrische Organismen. Das initiale Hauptaussterben fiel zeitlich zusammen mit der Ablagerung global verbreiteter

Schwarzschiefer während einer transgressiven Phase (Abb. 1). Schwarzschiefer- und Sandsteinabfolgen aus unterschiedlichen paläogeografischen Räumen dokumentieren paläoklimatische und -ozeanografische Veränderungen im Event-Zeitraum (mittlere *praesulcata*-Zone bis zum mittleren Teil der *sulcata*-Zone).

Jüngste Untersuchungen belegen einen plötzlichen Klimawechsel, der mit der Vereisung Gondwanas im jüngsten Famennium eingeleitet wird. Glazialsedimente des Devon/Karbon-Grenzbereiches, des Niveaus des rheinischen Hangenberg-Sandsteins, sind aus verschiedenen Gebieten Südamerikas bekannt (z.B. DINO, 2000). Unmittelbar an der Wende Devon/Karbon erfolgte ein erneuter Umschwung: Palynologische Analysen zeigen einen Wechsel von kalt-humiden Klimaten im jüngsten Famennium zu warm-ariden Verhältnissen an der Devon/Karbon-Grenze (STREEL, 2000).

Dieser Klimawechsel, der im basalen Karbon kulminierte, korreliert mit einem globalen Meeresspiegelanstieg, der durch das Abschmelzen spätdevonischer Eisschilde hervorgerufen wurde, welche in glazigenen Diamiktiten dokumentiert sind (MARSHALL et al., 2002). Der eigentliche transgressive Hangenberg-Schwarzschiefer ist älter als diese Vereisungsphase, allerdings findet sich in einigen Profilen ein zweites Schwarzschiefer-Intervall direkt an der Devon/Karbon-Grenze. Dieses steht im Zusammenhang mit dem erneuten Meeresspiegelanstieg und einer Klimaerwärmung. Das Hangenberg-Event war trotz angemessener kurzer Zeitdauer (wenige 100 Ka) eindeutig vielphasig.

Um mögliche Ursachen dieser drastischen Faunenkrise zu klären, ist der D/C-Grenzbereich seit den 80er Jahren Thema zahlreicher biostratigraphischer Studien (u.a. PAPROTH & STREEL, 1984). Problematisch für die präzise zeitliche Erfassung der Eventschichten sind jedoch Sedimentationslücken sowie Veränderungen der Lithofazies (mächtige fossilarme Siliziklastika oder hochkondensierte karbonatische Abfolgen) sowie der Biofazies (fehlende Leitfossilien im unmittelbaren Grenzbereich).

Auch die Profile Grüne Schneid und Kronhofgraben in den zentralen Karnischen Alpen (Abb. 2) südlich von Köttschach-Mauthen wurden intensiv beprobt (SCHÖNLAUB et al., 1988, 1992, 1994). Die Karnischen Alpen bestehen aus überwiegend durchgehenden Abfolgen paläozoischer Gesteine (SCHÖNLAUB, 1979), die während der variszischen und alpidischen Gebirgsbildung deformiert wurden (u.a. SCHÖNLAUB, 1980). Neben hochauflösenden Untersuchungen zur Conodontenstratigrafie (u.a. SCHÖNLAUB et al., 1988) und der Ammonoideenfauna (KORN 1992) wurden geochemische Untersuchungen vorgenommen, die sich

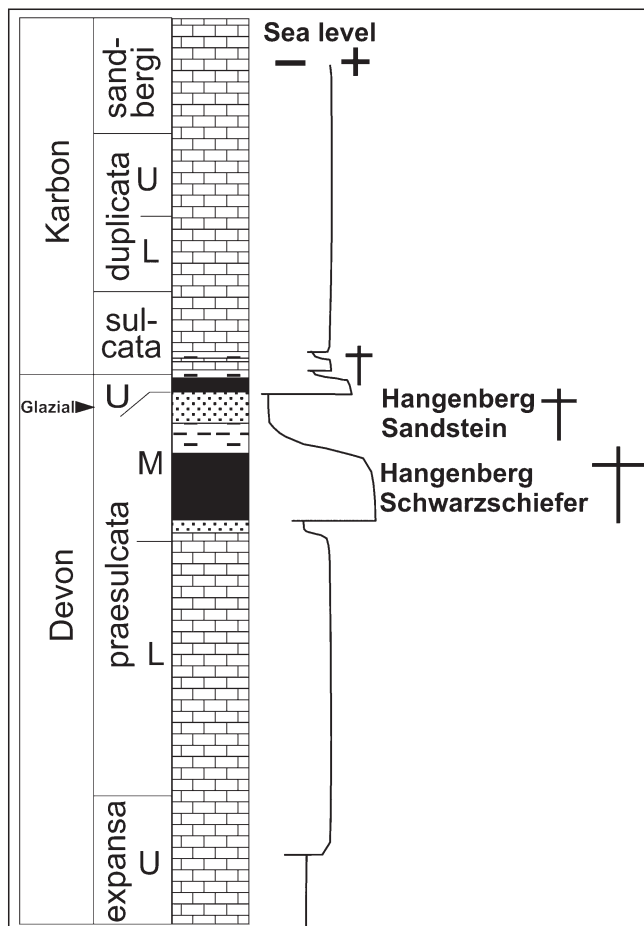


Abb. 1. Conodontenzonierung, Lithologie (BECKER, 1996) und Meeresspiegeländerungen (BLESS et al., 1993) im Rheinischen Schiefergebirge im Devon/Karbon-Grenzbereich

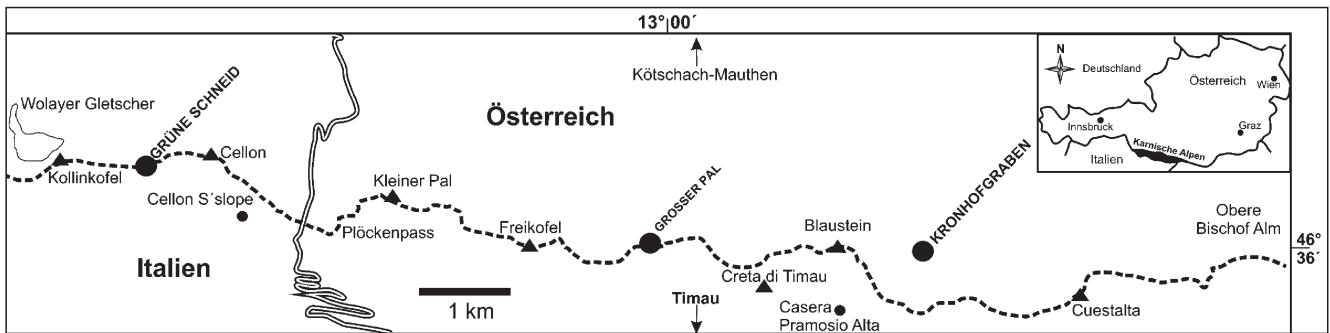


Abb. 2. Lage der untersuchten Profile und vereinfachte Karte der Karnischen Alpen. Teillausschnitt verändert nach PERRI & SPALLETTA (1998a), Österreich gesamt verändert nach SCHÖNLAUB & HISTON (2000).

auf Sauerstoff- und Kohlenstoff-Isotopen von Mikriten konzentrierten (SCHÖNLAUB et al., 1992).

Das Profil Grüne Schneid galt neben Profilen aus China (YU, 1988), dem Rheinischen Schiefergebirge (BECKER, 1996) sowie Südfrankreich (FLAJS & FEIST, 1988) als Kandidat für den GSSP. Mittels der Biostratigrafie konnte gezeigt werden, dass eine karbonatische, mehr oder weniger durchgehende Abfolge aus dem unmittelbaren D/C-Grenzbereich aufgeschlossen war. Anhand der Litho- und Biofazies wurde von SCHÖNLAUB et al. (1988, 92) erstmals belegt, dass das Hangenberg-Schwarzschiefer-Äquivalent im Profil Grüne Schneid in karbonatischer Fazies ausgebildet ist und aus diesem Niveau neben der Untersuchung der Conodontenfaunen auch erstmals hochauflösende geochemische Untersuchungen (KAISER, et al. 2006) gemacht werden konnten. Das Profil wurde aufgrund fehlender Siphonodellen im unmittelbaren Grenzbereich nicht als Stratotypus gewählt, da die Position der D/C-Grenze mit dem Erstauftreten von *Siphonodella sulcata* definiert ist.

## 2. Ergebnisse und Diskussion

### 2.1. Conodontenstratigrafie und Mikrofazies

Basierend auf den bereits in den 80er und 90er Jahren durchgeführten detaillierten lithologischen und biostratigrafischen Untersuchungen (u.a. SCHÖNLAUB et al., 1988, 1992) und einer Neubeprobung der aus pelagischen Cephalopodenkalksteinen aufgebauten Schichtenfolgen im Profil Grüne Schneid und Kronhofgraben gelang eine präzise Conodontenzonierung.

Bislang nicht untersuchte, z.T. leicht gestörte Schichtenfolgen aus dem basalen Teil des Profils Kronhofgraben wurden biostratigrafisch hochauflösend erfasst (Abb. 3). Bank-23 enthält eine verarmte Conodontenfauna, während stratigrafisch jüngere Bänke durch eine reichhaltige und diverse Fauna gekennzeichnet sind. Das Erstauftreten von *Palmatolepis gracilis expansa* in Bank 19 markiert die Untere *expansa*-Zone. Die Basis der Mittleren *expansa*-Zone wurde mit *Polygnathus znepolensis* in Bank 11 bestimmt, während das Leitfossil *Bispathodus aculeatus* in diesem Niveau fehlt. Die basale Obere *expansa*-Zone ist unterhalb des Erstauftretens der biostratigrafisch signifikanten Taxa *Pseudopolygnathus marburgensis trigonicus* and *Branmehla suprema*. Diese Taxa treten innerhalb dieser Biozone auf, während die Leitform *Bispathodus ultimis* erst in Bank 2c auftritt. Bank 1 ist die basale Untere *praesulcata*-Zone aufgrund des Erstauftretens von *Siphonodella praesulcata*. Aufgrund des Fehlens von *Palmatolepis gracilis goniclymeniae* kann die Mittlere *praesulcata*-Zone, die mit dem Aussterben von *Palmatolepis gracilis goniclymeniae* definiert ist, nicht ermittelt werden.

Das Äquivalent des Hangenberg-Schwarzschiefers (Bank 11) ist eine 25–59 cm mächtige, fossilere Schwarzschieferschicht. Typische Karbon-Faunen der *sul-*

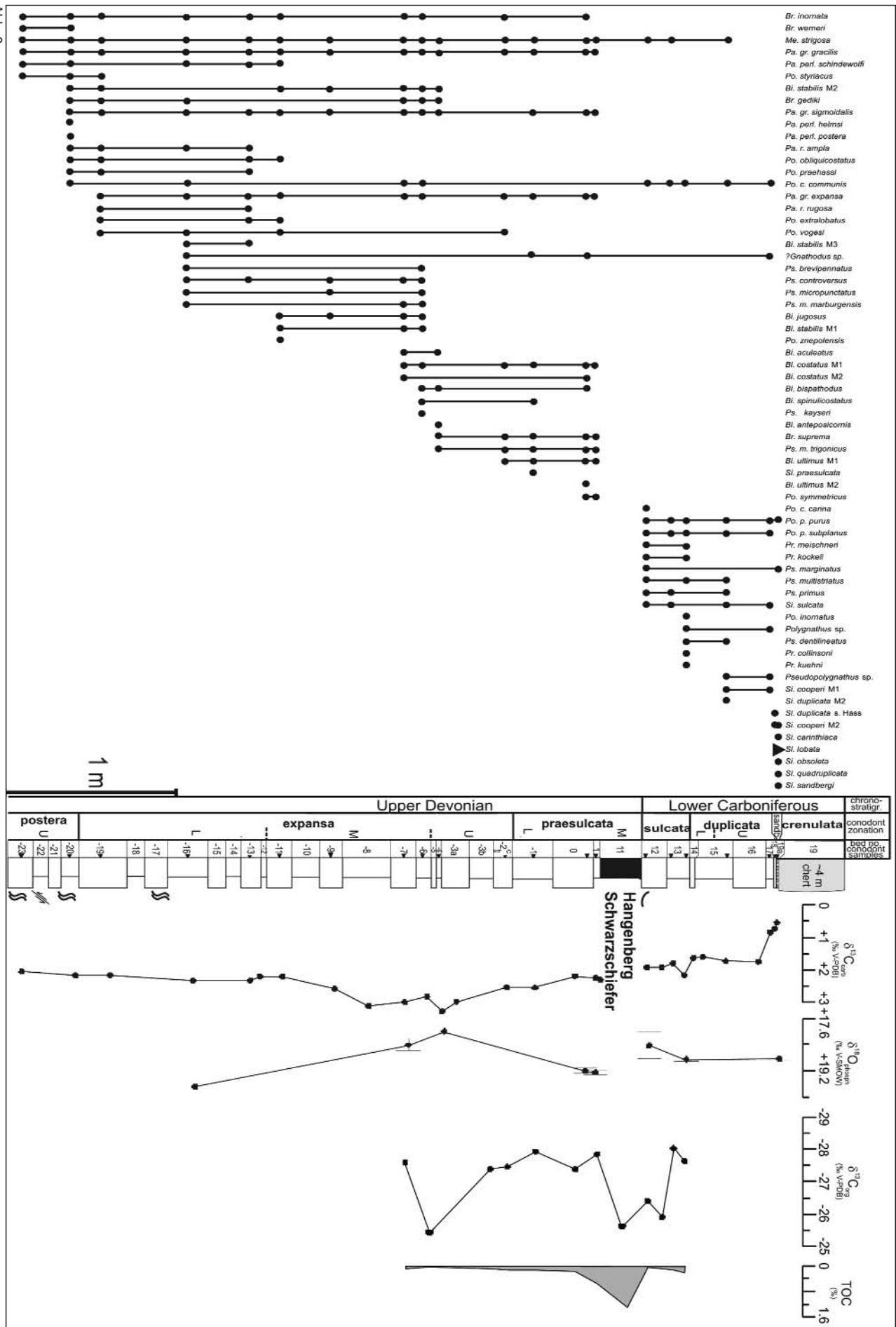
*cata* Zone mit *Siphonodella sulcata*, *Pseudopolygnathus primus* und *Polygnathus purus* erscheinen zusammen mit einer reichen Ostrakodenfauna in Bank 12. Die Conodontenbiofazies (Abb. 4) im Profil Kronhofgraben zeigt einen Wechsel von einer *Palmatolepis-Bispathodus*-(*Branmehla*-)Biofazies im Oberfamennium hin zu einer *Polygnathus*-Biofazies im basalen Karbon. Anders als im Profil Grüne Schneid (s.u.) treten die Untere *Protognathodus*-Fauna der Oberen *praesulcata*-Zone und die Obere *Protognathodus*-Fauna des basalen Karbon (s.u.) am Kronhofgraben nicht auf, ebenso nicht wie das Äquivalent des Rheinischen Hangenberg-Sandsteins.

*Si. duplicata* M1 erscheint nach SCHÖNLAUB et al. (1992) in Bank 14, und kennzeichnet die basale *duplicata*-Zone. Der Top von Bank 15 enthält den Morphotyp 1 von *Si. cooperi*, der die Obere *duplicata*-Zone definiert. Die *sandbergi*-Zone beginnt an der Basis von Bank 19a, in der *Si. sandbergi* zusammen mit *Si. quadruplicata* erscheint, einer biostratigrafisch signifikanten Art des oberen Teils der *sandbergi*-Zone (SANDBERG et al., 1978). In der höheren *duplicata*-Zone und in der *sandbergi*-Zone beginnen die Siphonodellen zu dominieren (Abb. 4). Bank 19 besteht aus einer mächtigen Chert-Schicht der *crenulata*-Zone, und ist zeitäquivalent zum Unteren Alaun-Schiefer. Diese Ablagerungen markieren das Einsetzen des „Lower Alum Shale Event“ (BECKER, 1993b), eines Massenaussterbeereignisses während eines globalen Transgressionsereignisses an der Basis des Mittleren Tournaisiums (BECKER & WEYER, 2004).

In Übereinstimmung mit SCHÖNLAUB et al. (1988) kann die Basis der Unteren *praesulcata*-Zone im Profil Grüne Schneid nur mittels der Ammonoideenfaunen (KORN, 1992) ermittelt werden, da *Si. praesulcata* in diesem Niveau fehlt. Die Mittlere *praesulcata*-Zone ist bestimmt worden mit dem Verschwinden von *Pa. gr. goniclymeniae* in Bank 7. Bank 6a ist offensichtlich Prä-Event-Niveau, da hier noch häufig *Palmatolepiden* and *Ps. m. trigonicus* auftreten sowie *Wocklumeria sphaeroides* und *Parawocklumeria paradoxa* (KORN, 1992). Die Mikrofazies von Bank 6a (Tafel 1, Fig. 1, 2) zeigt einen Wechsel von mud- bis wackestone an der Basis zu wackebis packstone (bioklastischer rudstone) am Top.

Nach SCHÖNLAUB et al. (1992) ist Bank 6b1 das Äquivalent zum rheinischen Hangenberg-Schwarzschiefer und korreliert mit dem Hauptaussterbeereignis in der Mittleren *praesulcata*-Zone. In diesem Niveau findet ein plötzlicher lithologischer und biofazialer Wechsel statt. Bank 6b1 ist ein mudstone mit Flaser-Gefüge, verursacht durch Lösungssäume (Tafel 1, Fig. 3). Zudem ist eine plötzliche Veränderung der Biofazies zu beobachten, von einer *palmatolepid-branmehliiden* Biofazies zu einer *polygnathid-protognathodiden* Biofazies (Abb. 4). Die verarmte Conodontenfauna und das Verschwinden der Ammonoideen und anderer Mikro- und Makrofaunen in Bank 6b1 spiegelt lebensfeindliche Umweltbedingungen während Anoxia und erhöhten Sedimentationsraten organischen Materials (KAISER et al., 2006) wider. Das vereinzelt Auftreten in Bank

Abb. 3.  
 Conodontenzonierung,  $\delta^{13}C_{carb}$ ,  $\delta^{13}C_{org}$ ,  $\delta^{18}O_{phosph}$ -Werte vom Profil Kronhofgraben, Dreieck nach SCHÖNLAUB et al. (1992)





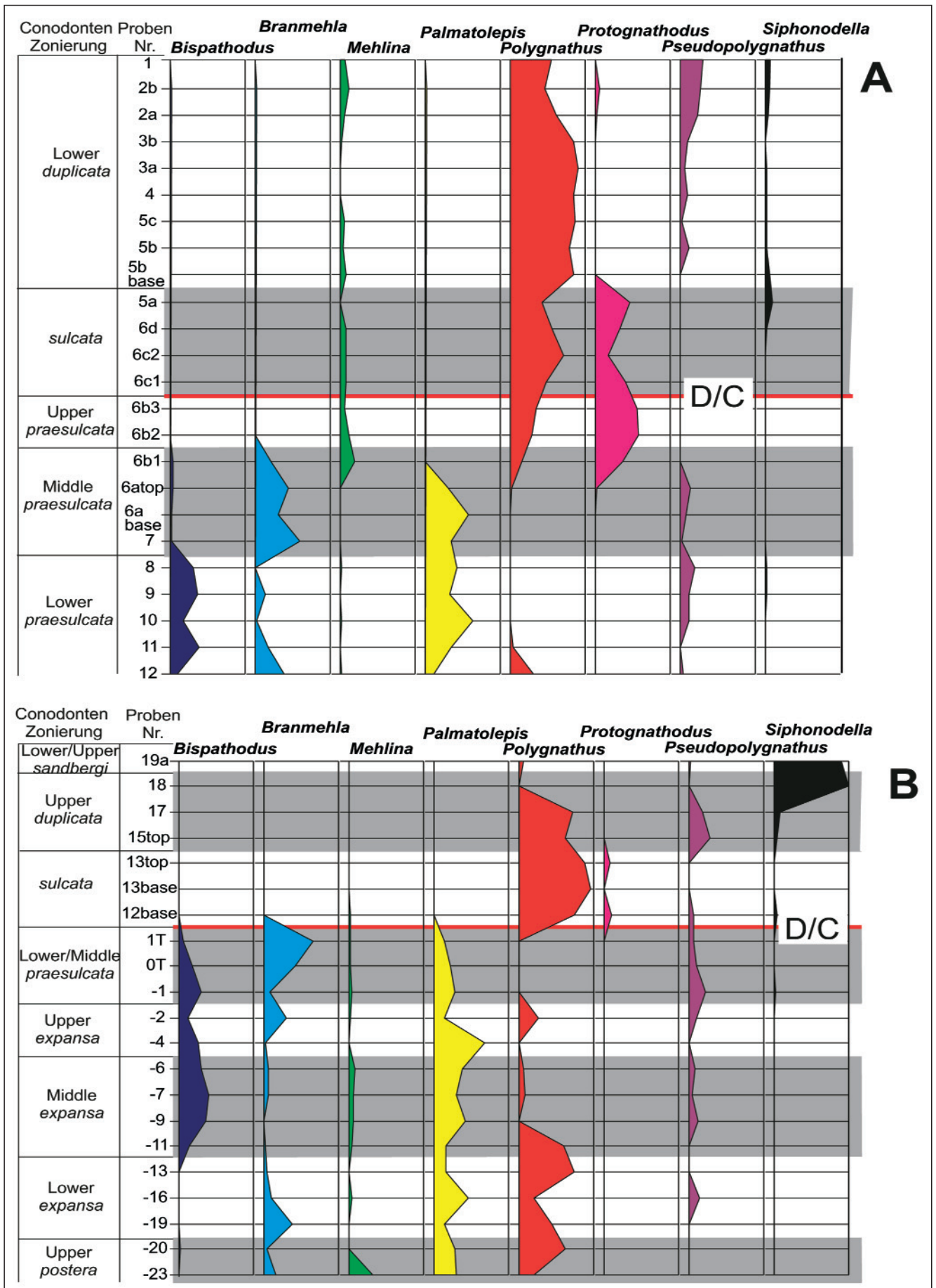
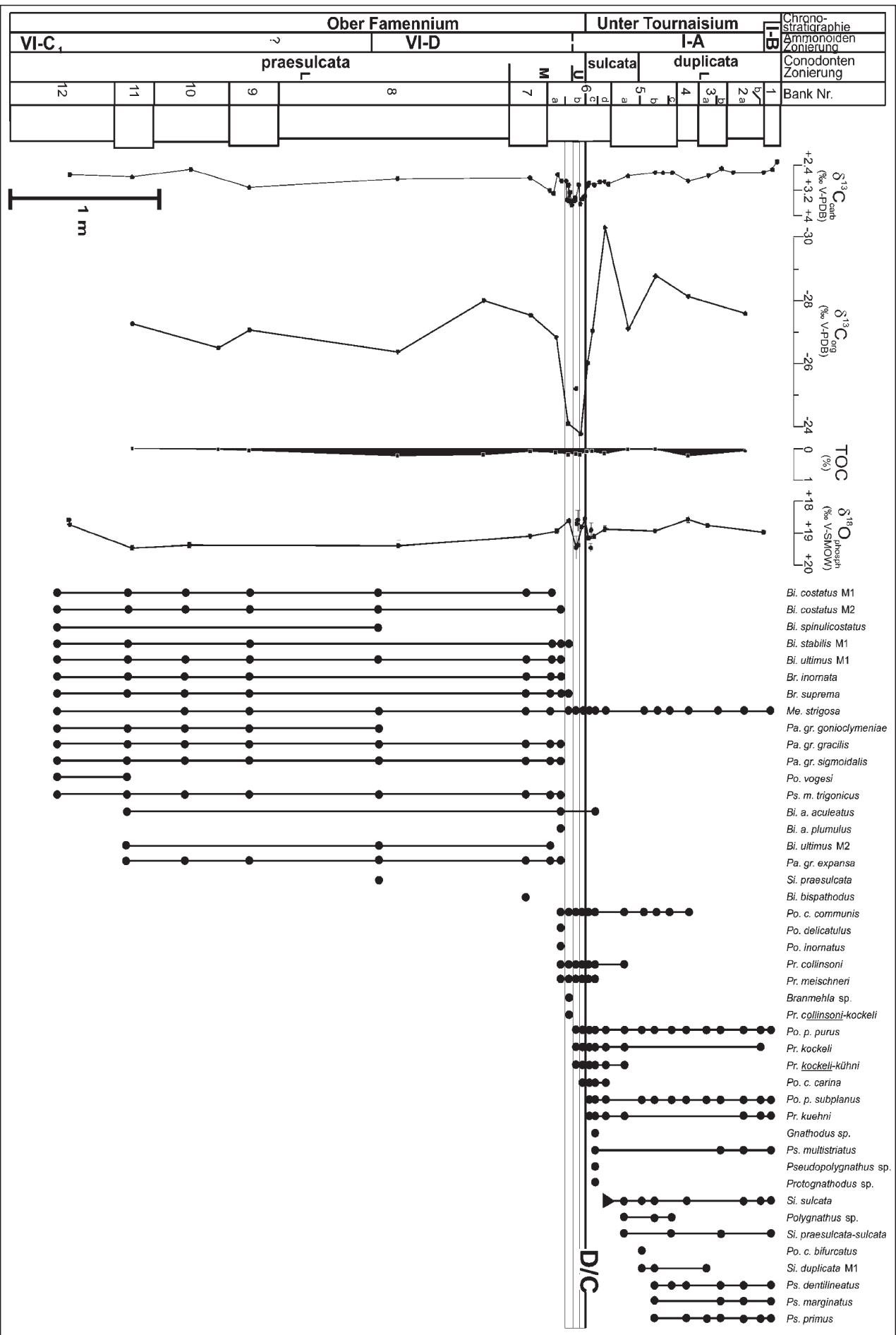


Abb.4. Conodontenbiofazies im Profil Grüne Schneid (A) und Kronhofgraben (B).

Abb. 5. Conodontenzonierung,  $\delta^{13}C_{carb}$ ,  $\delta^{13}C_{org}$ ,  $\delta^{18}O_{phosph}$  - Werte vom Profil Grüne Schneid, Ammonoidenzonierung nach Korn (1992), Dreieck nach SCHÖNLAUB et al. (1992).



6b1 von *Pa. gr. gracilis* und *Pa. gr. expansa*, die das initiale Aussterbereignis normalerweise nicht überleben (ZIEGLER & SANDBERG, 1984), kann mit den stark kondensierten Abfolgen erklärt werden. Bank 6b2/6b3 enthält eine reiche Untere *Protognathodus*-Fauna (ZIEGLER & SANDBERG, 1984) der Oberen *praesulcata*-Zone. Häufig tritt *Protognathodus kockeli* zusammen mit Übergangsformen von *Pr. kockeli* und *Pr. kuehni* auf (Tafel 2, Fig. 6). Bank 6b2 besteht aus einem bioturbaten mud- bis wackestone, auch Bank 6b3 ist ein mud- bis wackestone (Tafel 1, Fig. 4, 5). Der Wechsel von packstones in Bank 6a (Prä-Event) zu mud-/wackestones in Bank 6b1-3 infolge einer Transgression in der Mittlere/Oberen *praesulcata*-Zone kann mit den Sedimentations-

abläufen im Rheinischen Schiefergebirge gut korreliert werden (Abb. 1). Offensichtlich ist jedoch die Hauptregressionsphase des Hangenberg Event infolge starker Kondensation der Schichten nicht überliefert.

Im Profil Grüne Schneid wurde eine Revision der D/C-Grenze mittels Conodonten vorgenommen (Abb. 5, 6). Die D/C-Grenze ist in der Regel mit dem Erstauftreten von *Siphonodella sulcata* definiert. Da ihr weltweites Auftreten jedoch diachron ist, und im unmittelbaren Grenzbereich Siphonodellen häufig fehlen, erfolgt die Festlegung der Grenze meist mittels der *Protognathiden*-Fauna (u.a. ZIEGLER & SANDBERG, 1984). Im Profil Grüne Schneid ist mit dem Erscheinen der Oberen *Protognathodus*-Fauna des

basalen Karbon (VOGES, 1960) bzw. mit dem Erstauftreten von *Protognathodus kuehni* in Bank 6c1 (Tafel 2, Fig. 1) die D/C-Grenze um etwa 10 cm ins Liegende versetzt worden. Dies ist angesichts der hochkondensierten Abfolgen sowie der hochauflösenden geochemischen Untersuchungen von Bedeutung. In früheren Werken (SCHÖNLAUB et al., 1988, 1992, 1994) wurde die Grenze konventionell mit dem Erstauftreten von *Si. sulcata* in Bank 6d gezogen. Packstones von Bank 6c (Cephalopodenfloatstone) werden von wackestones in Bank 6d (Tafel 1, Figs. 6–10) überlagert. Die Untere *duplicata*-Zone konnte mittels der Leitform *Si. duplicata* M1 an der Basis von Bank 5b bestimmt werden.

## 2.2. Kohlenstoff- und Sauerstoffisotopie

Kohlenstoff-Isotopen-Werte wurden sowohl von Mikriten ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ ) wie auch der sedimentorganischen Substanz von Mikriten und Schwarzschiefern ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ ) gemessen. Die Isotopen-Zusammensetzung von organischem Material wird durch kinetische Effekte während der Photosynthese (LINI et al., 1992) beeinflusst. Dies führt zu einer Anreicherung von  $^{12}\text{C}$  im organischen Material. Die Anreicherung von  $^{13}\text{C}$  in Bikarbonaten erfolgt

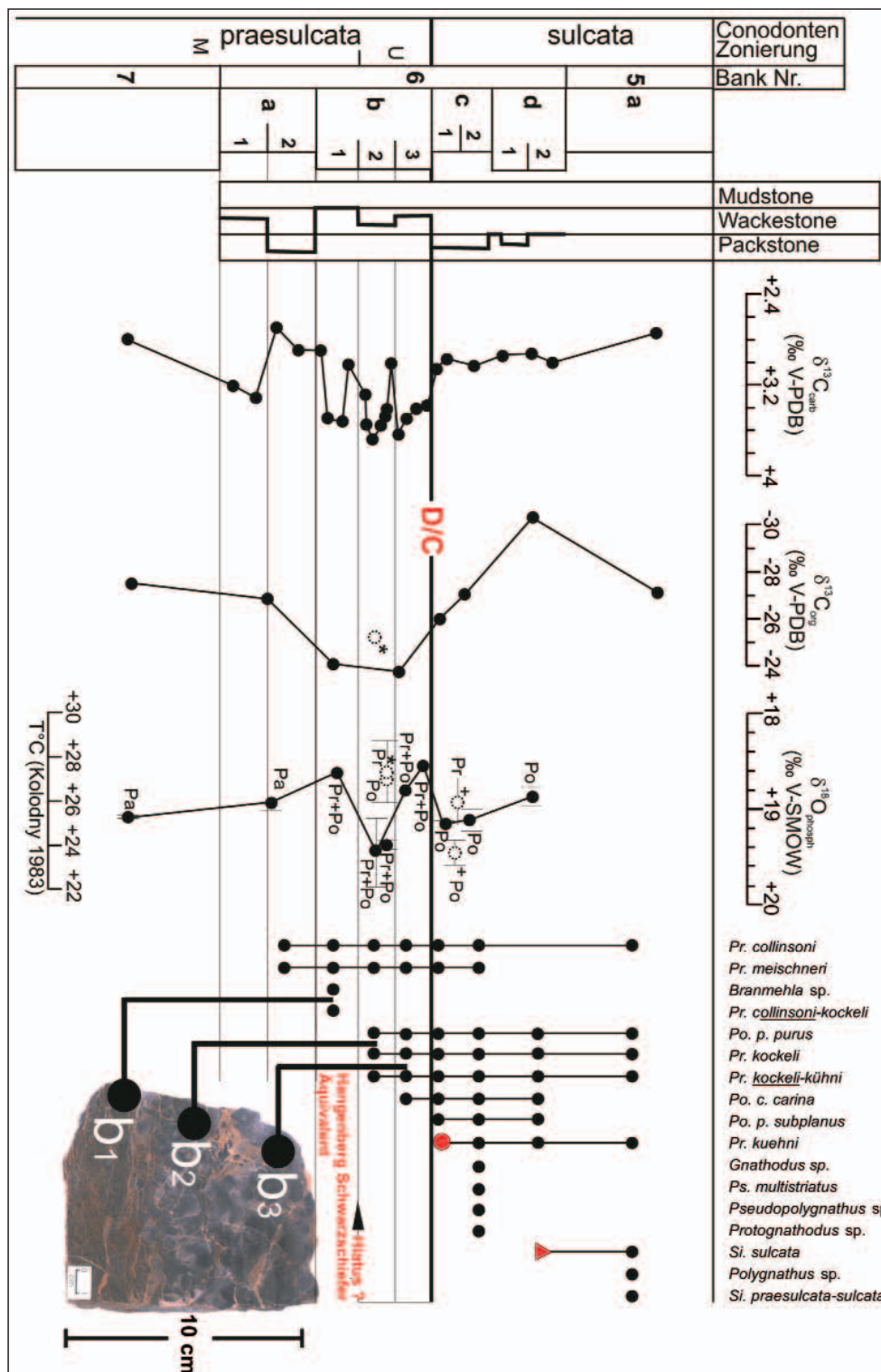


Abb. 6. Conodontenzonierung, Mikrofazies und Geochemie vom Profil Grüne Schneid. Dreieck nach SCHÖNLAUB et al. (1992). \* = Werte von Bank 6b1–6b3.

im Isotopen-Gleichgewicht im System Ozean (gelöstes  $\text{HCO}_3^-$ ) und Atmosphäre ( $\text{CO}_2$ ). Die Fraktionierung zwischen marin gelöstem  $\text{HCO}_3^-$  und  $\text{CaCO}_3$  ist relativ gering, mit  $\delta^{13}\text{C}$ -Werten von ca. 0‰ (V-PDB). Bei der organischen Kohlenstoffkomponente betragen die mittleren  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte ca. -25‰ (V-PDB; HOEFS, 1997).

Die  $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ -Probennahme wurde an  $\text{CaCO}_3$ -reichen Mikriten vorgenommen, die Proben wurden online mit einer Gas Bench II und einem ThermoFinnigan-Delta-S-Massenspektrometer gemessen. Für die Analysen von  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$  wurde das bei der offline-Präparation entstandene  $\text{CO}_2$ -Gas massenspektrometrisch analysiert. Der Gehalt des organischen Kohlenstoffs (Total organic carbon, TOC) wurde coulometrisch ermittelt.

Die  $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ -Werte (Abb. 3, 5) schwanken in beiden Profilen zwischen +0,5 und rund +4‰ (V-PDB), die  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Werte zwischen -24 und -30‰ (V-PDB). Umschichtungen im exogenen Kohlenstoffkreislauf konnten für den Zeitabschnitt des global verbreiteten Hangenberg-Schwarzschiefers erstmals in den Kohlenstoff-Isotopenverhältnissen der Plattformkarbonate und aus organischem Material im Profil Grüne Schneid nachgewiesen werden. Im Bereich der *praesulcata*-Zone bzw. im Event-Zeitraum wurden die Karbonate in cm-Abständen beprobt. Die Kohlenstoff-Isotopen Analysen der Mikrite ergaben in der *praesulcata*-Zone eine positive Exkursion der  $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ -Werte bis hin zu +4‰, die mit einer ausgeprägten positiven  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Exkursion in der sedimentorganischen Substanz von bis zu -24‰ korreliert. Diese Exkursion fällt zeitlich mit dem Hauptaussterbeereignis bzw. mit den global verbreiteten Schwarzschiefern des Hangenberg-Events zusammen (KAISER et al., 2006). Eine  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Exkursion mit bis zu -25‰ wurde erstmals auch in

Schwarzschieferhorizonten im Profil Kronhofgraben gemessen, und dokumentieren erhöhte Sedimentationsraten organischen Materials unter anoxischen Bedingungen während eines Meeresspiegelhochstandes (BECKER, 1993a,b; WAGNER, 2001).

Erhöhte  $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ - (+3,3‰) und  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Werte (-25‰) sind im Profil Kronhofgraben auch an der Grenze Middle/Obere *expansa*-Zone gemessen worden (KAISER, 2005), und korrelieren mit niedrigen  $\delta^{18}\text{O}_{\text{phosph}}$ -Werten bzw. erhöhten Meerwassertemperaturen. In diesem Zeitintervall setzte im Rheinischen Massiv nach überwiegend siliziklastischer Sedimentation die weitverbreitete Ablagerung von Karbonaten (Etroeungt-Kalkstein, Wocklumer Kalkstein) infolge einer Transgression („Strunian Transgression“) ein. Eine zunehmende Diversität unterschiedlicher Taxa sowie das Erstauftreten von *Retispora lepidophyta* (Leitfossil der LL-Miosporen-Zone) infolge eines Meeresspiegelanstiegs (STREEL et al., 2000) sind charakteristisch für dieses Zeitintervall. Die geochemischen Proxies im Profil Kronhofgraben spiegeln möglicherweise veränderte paläoozeanografische Veränderungen wider und lassen sich mit den veränderten Sedimentationsabläufen in proximalen Schelfgebieten (Rheinisches Schiefergebirge) korrelieren.

Zur Rekonstruktion von Paläomeerwassertemperaturen im Event-Zeitraum dienen die Sauerstoff-Isotopen von Conodonten-Apatit (KOLODNY & LUZ, 1991). Die Sauerstoff-Isotopenverhältnisse von Conodonten-Apatit haben sich als wichtiges Werkzeug für die Entschlüsselung paläoklimatischer Veränderungen im Paläozoikum erwiesen (WENZEL et al., 2000). Zur Erfassung von  $\delta^{18}\text{O}$ -Variationen im Paläozoikum wurde bisher vor allem auf Brachiopodenschalen zurückgegriffen, da diese aufgrund ihrer primären Zusammensetzung relativ unempfindlich gegenüber diagenetischen Überprägungen sind. Ein noch höheres Erhaltungspotential der primären Sauerstoff-Isotopen-signatur von Conodonten-Apatit ist aus chemisch-strukturellen Gründen anzunehmen, wie vorliegende Untersuchungen zeigen konnten (u.a. JOACHIMSKI & BUGGISCHE, 2002). Conodonten bestehen aus Ca-Apatit (Francolith, PIETZNER et al., 1968) mit einer dichten mikrokristallinen Struktur und starken P-O-Bindungen (VENNEMANN et al., 2002). Darüber hinaus konnte für Conodonten bisher weder ein merklicher Vitaleffekt noch eine deutliche Fazies-Abhängigkeit festgestellt werden (JOACHIMSKI & BUGGISCHE, 2002).

Die Conodontenaufbereitung erfolgte nasschemisch nach einer leicht abgeänderten Methode von O'NEIL et al. (1994). Ca. ~1 mg Conodonten-Francolith (~10 große Plattformconodonten) wird in Salpetersäure gelöst und die Phosphatgruppe wird als  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  ausgefällt (Abb. 7). Die  $\delta^{18}\text{O}_{\text{phosph}}$ -Werte werden ermittelt, indem das  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  durch eine Hochtemperatur-Reduktion im TC-EA zu CO umgewandelt wird, und die Sauerstoff-Isotopenverhältnisse anschließend im Massenspektrome-

ter bestimmt werden. Die Sauerstoff-Isotopenverhältnisse werden anschließend im Massenspektrome-

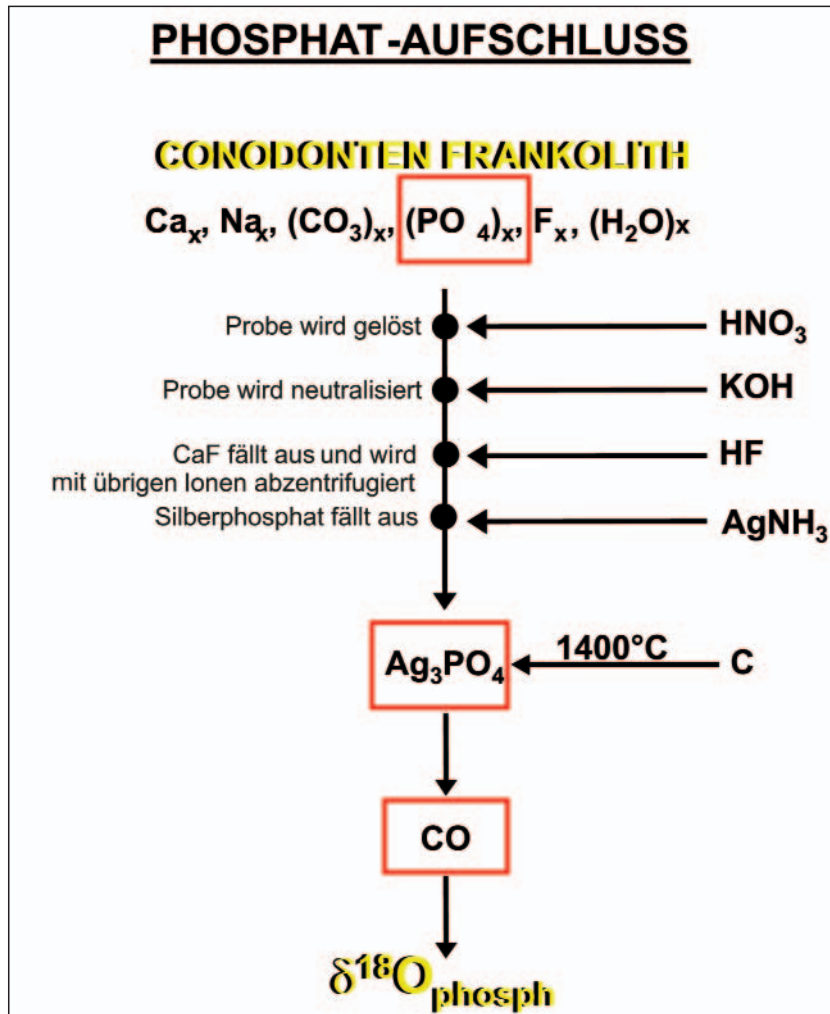


Abb. 7. Nasschemische Aufbereitungsmethode von Conodontenapatit nach O'NEIL et al. (1994).



ter gemessen werden. Paläotemperaturen sind nach KOLODNY et al. (1983) berechnet worden, bei einem angenommenen  $\delta^{18}\text{O}$  des oberdevonischen Meerwassers von  $-1\text{‰}$  (V-SMOW, eisfreie Erde; JOCHIMSKI et al., 2004).

Die Conodonten-Proben sind überwiegend monogenerisch aus den Gattungen *Palmatolepis*, *Protognathodus*, *Siphonodella* und *Polygnathus* zusammengesetzt. Die Proben aus dem unmittelbaren Event-Bereich im Profil Grüne Schneid sind dagegen aufgrund der geringen Anzahl an Conodonten aus verschiedenen Gattungen zusammengesetzt (Abb. 6).

Die Untersuchungen von  $\delta^{18}\text{O}$  an Conodonten-Apatit beider Profile belegen ähnliche, relativ hohe Meerwassertemperaturen zwischen  $+24$  und  $+28^\circ\text{C}$ . Im Profil Kronhofgraben steigen die Temperaturen sogar auf über  $32^\circ\text{C}$  an der Grenze Mittlere/Obere *expansa*-Zone an (s.o.).

Im Profil Grüne Schneid, in dem Paläotemperatur-Proxies erstmals auch aus den Äquivalenten des Hangenberg Schwarzschiefers gewonnen werden konnten, korrelieren hohe Temperaturen mit den  $\delta^{13}\text{C}$ -Exkursionen. Ein Anstieg der  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte bzw. eine Temperaturabnahme in der basalen Oberen *praesulcata*-Zone könnte mit der regressiven Phase des Event-Intervalls korrelieren. Die erneute Temperaturzunahme in der Oberen *praesulcata*-Zone ist zeitgleich mit der positiven Kohlenstoff-Isotopenexkursion und der Ablagerung eines zweiten Schwarzschieferhorizontes während einer transgressiven Phase im Rheinischen Schiefergebirge (Abb. 1).

### 3. Schlussfolgerung

Positive  $\delta^{13}\text{C}$ -Exkursionen in Mikriten im Profil Grüne Schneid und globale Umschichtungen im Kohlenstoffkreislauf wurden erstmals für das Hangenberg-Event erfasst. Erhöhte Sedimentationsraten organischer Substanz führten dabei zu einem verstärkten Entzug von  $^{12}\text{C}$  aus Ozean und Atmosphäre, so dass zeitgleich gebildete Karbonate durch positive  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte gekennzeichnet sind. Mit der Untersuchung der  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Werte in den Profilen Grüne Schneid und Kronhofgraben konnte zudem gezeigt werden, dass auch die Kohlenstoff-Isotopenverhältnisse der sedimentorganischen Substanz die Veränderungen im Kohlenstoffbudget von Ozean und Atmosphäre widerspiegeln. Das bis zur Zeit der Schwarzschiefer-Ablagerungen vorherrschende Treibhausklima wurde von einer plötzlich einsetzenden Eiszeit abgelöst, die vermutlich durch den Entzug des Treibhausgases  $\text{CO}_2$  aus der Atmosphäre infolge der global verbreiteten Schwarzschieferbildung hervorgerufen wurde.

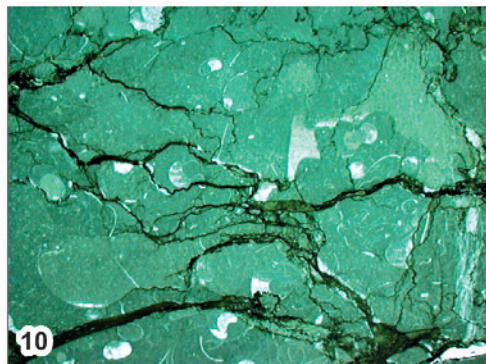
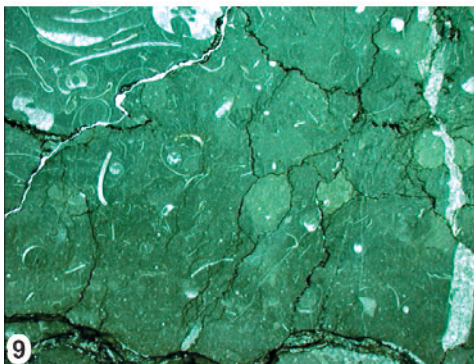
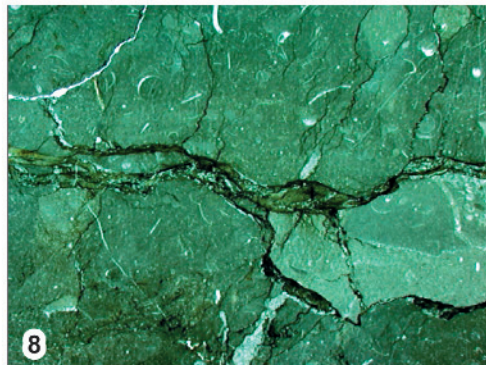
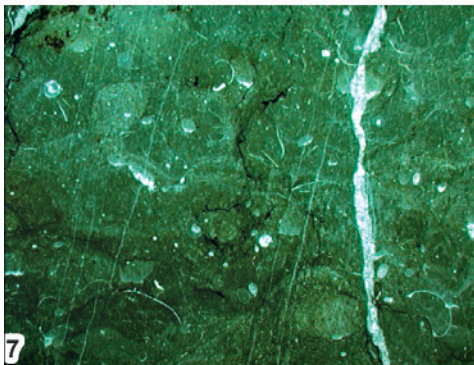
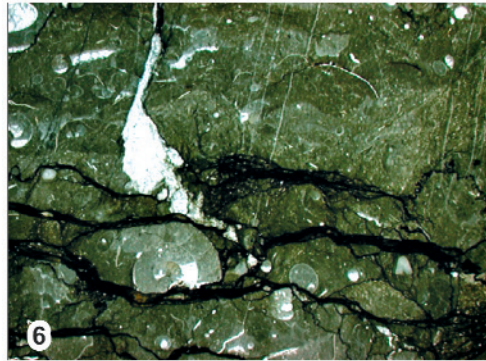
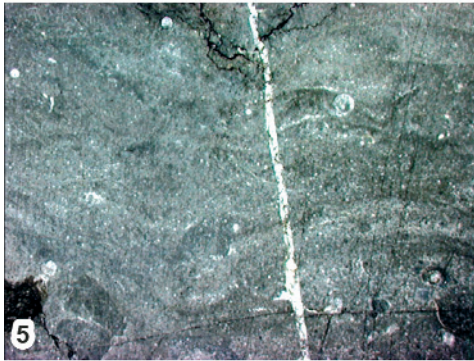
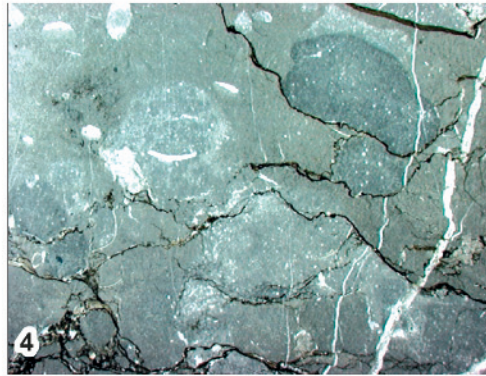
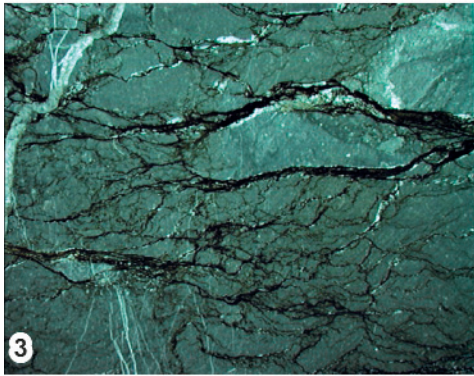
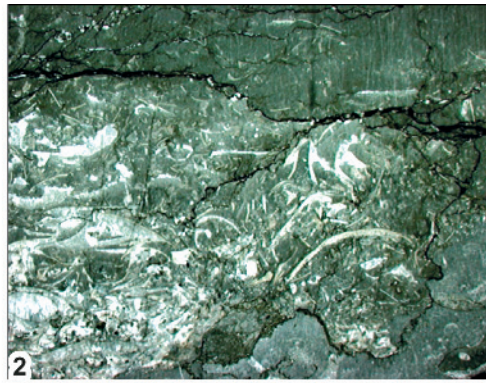
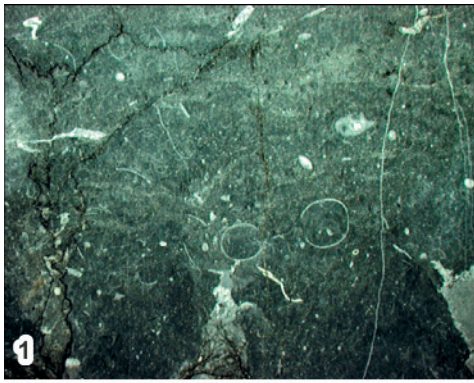
Damit ist das typische geochemische Muster zahlreicher anderer globaler Schwarzschieferereignisse nun erstmals auch für das Hangenberg-Event dokumentiert. Es konnte ein komplexes Muster von Umweltveränderungen rekonstruiert werden, das belegt, dass das Zusammenspiel von Warm- und Kaltzeiten, Meeresspiegelschwankungen und Veränderungen im globalen Kohlenstoffkreislauf zu einem der größten Aussterbeereignisse der Erdgeschichte führte.

---

## Tafel 1

- Fig. 1: Mud-/wackestone.  
Komponenten: Schalenfragmente (hauptsächlich Cephalopoden und Ostrakoden),  
Grüne Schneid; Probe: gs6abase; Bank 6abase; Bildlänge 27 mm,  
Mittlere *praesulcata*-Zone.
- Fig. 2: Bioklastischer rudstone (pack- to wackestone).  
Komponenten: Schalenfragmente (hauptsächlich Bivalven und Brachiopoden).  
Grüne Schneid; Probe: gs6atop; Bank 6atop; Bildlänge: 27 mm.  
Mittlere *praesulcata*-Zone.
- Fig. 3: Mudstone mit Lösungssäumen und vereinzelt Lithoklasten.  
Grüne Schneid; Probe: GS6b1; Bank 6b1; Bildlänge: 27 mm.  
Obere *praesulcata*-Zone (Hangenberg-Schwarzschiefer-Äquivalent).
- Fig. 4: Bioturbater mud- /wackestone mit Lösungssäumen.  
Komponenten: Schalenfragmente (hauptsächlich Ostrakoden, Bivalven).  
Grüne Schneid; Probe: gs6b2; Bed 6b2; Bildlänge: 27 mm.  
Obere *praesulcata*-Zone.
- Fig. 5: Mud-/wackestone.  
Komponenten: Schalenfragmente (hauptsächlich Cephalopoden, Ostrakoden, Bivalven).  
Grüne Schneid; Probe: gs6b3; Bank 6b3; Bildlänge: 27 mm.  
Obere *praesulcata*-Zone.
- Fig. 6: Cephalopoden floatstone mit Lösungssäumen.  
Komponenten: Schalenfragmente (hauptsächlich Cephalopoden, Ostrakoden, Bivalven, Trilobiten, Gastropoden).  
Grüne Schneid; Probe: Gs6C1; Bank 6c1; Bildlänge: 27 mm.  
*sulcata*-Zone
- Fig. 7: Cephalopoden floatstone (pack-/wackestone).  
Komponenten: Schalenfragmente (Cephalopoden, Ostrakoden, Trilobiten, Bivalven).  
Grüne Schneid; Probe: gs6c2; Bank 6c2; Bildlänge: 27 mm.  
*sulcata*-Zone
- Fig. 8: Wackestone mit Lösungssäumen.  
Komponenten: Schalenfragmente.  
Grüne Schneid; Probe: gs6c/d; Bank 6ctop/6dbase; Bildlänge: 27 mm.  
*sulcata*-Zone
- Fig. 9: Rudstone, wacke-/packstone.  
Komponenten: Schalenfragmente (hauptsächlich Cephalopoden, Ostrakoden, Trilobiten, Bivalven).  
Grüne Schneid; Probe: gs6d1; Bank 6dbase; Bildlänge: 27 mm.  
*sulcata*-Zone
- Fig. 10: Wackestone.  
Komponenten: Schalenfragmente (hauptsächlich Cephalopoden, Trilobiten, Bivalven).  
Grüne Schneid; Probe: gs6d2; Bank 6dtop; Bildlänge: 27 mm.  
*sulcata*-Zone.
-



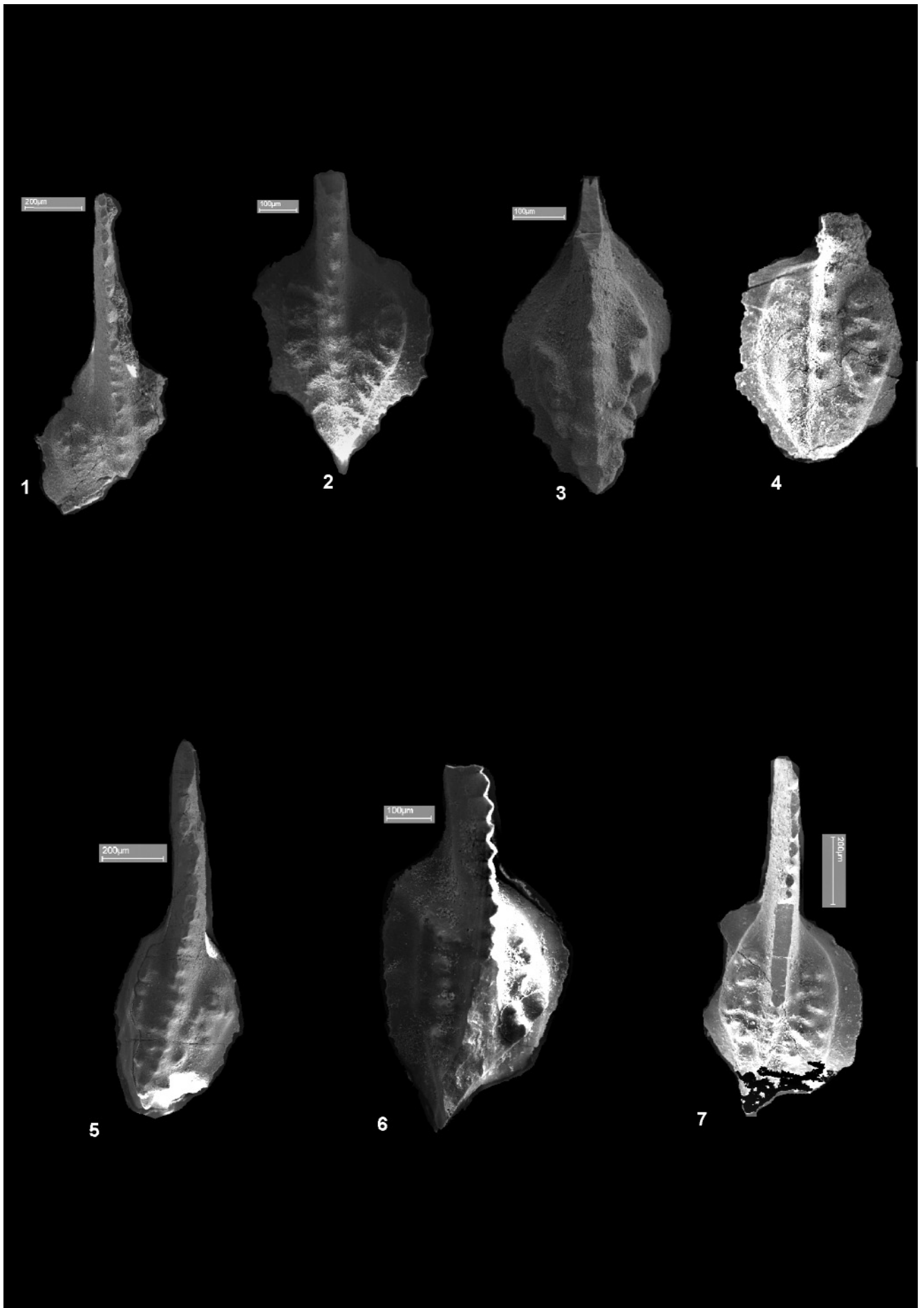


---

## Tafel 2

- Fig. 1: *Protognathodus* cf. *kuehni*.  
Grüne Schneid; Probe: 6c1; Bank 6c1.  
*sulcata*-Zone.
- Fig. 2: *Protognathodus kuehni*.  
Grüne Schneid; Probe: GS 6c2; Bank 6c2.  
*sulcata*-Zone.
- Fig. 3: *Protognathodus kockeli-kuehni*.  
Grüne Schneid; Probe: GS 6c1; Bank 6c1.  
*sulcata*-Zone.
- Fig. 4: *Protognathodus kuehni*.  
Grüne Schneid; Probe 1; Bank 1.  
Untere *duplicata*-Zone.
- Fig. 5: *Protognathodus kockeli-kuehni*.  
Grüne Schneid; Probe: GS 6c1; Bank 6c1.  
*sulcata*-Zone.
- Fig. 6: *Protognathodus kockeli-kuehni*.  
Grüne Schneid; Probe: GS 6B3; Bank 6b3.  
Obere *praesulcata*-Zone.
- Fig. 7: *Protognathodus kuehni*.  
Grüne Schneid; Probe 5a; Bank 5a.  
*sulcata*-Zone.
-





## Literatur

- BECKER, R.T. (1993a): Anoxia, eustatic changes, and Upper Devonian to Lowermost Carboniferous global ammonoid diversity. – The Systematics Association, Spec. Vol. **47**, 115–164.
- BECKER, R.T. (1993b): Analysis of ammonoid palaeobiogeography in relation to the global Hangenberg (terminal Devonian) and Lower Alum Shale (Middle Tournaisian) events. – Ann. Soc. géol. Belg., **115**(2), 459–473.
- BECKER, R.T. (1996): New faunal records and holostratigraphic correlation of the Hasselbachtal D/C-boundary auxiliary stratotype (Germany). – Ann. Soc. géol. Belg., **117**(1), 19–45.
- BLESS, J.M., BECKER, R.T., HIGGS, K., PAPROTH, E. & STREEL, M. (1993): Eustatic cycles around the Devonian-Carboniferous boundary and the sedimentary and fossil record in Sauerland (Federal Republic of Germany). – Ann. Soc. géol. Belge., **115**(2), 689–702.
- DINO, R. (2000): Palynostratigraphy of the Silurian and Devonian sequence of the Paraná Basin, Brazil. – In: RODRIGUES, M.A.C. & PEREIRA, E. (eds.): Ordovician – Devonian palynostratigraphy in western Gondwana: Update, Problems and Perspectives, 27–61.
- FLAJS, G. & FEIST, R. (1988): Index conodonts, trilobites and environment of the Devonian-Carboniferous boundary beds at La Serre (Montagne Noire, France). – In: FLAJS, G., FEIST, R. & ZIEGLER, W. (eds.): Devonian-Carboniferous boundary – Results of recent studies. – Cour. Forsch.-I. Senckenberg, **100**, 53–107.
- HOEFS, J. (1997): Stable isotope geochemistry. – Berlin (Springer).
- JOACHIMSKI, M.M. & BUGGISCHE, W. (2002): Conodont apatite  $\delta^{18}\text{O}$  signatures indicate climatic cooling as a trigger of the Late Devonian mass extinction. – Geology, **30**, 711–714.
- JOACHIMSKI, M.M., VAN GELDERN, R., BREISIG, S., DAY, J., & BUGGISCHE, W. (2004): Oxygen isotope evolution of biogenic calcite and apatite during the Middle and Late Devonian. – Int. J. Earth Sci., **93**, 542–553.
- KOLODNY, Y., LUZ, B. & NAVON, O. (1983): Oxygen isotope variations in phosphate of biogenic apatites, I. Fish bone apatite – Rechecking the rules of the game. – Earth and Planetary Science Letters, **64**, 398–404.
- KOLODNY, Y. & LUZ, B. (1991): Oxygen isotopes in phosphates of fossil fish: Devonian to recent. – In: TAYLOR, H.P., O'NEILL, J.R. & KAPLAN, I.R. (Eds.): Stable isotope geochemistry: A tribute to Samuel Epstein. – Geochem. Soc., Spec. Publ., **3**, 105–119.
- KAISER, S.I. (2005): Mass extinctions, climatic and -oceanographic changes at the Devonian-Carboniferous boundary. – Doktorarbeit, Fakultät für Geowissenschaften, Ruhr-Universität Bochum, <urn:nbn:de:hbz:294-14263>, 156 S.
- KAISER, S.I., STEUBER, T., BECKER, R.T. & JOACHIMSKI, M.M. (2006): Geochemical evidence for major environmental change at the Devonian-Carboniferous boundary in the Carnic Alps and Rhenish Massif. – Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, **240**(1–2), 146–160.
- KORN, D. (1992): Ammonoideen vom Devon/Karbon-Grenzprofil an der Grünen Schneid (Karnische Alpen, Österreich). – Jb. Geol. B.-A. **135**, 7–19.
- MARSHALL, J.E.A., ASTIN T.R., EVANS, F. & ALMOND, J. (2002): The palaeoclimatic significance of the Devonian-Carboniferous boundary. – Geology of the Devonian System. Proceedings of the International Symposium 2000, Syktyvkar, Komi-Republik, 23–25.
- O'NEIL, J.R., ROE, J.L., REINGARDT, E. & BLAKE, R.E. (1994): A rapid a precise method of oxygen isotope analysis of biogenic phosphate. – Isr. J. Earth Sci., **43**, 203–212.
- PAPROTH, E. & STREEL, M. (1984): The Devonian-Carboniferous boundary. – Cour. Forsch.-Inst. Senckenberg, **67**, 231–239.
- PERRI, M.C. & SPALLETTA, C. (1998a): Updating of the conodont biostratigraphy in the Carnic Alps (Italy). – Giornale di Geologia, ser. 3a, vol. 60, Spec. Issue, ECOS VII Southern Alps Field Trip Guidebook, 116–119.
- PIETZNER, H., VAHL, J., WERNER, H. & ZIEGLER, W. (1968): Zur chemischen Zusammensetzung und Mikromorphologie der Conodonten. – Palaeontographica Abh. A, **128**, 115–152.
- SANDBERG, C.A., ZIEGLER, W., LEUTERITZ, K. & BRILL, S.M. (1978): Phylogeny, speciation, and zonation of Siphonodella (Conodonts, Upper Devonian and Lower Carboniferous). – Newsl. Stratigr., **7**(2), 102–120.
- STREEL, M. (2000): Global Famennian climates based on palynomorph quantitative analysis. – In: RODRIGUES, M.A.C. & PEREIRA, E. (eds.): Ordovician – Devonian palynostratigraphy in western Gondwana: Update, Problems and Perspectives, 77–103.
- STREEL, M., CAPUTO, M.V., LOBOZIAK, S. & MELO, J.H.G. (2000): Late Frasnian-Famennian climates based on palynomorph analyses and the question of the Late Devonian glaciations. – Earth Sci. Reviews, **52**, 121–173.
- SEPKOSKI, J.J. Jr. (1996): Patterns of Phanerozoic extinction: a perspective from global data bases. – In: WALLISER, O.H. (ed.): Global events and event stratigraphy in the Phanerozoic, 35–51, Berlin (Springer).
- SCHÖNLAUB, H.P. (1979): Das Paläozoikum in Österreich. – Abh. Geol. B.-A., **33**, 124 p.
- SCHÖNLAUB, H.P. (1980): Carnic Alps. Field trip A. – Abh. Geol. B.-A., **35**: 5-57.
- SCHÖNLAUB, H.P., FEIST, R. & KORN, D. (1988): The Devonian-Carboniferous boundary at the section „Grüne Schneid“ (Carnic Alps, Austria): A preliminary report. – Cour. Forsch.-Inst. Senckenberg, **100**, 149–167.
- SCHÖNLAUB, H.P., ATTREP, M., BOECKELMANN, K., DREESEN, R., FEIST, R., FENNINGER, A., HAHN, G., KLEIN, P., KORN, D., KRATZ, R., MAGARITZ, M., ORTH C.J. & SCHRAMM, J.-M. (1992): The Devonian-Carboniferous boundary in the Carnic Alps (Austria) – A multidisciplinary approach. – Jb. Geol. B.-A., **135**(1), 57–98.
- SCHÖNLAUB, H., KREUTZER, L., JOACHIMSKI, M.M. & BUGGISCHE, W. (1994): Paleozoic boundary sections of the Carnic Alps (southern Austria). – In: JOACHIMSKI, M.M. (ed.): Sedimentology and geochemistry of boundary sections from the Northern Calcareous (K/T) and Carnic Alps (O/S, S/D, F/F, D/C, P/T), Austria – a field guide. – Erlanger Geologische Abhandlungen, **122**, 77–103.
- SCHÖNLAUB, H.P. & HISTON, K. (2000): The Palaeozoic evolution of the Southern Alps. – In: NEUBAUER, F. & HÖCK, V.: Aspects of Geology in Austria. – Mitt. Österr. Geol. Ges., **92**, 15–34.
- TRAPP, E., KAUFMANN, B., MEZGER, K., KORN, D. & WEYER, D. (2004): Numerical calibration of the Devonian-Carboniferous boundary: Two new U-Pb ID-TIMS single-zircon ages from Hasselbachtal (Sauerland, Germany). – Geology, **32**, 857–860.
- VENNEMANN, T.W., FRICKE, H.C., BLAKE, R.E., O'NEILL, J.R. & COLMAN, A. (2002): Oxygen isotope analysis of phosphates: a comparison of techniques for analysis of  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ . – Chem. Geology, **185**, 321–336.
- VOGES, A. (1960): Die Bedeutung der Conodonten für die Stratigraphie des Unterkarbons I und II (*Gattendorfia*- und *Pericyclus*-Stufe) im Sauerland. – Fortschr. Geol. Rheinl. u. Westf., **3**(1), 197–228.
- WAGNER, P. (2001): Palynology at the Devonian/Carboniferous boundary: Discussion of the sedimentological environment at sampled sections in Portugal, Ireland, U.S.A., and Canada. – Zentralbl. Geol. Paläont., Teil 1, 2000, 185–197.
- WENZEL, B., LECUYER, C. & JOACHIMSKI, M.M. (2000): Comparing oxygen isotope records of Silurian calcite and phosphate –  $\delta^{18}\text{O}$  composition of brachiopods and conodonts. – Geochim. et Cosmochim. Acta, **64**, 1859–1872.
- YU, C. (1988): Devonian-Carboniferous boundary in Nanbiancun, Guilin, China. Aspects and records. – Beijing (Science Press).
- ZIEGLER, W. & SANDBERG, C.A. (1984): Palaeontological-based revision of upper part of standard Late Devonian conodont zonation. – Geol. Soc. Amer., Spec. Pap., **196**, 179–194.