

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI
BOLOGNA

SCUOLA DI SCIENZE
Corso di Laurea Magistrale in Matematica

**Identificazione di un metodo statistico
per la descrizione della popolazione di
residui dello sparo da inneschi
innovativi**

Tesi di Laurea in Analisi dei dati

Relatore:
Chiar.mo Prof.
Fausto Desalvo

Presentata da:
Noemi Sponticcia

Correlatore:
Dott. Matteo Donghi

Sessione terza
Anno Accademico
2012/2013

Introduzione al problema forense

Il sopralluogo di una scena del crimine è spesso il primo fondamentale atto di indagine di molti fatti delittuosi. In particolare, l'interesse è rivolto a fatti in cui sono avvenute esplosioni di arma da fuoco. I gas che si sprigionano al momento dello sparo, andando a formare i cosiddetti **residui dello sparo** (GSR, *GunShot residue*), costituiscono l'oggetto del nostro studio. Essi si depositano sugli oggetti e sulle persone presenti al momento dello sparo: ci siamo soffermati sull'analisi delle particelle residue dello sparo che si rinvenengono sulle mani dello sparatore e su quelle all'interno del bossolo, che è possibile recuperare dopo lo sparo.

Esaminare la dinamica dell'evento attraverso l'analisi e lo studio dei residui, comporta un inevitabile confronto tra la qualità e la quantità di particelle che si recuperano dalle fonti note della scena del crimine, nel nostro caso all'interno del bossolo, con quelle reperite sulla mano del sospetto sparatore (o eventualmente sugli indumenti). Tale confronto permette di apportare maggiori informazioni nello stabilire un'eventuale compatibilità tra le particelle provenienti dal bossolo e quelle provenienti dalla mano del sospetto sparatore. Compatibilità non scontata, anche nei casi più banali: infatti, l'insieme di particelle rinvenute sullo sparatore spesso differisce, per composizione chimica, dall'insieme di particelle delle fonti note della scena del crimine (pur avendo la certezza che il sospettato sia l'effettivo sparatore), diversamente da quanto ci aspetteremmo.

Nelle indagini odierne questa comparazione viene effettuata scegliendo il mi-

glier rappresentante, ovvero la particella più completa da un punto di vista chimico (che ha quindi memoria di tutti i componenti costituenti l'innescò), o i migliori rappresentanti, tra le particelle rinvenute rispettivamente sulle mani dello sparatore e nel bossolo. Viene pertanto fatto un confronto particella - particella, senza che ci si soffermi sulla struttura spettrale delle particelle e sulle sue differenti composizioni, trascurando cioè quelle caratteristiche che danno ricchezza al contenuto informativo. Considerando l'esiguo numero di particelle che generalmente si recuperano dallo sparatore (dell'ordine di 4, 5 particelle), si rende assolutamente necessario avere maggiori informazioni su queste.

Ciò che troviamo sullo sparatore e nel bossolo sono in realtà popolazioni di particelle: risulta riduttivo quindi fare confronti solo sui migliori rappresentanti, su singole particelle. L'idea è quindi quella di riuscire ad allargare tale confronto per renderlo più veritiero. Ecco perché in questa tesi vi convincerò che abbiamo bisogno di parlare di **popolazioni** e di **confrontare popolazioni**, questione già sollevata da diversi ricercatori [1], [2]. La comparazione vorremmo infatti fosse fatta tra popolazioni di particelle provenienti dalle fonti note della scena del crimine e dal bossolo, e non tra singoli rappresentanti. Questo agevolerebbe anche l'analisi di nuovi inneschi che hanno sempre più composizioni chimiche simili a quelle ambientali.

La strada che ho intrapreso in questa ricerca può di fatto essere un possibile inizio di soluzione del problema di cui sopra. Essa prevede, come primo passo, la descrizione della popolazione di particelle residue dello sparo all'interno di un singolo bossolo. Successivamente si passerà alla descrizione della popolazione di particelle per diverse famiglie di inneschi e quindi analizzeremo il confronto tra esse, ci chiederemo cioè quanto si assomigliano tra loro. Infine, studieremo la comparazione della popolazione di particelle rinvenute sullo sparatore con la sua famiglia di bossoli.

Attraverso il primo capitolo, iniziamo a conoscere a fondo quelli che sono i protagonisti della ricerca, ovvero i residui dello sparo. Di seguito poi, ho inserito brevi generalità sul munizionamento, in particolare sui bossoli, anch'essi basilari elementi dello studio effettuato. Descriverò poi i materiali

utilizzati per la ricerca e i metodi seguiti nel secondo capitolo; infine, nei capitoli successivi, illustrerò e descriverò i risultati ottenuti apportando nelle conclusioni, che trovano spazio nell'ultimo capitolo, le prospettive future per il prosieguo dello studio.

Indice

Introduzione al problema forense	1
1 I residui dello sparo e il munizionamento	7
1.1 I residui dello sparo	7
1.1.1 Il processo di formazione dei residui	8
1.1.2 La composizione e la morfologia dei residui	9
1.1.3 La classificazione generale dei residui	10
1.2 Il munizionamento	11
2 Materiali utilizzati e metodi seguiti	13
2.1 Generazione dei dati	13
2.2 Utilizzo degli stub e modalità di effettuazione del prelievo . . .	14
2.3 Microscopio elettronico a scansione	15
2.3.1 Interazioni tra fascio elettronico e campione	15
2.3.2 Emissione di elettroni retrodiffusi	16
2.3.3 Emissione di elettroni secondari	16
2.3.4 Raggi X	17
2.3.5 Il processo di metallizzazione	18
2.4 Strumentazione del SEM	19
2.4.1 Il cannone elettronico (catodo)	19
2.4.2 La colonna e le lenti magnetiche	20
2.4.3 Il supporto del campione	20
2.4.4 I detectors e le immagini prodotte	21
2.5 Formazione dello spettro	22
2.6 La ricerca dei residui tramite SEM	24

3	Risultati ottenuti: bossoli	26
3.1	Modalità di classificazione delle particelle: la popolazione del singolo bossolo	26
3.2	Le popolazioni delle famiglie di inneschi	31
3.2.1	Innesco Zetapì-TiSm	31
3.2.2	Innesco Zetapì-TiCe	33
3.2.3	Innesco Zetapì	34
3.2.4	Descrizione delle classi comuni ai tre inneschi	34
3.3	Confronto tra popolazioni di inneschi	35
3.3.1	Analisi della varianza	36
3.3.2	Test di Bonferroni	38
3.3.3	Analisi Discriminante	39
3.4	Confronto grafico tra popolazioni di inneschi	42
3.4.1	Confronto tra Zetapì-TiSm, Zetapì-TiCe, Zetapì	43
3.4.2	Confronto tra Zetapì-TiSm e Zp-TiCe	45
4	Riclassificazione dei dati ottenuti	49
4.1	Le popolazioni delle famiglie di bossoli	50
4.1.1	Primo innesco riclassificato	50
4.1.2	Secondo innesco riclassificato	52
4.1.3	Descrizione delle classi comuni ai tre inneschi riclassificati	53
4.2	Confronto tra popolazioni di inneschi	53
4.2.1	Analisi della Varianza	53
4.2.2	Test di Bonferroni	54
4.2.3	Analisi Discriminante	55
4.3	Confronto grafico tra popolazioni di inneschi riclassificati	57
4.3.1	Confronto tra i tre inneschi riclassificati	58
4.3.2	Confronto tra RC Zp-TiSm e Zp	61
4.3.3	Confronto tra RC Zp-TiCe e Zp	63
4.3.4	Confronto tra RC Zp-TiSm e RC Zp-TiCe	65
5	Risultati ottenuti: sparatori	68
5.1	Le popolazioni delle famiglie di sparatori	68
5.1.1	Sparatori innesco Zetapì-TiSm	68

5.1.2	Sparatori innesco Zetapì-TiCe	70
5.1.3	Sparatori innesco Zetapì	71
5.1.4	Descrizione delle classi comuni alle tre famiglie	72
5.2	Confronto tra popolazioni di sparatori	72
5.2.1	Analisi della Varianza	73
5.2.2	Test di Bonferroni	73
5.2.3	Analisi Discriminante	74
6	Risultati ottenuti: confronto tra bossoli e sparatori	77
6.1	Coefficiente di correlazione di Pearson	77
6.2	Confronto tra sparatori e famiglie di inneschi	79
6.2.1	Confronto tra sparatori e innesco Zp-TiSm	80
6.2.2	Confronto tra sparatori RC e innesco RC Zp-Ti Sm	83
6.2.3	Confronti tra sparatori RC e innesco RC Zp-TiCe	85
6.2.4	Confronto tra sparatori RC e innesco Zetapì	87
7	Conclusioni	91
	Bibliografia	93

Capitolo 1

I residui dello sparo e il munizionamento

1.1 I residui dello sparo

L'effetto macroscopico dell'esplosione di un colpo di arma da fuoco è l'espulsione del proiettile dalla cartuccia. È in questo istante che si ha la formazione dei residui dello sparo (GSR *GunShot Residues*): si tratta di una nube di particolato derivante dalla miscela d'innesco, contenuta nella capsula della cartuccia, e in parte proveniente dal proiettile, dal bossolo e dalla canna dell'arma.

I gas che si sprigionano al momento dello sparo si depositano immediatamente sulle zone circostanti all'arma: sparatore, arma impugnata, persone o cose che si trovano nelle immediate adiacenze. In via derivata, i residui dello sparo possono depositarsi su persone o cose che vengano in contatto successivamente con le superfici sopra indicate. La distribuzione geometrica delle particelle è funzione della tipologia di arma utilizzata, della dinamica dello sparo, delle condizioni ambientali, del tempo di permanenza delle persone od oggetti presenti sul luogo dell'esplosione. Risulta quindi ben complesso conoscere dettagliatamente le modalità di avvenimento dello sparo possedendo solamente informazioni circa la distribuzione, per posizione e numero, delle particelle GSR raccolte sullo stub.

È bene quindi specificare che conoscere l'origine e la formazione dei GSR è

essenziale per determinare la differenza fra questi e particelle di origine diversa. Il fine ultimo non è quello di determinare con certezza lo sparatore, quanto identificare se un soggetto o un oggetto si trovasse ragionevolmente vicino al punto di fuoco.

1.1.1 Il processo di formazione dei residui

Il processo di formazione dei residui dello sparo si basa sulla rapida variazione di temperatura e pressione all'interno dell'arma da fuoco, all'istante dello sparo.

All'interno della cartuccia vi sono condizioni di temperatura e pressione ambientali, 25 °C e 1 atm per definizione; l'energia meccanica che si imprime sul grilletto di un'arma nel momento dello sparo, viene trasmessa al percussore, che la scarica sul fondello della cartuccia, e quindi si trasforma in energia termochimica provocando la detonazione della miscela d'innesco. In questa fase (fase 1 nell'immagine 1.1, [3]), la temperatura raggiunge 1500 - 2000 °C, la pressione 95,256 atm e cominciano a formarsi le prime particelle dello sparo.

La detonazione provoca la successiva deflagrazione della carica di lancio e il progressivo aumento di temperatura e pressione, 3000 °C e 272,160 atm (fase 2 nel grafico in figura). Anche in questa fase si formano particelle dello sparo morfologicamente diverse dalle precedenti.

Infine, con l'espulsione del proiettile dalla canna, la temperatura e la pressione ritornano rapidamente a quelle iniziali (indicata come fase 3 nel grafico): il particolato che si è formato si solidifica e va a depositarsi nelle immediate vicinanze dell'arma.

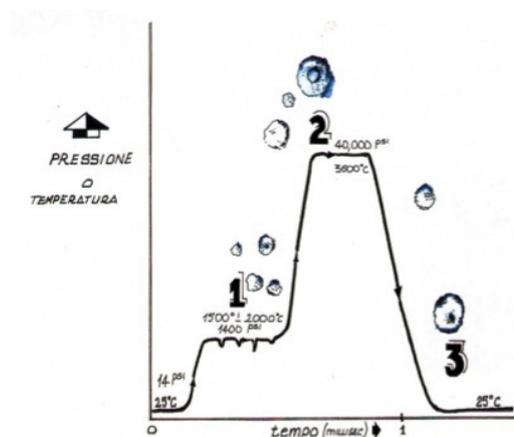


Figura 1.1: Schematizzazione del processo di formazione dei GSR

1.1.2 La composizione e la morfologia dei residui

I residui derivanti dall'esplosione di cartucce attualmente in commercio possono essere di natura *organica* e *inorganica*.

I composti inorganici provengono dalla rapida sublimazione delle sostanze che costituiscono la miscela di innesco, seguita dalla condensazione degli elementi chimici. Si tratta di sali sensibili alla percussione, come stufinato di Piombo (Pb), nitrato di Bario (Ba), solfuro di Antimonio (Sb), ma anche di elementi come Ferro (Fe), Rame (Cu), Zinco (Zn) e Stagno (Sn).

I composti organici sono presenti sia nell'innesco che nella carica di lancio: nitrati, nitriti, clorati e solfuri. Questi composti, una volta usciti dall'arma, si solidificano sotto forma di particelle di differenti forme e dimensioni, da meno di $0,1\mu m$ a oltre $100\mu m$.

Le temperature raggiunte al momento dell'esplosione dell'innesco, fino a $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$, sono sufficienti a sublimare i componenti della miscela innescante: infatti la temperatura di vaporizzazione del piombo è di $1740\text{ }^{\circ}\text{C}$, del bario di $1638\text{ }^{\circ}\text{C}$, dell'antimonio di $1380\text{ }^{\circ}\text{C}$. La successiva espulsione del proiettile comporta un rapido abbassamento dei valori di temperatura e pressione sino a raggiungere valori ambientali. Le temperature di solidificazione dei tre elementi, rispettivamente $327\text{ }^{\circ}\text{C}$ per piombo, $725\text{ }^{\circ}\text{C}$ per Bario e $630\text{ }^{\circ}\text{C}$ per Antimonio permettono a Bario e Antimonio di solidificarsi per primi, costi-

tuendo il nucleo del granulo del residuo.

Le particelle prelevate possono avere diversi tipi di morfologie. Nella maggioranza dei casi esse sono sferoidi regolari ovvero particelle di forma uniformemente sferica con un raggio variabile da 0.5 a $10\mu m$. Queste particelle, generalmente, si disperdono per prime dalle superfici di interesse e quindi potranno essere ritrovate solo se il prelievo viene effettuato pochi istanti dopo lo sparo. I prelievi che si effettuano dopo un paio d'ore lo sparo porteranno alla luce particelle irregolari, con dimensioni tra 1 e $100\mu m$ formate dalla fusione tra particelle sferoidali di diverse dimensioni. Proprio per questa loro morfologia, esse si staccano dalle superfici più lentamente di quelle sferiche. La morfologia delle particelle residue risulta essere un carattere di identificazione secondario dei GSR rispetto alla composizione elementare.

1.1.3 La classificazione generale dei residui

Grazie a studi e ricerche consolidati ed accettati dalla Comunità Scientifica Internazionale, è possibile suddividere le particelle residue dello sparo in due gruppi, in base alla loro composizione elementare, seguendo gli standard ASTM (American Standard for Testing and Materials [4]) : *particelle peculiari* (*characteristic of GSR*) e *particelle indicative dello sparo* (*consistent with GSR*).

Le particelle peculiari vengono chiamate in questo modo perché sono più verosimilmente riconducibili alla detonazione di una capsula d'innesco, poiché non esistono in natura fonti ambientali a cui attribuire simili composizioni chimiche e una simile distribuzione omogenea, indice di un rapido processo di condensazione. Si tratta di particelle di Pb-Ba-Sb , eventualmente associati a elementi come Si, Ca, Al, Cu, Fe, S, P, Zn, Cl.

Le particelle indicative dello sparo sono particelle la cui composizione non è esclusiva dei residui dello sparo, in quanto la loro formazione può trarre origine da altre sorgenti ambientali che non riguardano l'esplosione di un innesco, come lo svolgimento di particolari attività lavorative. Fanno parte di questa sezione le particelle di Pb-Ba, Pb-Sb, Ba-Sb (con eventuale Fe e/o S ma solo in tracce), Ba-Ca-Si (con S assente o presente solo in tracce), Ba-Al (in assenza di S), Pb (se Fe e P sono assenti), Sb (con o senza S), Ba (senza

S). Anche in questo caso possono essere presenti minori concentrazioni di altri elementi precedentemente indicati.

1.2 Il munizionamento

Le armi da fuoco possono essere distinte in armi con canna ad anima rigata ed armi con canna ad anima liscia. Elemento distintivo con cui si descrivono le armi da fuoco è il **calibro**. Il calibro di armi con canna ad anima rigata (quelle utilizzate nella nostra ricerca) si definisce come la distanza, ovvero il diametro interno di una bocca da fuoco, misurata tra due pieni opposti di rigatura. Nella consuetudine comune però, il calibro è diventato la misura utilizzata per classificare ed identificare le munizioni e le armi che le camerano.

Con il termine **cartucce** indichiamo generalmente le munizioni per le moderne armi da fuoco. La cartuccia è composta dal bossolo, dall'innesco, dalla carica di lancio e dal proiettile.

Il **proiettile** è essenzialmente costituito da una lega di piombo rivestito di una incamiciatura in rame. Il proiettile viene trattenuto nel bossolo attraverso il suo *collo*. Il **bossolo** assolve la funzione di collegamento tra i vari componenti della cartuccia, assicura la conservazione della *carica di lancio* (o polvere da sparo), dell'innesco e, al momento dello sparo, la perfetta tenuta dei gas, che si realizza con la sua dilatazione elastica. Il bossolo può avere diverse forme, quelle principali sono cilindriche e a bottiglia. La base del bossolo è costituita da un *fondello* e una *scanalatura* che serve come appiglio per agevolare l'estrattore. A seconda del tipo di fondello si distinguono diversi tipi di bossoli. Al centro della testa del bossolo vi è un foro che accoglie l'**innesco**, sede della miscela innescante (tradizionalmente sfinato di piombo, nitrato di bario, solfuro di antimonio). La trazione del grilletto causa la vigorosa percussione di una capsula posta sul fondello del bossolo. L'urto meccanico provoca la detonazione dell'esplosivo ivi presente. La vampa della detonazione rapidamente innesca la combustione della **carica di lancio** : ai gas che si producono è affidata la spinta in canna del proiettile.

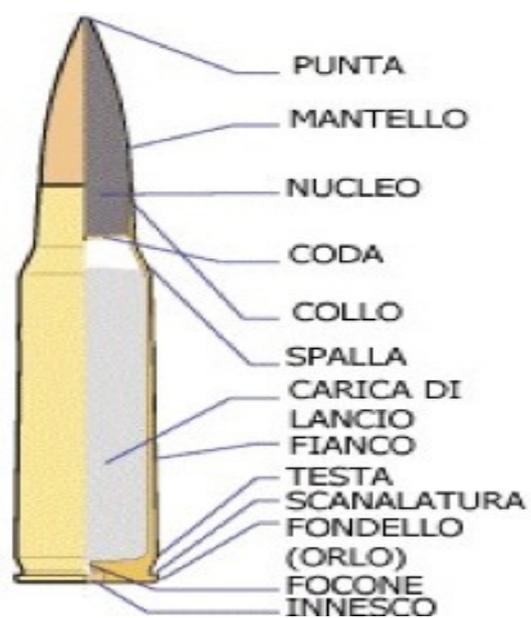


Figura 1.2: Munizionamento

Capitolo 2

Materiali utilizzati e metodi seguiti

2.1 Generazione dei dati

Per la generazione e lo studio delle particelle residue dello sparo sono stati scelti tre differenti inneschi somiglianti tra loro, due dei quali del tutto innovativi, in quanto attualmente non reperibili in commercio. Questi tre inneschi possiedono una base comune, denominata Zetapì, brevetto della società italiana *Fiocchi Munizioni*, nella cui formulazione sono presenti una componente organica e una inorganica di Nitrato di Potassio e Silicato di Alluminio, che generano GSR composti principalmente da Silicio (Si), Alluminio (Al), Potassio (K) e Calcio (Ca).

Due varianti di innesco utilizzate per questa sperimentazione sono ottenute aggiungendo alla base Zetapì rispettivamente ossidi di Titanio (Ti) e di Samario (Sm) per la prima e ossidi di Titanio (Ti) e di Cerio (Ce) per la seconda, mentre la terza prevede la formulazione Zetapì originale. Risulta quindi chiara la somiglianza dei tre inneschi: oltre alla base AlSiCaK comune a tutti e tre, le prime due varianti hanno in comune anche la presenza di Titanio (Ti) e differiscono solo per il Samario (Sm) e il Cerio (Ce).

In particolare, il primo innesco risulta *innovativo* non soltanto perché non presente in commercio ma soprattutto perché la presenza di Samario al suo interno funge da tracciante: garantisce la provenienza da un certo tipo di

munizione del bossolo esaminato. Inoltre, ci permette di ridurre al minimo l'*effetto memoria* [6] dell'arma utilizzata, quindi di escludere dall'analisi le particelle generate da spari con differente munizionamento.

La parte di generazione degli elementi sperimentali è stata condotta sparando delle serie di cartucce delle tre tipologie sopra descritte in apposita galleria di tiro e recupero del RIS di Parma. E' stato utilizzato del munizionamento proveniente da scatole appositamente allestite con le tre tipologie di innesco: Zp-TiSm, Zp-TiCe, Zp. Le prove di sparo sono state effettuate utilizzando una pistola semiautomatica marca Pietro Beretta serie 92, calibro $9 \times 19 \text{ mm}$ parabellum, in dotazione alle forze dell'ordine del RIS.

Per la prima tipologia di innesco, Zp-TiSm, sono state utilizzate 30 cartucce, quindi eseguiti 30 spari. Mentre per quanto riguarda le altre due tipologie, sono stati effettuati 10 spari per ogni innesco. Si è scelto di analizzare i residui provenienti dai *bossoli* recuperati dopo lo sparo e quelli provenienti dalle *mani dello sparatore*. I dati a nostra disposizione sono i seguenti: 30 bossoli e 20 sparatori per l'innesco Zp-TiSm; 10 bossoli e 10 sparatori per l'innesco Zp-TiCe; 10 bossoli e 10 sparatori per l'innesco originario. Il numero di prove di sparo corrisponde al munizionamento a nostra disposizione.

2.2 Utilizzo degli stub e modalità di effettuazione del prelievo

Per il prelievo dei residui dello sparo è stato utilizzato un particolare strumento chiamato *stub*. Esso è costituito da un supporto in plastica circolare con tappo a vite all'interno del quale è posta una piastra metallica anch'essa circolare di diametro 12 mm. La piastra è ricoperta da un adesivo protetto da una pellicola di carta che all'atto del prelievo viene rimossa. La superficie adesiva permette di asportare i residui.

Al termine di ogni sparo, si è lasciata l'arma in apertura per 10 secondi in modo tale che la nube di GSR formatasi si depositasse sulle mani dello sparatore. Quindi i prelievi sono stati effettuati sulla superficie delle mani premendo lo stub, grazie al suo supporto in plastica, per 100 volte. Per quan-

to riguarda i prelievi all'interno del bossolo, è stato utilizzato un supporto di cotone che, una volta inserito nel bossolo, asportando così residui al suo interno, è stato impresso anch'esso su un altro stub.

E' stato utilizzato uno stub per ogni prelievo sui bossoli e per ogni prelievo sugli sparatori.

2.3 Microscopio elettronico a scansione

Per la ricerca e l'analisi dei residui dello sparo viene utilizzato un microscopio elettronico a scansione, comunemente indicato con l'acronimo di SEM, dall'inglese *Scanning Electron Microscope*: questo strumento permette di ingrandire l'oggetto osservato fino a 500.000 volte il suo diametro. Un elemento che decreta il successo del SEM è la riproduzione di immagini tridimensionali immediatamente riconoscibili dall'osservatore. Il funzionamento del SEM sfrutta la generazione di un fascio elettronico ad alta energia nel vuoto che viene fatto interagire con il campione in esame. Questa interazione fascio-campione genera vari segnali che vengono acquisiti da opportuni detectors ed elaborati fino a formare l'immagine.

2.3.1 Interazioni tra fascio elettronico e campione

Quando il fascio elettronico colpisce il campione, gli elettroni penetrano al suo interno per una profondità direttamente proporzionale all'energia del fascio e inversamente proporzionale alla densità del materiale di cui è fatto il campione.

Gli elettroni con i quali il campione è bombardato hanno un'energia variabile nell'intervallo 5-30 keV ed interagiscono attraverso interazioni anelastiche e elastiche con gli elettroni legati e con il reticolo. Le interazioni conosciute con il nome di *diffusioni anelastiche* sono dovute ad urti anelastici con il nucleo e gli elettroni legati dell'atomo del campione; consistono in una diminuzione dell'energia che comporta un rallentamento degli elettroni.

Le *diffusioni elastiche* sono invece interazioni dovute ad urti elastici con il nucleo degli atomi del campione e consistono in una variazione della direzione del fascio elettronico senza perdita di energia.

Quando il fascio elettronico colpisce il campione si hanno tre effetti principali: la generazione di *elettroni retrodiffusi* (la cui responsabile è la diffusione elastica); la generazione di *elettroni secondari* e la *produzione di raggi X* (ambedue originate dalla diffusione anelastica).

2.3.2 Emissione di elettroni retrodiffusi

Circa il 20-30% degli elettroni primari che colpiscono il campione viene deflesso con un angolo maggiore di 90° gradi ed emerge dalla superficie del campione. In particolare, se il fascio incidente è ortogonale alla superficie del campione, gli elettroni retrodiffusi subiscono un'inversione di circa 180° del verso di avanzamento. La porzione di elettroni incidenti che lasciano il campione in questo modo è detta *coefficiente di retrodiffusione* ed è dipendente dal numero atomico medio del materiale presente nel campione: infatti la probabilità di un grande angolo di deflessione è elevata in campioni impenetrabili, nei quali cioè è maggiore la densità di carica negativa alla superficie, che possa respingere gli elettroni incidenti.

Pertanto, un elevato numero atomico comporta un numero maggiore di urti in prossimità della superficie del campione e quindi un numero maggiore di elettroni che fuoriescono dal campione; viceversa se il numero atomico non è elevato il fascio elettronico riesce a penetrare in profondità il campione e meno elettroni fuoriescono dal campione.

2.3.3 Emissione di elettroni secondari

Si tratta di elettroni che originariamente risiedono nel campione e che vengono espulsi come elettroni secondari. Essi si distinguono dagli elettroni retrodiffusi per la loro bassa energia, inferiore a 50 eV. Proprio per questa loro caratteristica, solo quegli elettroni che risiedono a pochi nanometri dalla superficie, 10 nanometri, riescono ad evadere dal campione. Infatti, elettroni secondari prodotti dal fascio primario a profondità superiori a pochi nanometri dalla superficie, sono riassorbiti dagli atomi del campione stesso e non danno origine ad alcuna emissione. Alcuni di questi elettroni vengono prodotti dal fascio di elettroni incidente che interagisce con gli elettroni delle

orbite esterne debolmente legati, altri invece dagli elettroni retrodiffusi che lasciano il campione (immagine 2.1).

Indichiamo con δ il numero di elettroni secondari prodotti per ogni elettrone incidente; esso è compreso tra 0.1 e 0.2 e non varia significativamente con il numero atomico Z , piuttosto con le irregolarità topografiche della superficie del campione. Gli elettroni secondari, quindi, ci danno informazioni sulla morfologia superficiale del campione.

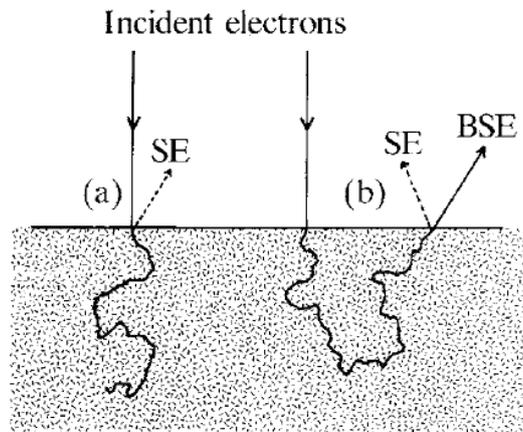


Figura 2.1: Produzione di elettroni secondari (SE): (a) attraverso elettroni incidenti; (b) attraverso gli elettroni retrodiffusi (BSE) che lasciano il campione

2.3.4 Raggi X

La produzione di raggi X avviene secondo due meccanismi ben distinti. Il primo prevede la generazione di uno spettro continuo, attraverso l'interazione degli elettroni del fascio con i nuclei degli atomi del campione; il secondo meccanismo produce lo spettro caratteristico che contiene linee specifiche per ogni elemento.

Quando l'elettrone del fascio passa attraverso il campo elettrico del nucleo di un atomo, esso subisce un salto quantico ad un livello di energia più basso, ovvero subisce una decelerazione e una perdita di energia, che viene emessa sotto forma di fotoni con un'energia superiore a quella iniziale dell'elettro-

ne, E_0 . Questo processo, chiamato *radiazione di frenamento*, è responsabile dello spettro continuo dei raggi X. La frequenza massima della radiazione elettromagnetica emessa dall'elettrone decelerato viene determinata dalla relazione di Bohr, $\nu_{max} = \frac{E_0}{h}$, dove h è la costante di Planck. Dunque, per un fascio di elettroni la cui energia sia pari a qualche migliaia di elettronvolt, la massima frequenza emessa sarà un raggio X. Il fascio di raggi X emesso è policromatico, cioè composto da fotoni di tutte le frequenze sino al valore massimo possibile ν_{max} .

L'intensità I del continuo può essere rappresentata dalla seguente espressione: $I = costante \cdot \frac{Z(E_0 - E)}{E}$, dove E è il fotone di energia del raggio X e Z il numero atomico (che corrisponde alla media di valori nel caso di un composto).

Se, invece, l'interazione dell'elettrone incidente avviene con uno degli elettroni più interni dell'atomo allora il processo di produzione di raggi X prende il nome di *radiazione caratteristica*. L'elettrone del fascio ionizza l'atomo in uno dei livelli più interni (cioè avviene la rimozione dall'atomo dell'elettrone). Durante il processo in cui viene occupata la vacanza da parte di uno degli elettroni più esterni, l'atomo si diseccita ed emette energia per fluorescenza, cioè radiazione X. Le frequenze dei fotoni così prodotti sono determinate dalla relazione $\nu_{ij} = \frac{\Delta E_{ij}}{h}$, dove ΔE_{ij} è il salto energetico effettuato dall'elettrone nel passaggio dall'orbitale i all'orbitale j , più interno.

2.3.5 Il processo di metallizzazione

Prima di approfondire i principali strumenti di cui è costituito il SEM, è bene ricordare che quest'ultimo, sfruttando il fascio di elettroni che interagisce con il campione, necessita di campioni che siano conduttori di elettroni. E' quindi necessario, prima di sottoporre il campione all'analisi del microscopio, ricoprirlo con un leggero strato di materiale conduttore come l'oro (Au), oro e palladio (Au-Pd) o la grafite (C). Lo strato conduttivo superficiale viene realizzato per deposizione metallica sotto vuoto: il metallo da depositare viene riscaldato e, in condizioni di sottovuoto, emette gli atomi che andranno a posarsi sulla superficie del campione che è posto su un piatto ad una distanza ben precisa dal crogiolo, il dispositivo utilizzato per il contenimento

di composti chimici da portare ad elevate temperature.

La distanza tra la superficie del campione e il crogiolo, nonchè la durata del processo, determinano lo spessore finale dello strato metallico conduttivo depositato.

2.4 Strumentazione del SEM

2.4.1 Il cannone elettronico (catodo)

Esso costituisce la sorgente di elettroni del microscopio. È da esso, infatti, che si genera il fascio di elettroni che, passando attraverso una serie di lenti magnetiche costituenti la colonna del microscopio, colpirà il campione da analizzare. Le lenti magnetiche servono per condensare e focalizzare il fascio di elettroni.

L'emettitore di elettroni è mantenuto ad un potenziale negativo, $10 - 30kV$, in modo che gli elettroni dispersi entrino nella colonna. Per ottenere un fascio molto intenso e localizzato si procede in diversi modi, il più comune è quello di utilizzare un filamento di tungsteno. Questo viene riscaldato fino a $2700K$ in modo tale da fornire gli elettroni di un'energia tale da penetrare il campione.

Sotto il filamento è posta una griglia, il Wehnelt, anch'esso con un potenziale negativo in modo che un numero maggiore di elettroni possa entrare nella colonna sottostante. Il Wehnelt accelera gli elettroni verso l'anodo, una piastra di messa a terra con una apertura per il fascio che ha un potenziale positivo rispetto al catodo. L'effetto di questa configurazione è di contribuire ad una prima focalizzazione del fascio.

La corrente che percorre il filamento per l'emissione di elettroni, viene aumentata fino a che il filamento viene saturato, $50 - 100\mu A$: a questo punto non si ha più emissione di elettroni e il fascio risulta altamente energetico e stabile. Il suo diametro è di circa $50\mu m$.

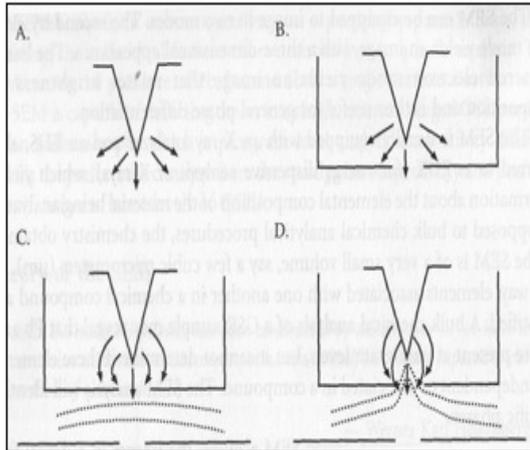


Figura 2.2: Schematizzazione del catodo:

- A) Gli elettroni fuoriusciti dal filamento sono dispersi in tutte le direzioni;
 B) Gli elettroni sono indirizzati verso la colonna dal Wehnelt;
 C) Gli elettroni sono attirati verso l'anodo grazie alla sua carica positiva;
 D) Il potenziale negativo mantenuto sul Wehnelt consente una maggiore efficacia nell'entrata degli elettroni nella colonna.

2.4.2 La colonna e le lenti magnetiche

Gli elettroni accelerati, oltrepassato il Wehnelt, passano attraverso la piccola apertura dell'anodo ed entrano nella colonna del microscopio: essa consiste in un tubo centrale circondato da lenti magnetiche. Le lenti magnetiche controllano la direzione e la focalizzazione del fascio di elettroni e si comportano come lenti ottiche che operano su un fascio di fotoni. Ognuna di queste lenti consiste in una bobina di filo di rame, che trasporta corrente continua, racchiusa in un involucro di ferro: il campo elettromagnetico che si genera dalle lenti dirige il fascio di elettroni e ne riduce il diametro. Il fascio inoltre, oltrepassa una serie di aperture, poste in successione tra le lenti, che contribuiscono al recupero di elettroni dispersi. Il diametro dell'ultima apertura è determinante per il fascio: infatti esso deve essere della misura tale da permettere a più elettroni di colpire il campione, rendendo così l'immagine più brillante, non facendo però aumentare l'angolo di convergenza degli elettroni stessi, riducendo altrimenti la profondità del fuoco.

2.4.3 Il supporto del campione

La meccanica del SEM permette alla piastra dove vengono sistemati gli stub di compiere movimenti lungo gli assi x, y , in modo tale da analizzare le

differenti parti del campione e i vari campioni. Vengono compiuti movimenti anche lungo l'asse delle z , per collocare il campione all'altezza desiderata rispetto alle ultime lenti magnetiche. I movimenti di inclinazione e rotazione permettono di scegliere il giusto orientamento del campione relativo al fascio di elettroni e ai detectors dei segnali, in modo tale da ottimizzare l'acquisizione dell'immagine.

Ci serviamo di un'analogia per descrivere il meccanismo di scansione. È come se dovessimo esplorare una stanza molto buia con una piccola torcia: creando una matrice immaginaria che suddivide l'intera stanza, inizieremo ad esaminarla partendo dal primo punto in alto a sinistra per poi proseguire verso destra, fino all'ultimo punto in basso a destra. In questo modo, lo strumento non crea un'unica fotografia del campione, ma un'immagine ricostruita punto per punto, tramite un software di elaborazione.

2.4.4 I detectors e le immagini prodotte

Gli elettroni secondari e gli elettroni retrodiffusi vengono rilevati rispettivamente da due differenti detectors, posti all'interno della colonna, coassialmente al fascio primario.

Gli elettroni secondari vengono raccolti da un rivelatore a scintillazione, a forma di forchetta: esso emette un segnale luminoso in seguito al bombardamento di elettroni, che viene convertito in un segnale elettrico e amplificato da un fotomoltiplicatore. Lo scintillatore è dotato di un potenziale positivo perché gli elettroni secondari, dotati di un'energia di pochi elettronvolt, possano essere accelerati e venga così prodotto un discreto segnale. Il detector attrae gli elettroni secondari, includendo anche quelli emessi dalla sporgenze e dalle cavità del campione, cosicché l'immagine risulta relativamente libera da ombre.

Gli elettroni retrodiffusi, invece, vengono raccolti tramite un rivelatore a stato solido, a forma di ciambella, che consente il libero passaggio degli elettroni del fascio primario: un dispositivo semiconduttore che amplifica il segnale prodotto dagli elettroni in arrivo. Essendo tale rivelatore facilmente maneggiabile e poco ingombrante, è possibile avvicinarlo al campione garantendo

così un' eccellente raccolta del fascio emesso.

I segnali elettrici vengono convertiti in pixel ed elaborati da un sistema di computer. Tale processo viene ripetuto per ogni punto del campione, in modo tale che venga esaminata l'intera sua area e venga così ricostruita l'immagine della scansione effettuata. L'immagine risulterà più brillante nelle regioni del campione dove è stata rilevata una quantità maggiore di elettroni.

Le immagini elaborate tramite gli elettroni secondari mostrano principalmente le caratteristiche topografiche del campione. Il rendimento di tali elettroni cresce con l'aumentare dell'angolo che si forma tra il fascio di elettroni incidente e la superficie del campione. È possibile, dunque, osservare che, le informazioni topografiche che si ricavano, rendono il campione analizzato immediatamente riconoscibile dall'osservatore. La risoluzione spaziale in un' immagine formata principalmente da questi elettroni è fortemente dipendente dal diamentro del fascio incidente.

Le immagini elaborate tramite gli elettroni retrodiffusi vengono utilizzate per mostrare le variazioni nella composizione chimica del campione e contengono anche informazioni di tipo topografico. Anche in questo caso, il rendimento degli elettroni risulta fortemente dipendente dall'angolo tra il fascio primario e la superficie del campione. La luminosità di questo tipo di immagini è una funzione del numero atomico del campione.

2.5 Formazione dello spettro

Il microscopio è in grado di fornirci, oltre all'immagine ricostruita tramite scansione, lo spettro del campione analizzato. Si tratta di una rappresentazione grafica dell'andamento dell'intensità del segnale elettromagnetico, prodottosi dall'interazione del fascio primario con la materia, al variare dell'energia. Lo spettro, tramite il quale è possibile identificare la composizione chimica di ogni singola particella, caratterizza in modo completo ed univoco la materia soggetta ad indagine.

Si è visto che la radiazione di frenamento è responsabile dello *spettro continuo* dei raggi X. Esso è una curva continua crescente in modo continuo al diminuire della frequenza e tendente a zero per il valore limite della frequenza

massima ν_{max} . Mentre lo *spettro caratteristico* dei raggi X è una radiazione caratteristica dell'atomo bersaglio, costituito solo da righe le cui uniche frequenze consentite ν_{ij} sono quelle esattamente determinate dalle distanze energetiche ΔE_{ij} tra i diversi orbitali. Essendo i livelli energetici peculiari di ciascun elemento chimico, questi ultimi sono utili ad identificare l'atomo con certezza. Le emissioni caratteristiche appaiono come picchi definiti ed intensi al di sopra di un fondo continuo generato dalla radiazione di frenamento e sono spesso indicate con il termine linee spettrali di fluorescenza.

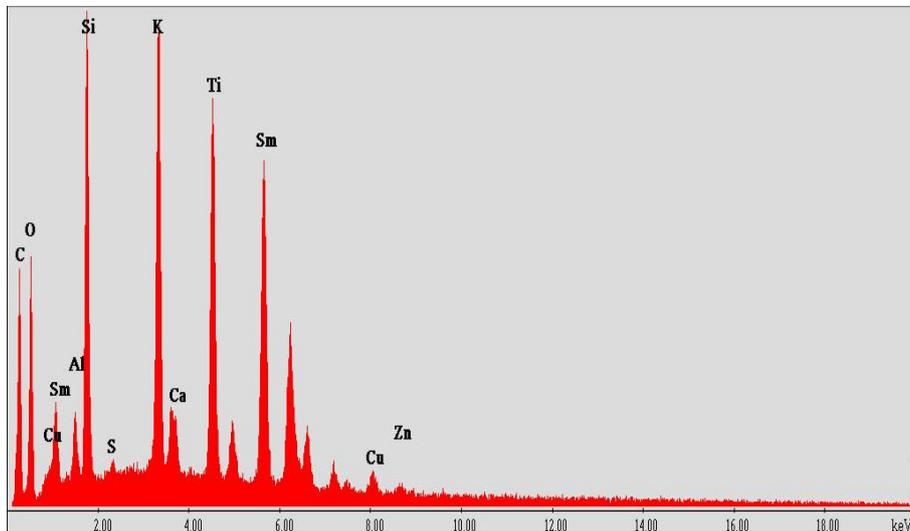


Figura 2.3: Spettro di una particella di GSR, innesco Zp-TiSm

Nell'interpretare lo spettro X, si dovrà dapprima individuare gli elementi costitutivi di ciascuna particella, determinando quali tra questi sono presenti solo a livello di 'tracce'. Nella microscopia elettronica forense si è interessati all'altezza dei picchi dello spettro X piuttosto che alle concentrazioni degli elementi, pertanto gli elementi chimici presenti in uno spettro si suddividono tra: *maggioritari*, cioè atomi il cui picco più alto abbia un'altezza superiore ad $\frac{1}{3}$ del segnale di maggiore intensità presente nello spettro, il **segnale principale**; *minoritari*, atomi il cui picco principale abbia un'altezza compresa tra $\frac{1}{10}$ e $\frac{1}{3}$ del segnale di maggiore intensità presente nello spettro; infine *tracce*, cioè atomi il cui picco principale abbia un'altezza inferiore a $\frac{1}{10}$ del

segnale di maggiore intensità presente nello spettro.

2.6 La ricerca dei residui tramite SEM

Le particelle residue dello sparo sono disperse sullo stub in un substrato di gomma e resina adesiva, cioè in composti formati da idrogeno, carbonio ed ossigeno. Osservato agli elettroni retrodiffusi, uno stub ricco di residui dello sparo apparirà come un cielo stellato, cioè con agglomerati brillanti, composti infatti da metalli pesanti, su uno sfondo scuro composto da carbonio.

La tecnica utilizzata per la ricerca dei residui dello sparo sullo stub è quella automatizzata. Il software per la **ricerca automatizzata** individua le particelle più brillanti, ovvero quelle che superano un livello di soglia nella scala di grigi dell'immagine formata tramite elettroni retrodiffusi. Stabilire tale livello costituisce il nodo centrale della tecnica di ricerca. È possibile utilizzare un limitato numero di elementi puri per determinare la curva di risposta tra numero atomico Z ed intensità del segnale retrodiffuso. Una volta scelto il minimo numero atomico delle particelle di interesse, la curva fornirà il corrispondente 'livello di grigio' nell'immagine ottenuta con gli elettroni retrodiffusi. Pertanto, le particelle più chiare del valore limite vengono considerate di interesse e quindi verranno analizzate per stabilirne la composizione elementare e, conseguentemente, la classe di appartenenza.

Le *classificazioni* che si applicano attualmente sono di tipo qualitativo e tengono conto principalmente della presenza o dell'assenza degli elementi caratterizzanti i GSR, determinate dalla mancanza o dalla bassa intensità del picco corrispondente nello spettro X . Questa tecnica dipende dal valore limite assegnato al numero atomico Z per la ricerca dei residui (per il quale un elemento può trovarsi al di sopra o al di sotto di esso e quindi essere rilevato o meno dal SEM) e dalla zona della particella in cui il SEM effettua l'analisi. Il tipo di classificazione utilizzato in questo studio non considera i picchi più bassi presenti negli spettri ma solamente il picco principale [6], realizzando così un procedimento facilmente automatizzabile, cioè implementabile attraverso un algoritmo.

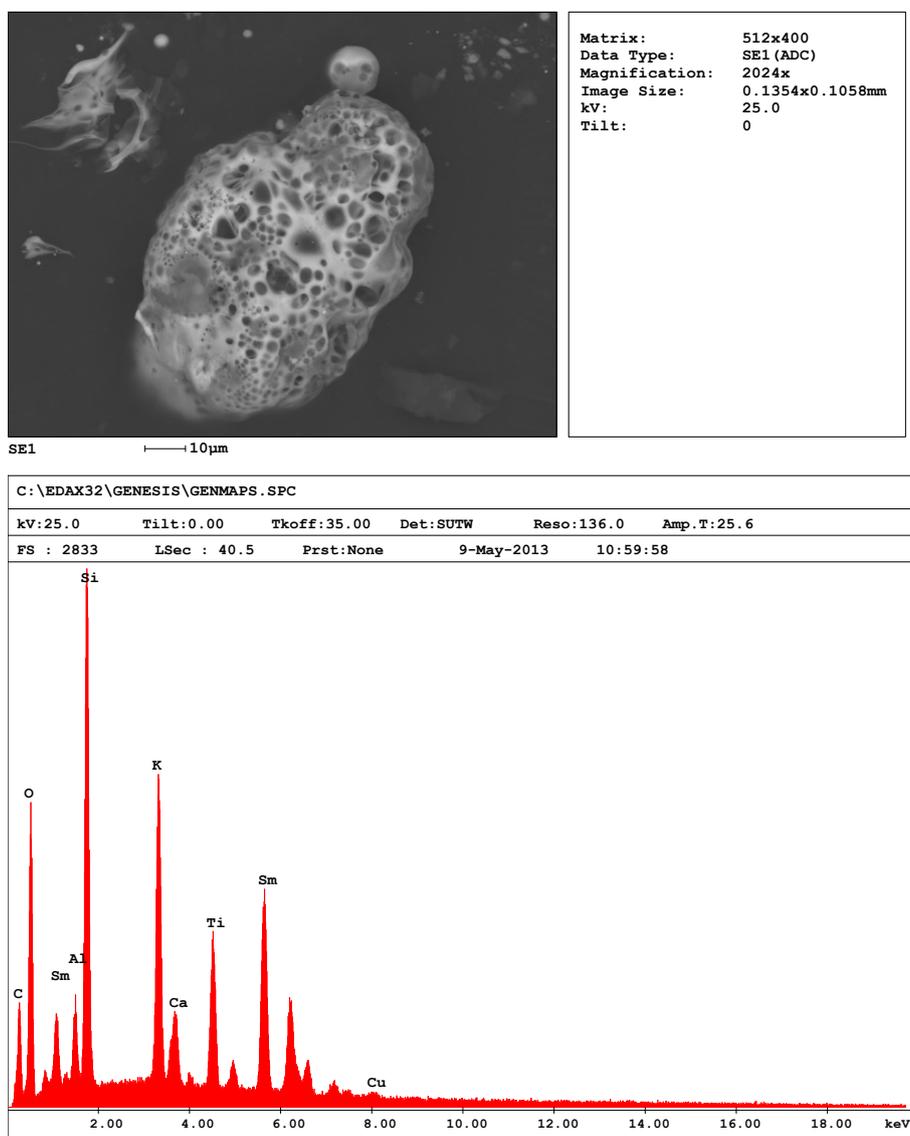


Figura 2.4: Esempio di immagine e spettro di una particella GSR mostrata dal SEM

Capitolo 3

Risultati ottenuti: bossoli

Nell'esplosione di una munizione, si assiste alla creazione di una famiglia di particelle residue dello sparo le quali, in seguito all'analisi del SEM, vengono suddivise in classi in base alla loro composizione chimica, seguendo l'approccio formale [2]. La scelta delle classi si svolge seguendo i protocolli della ASTM e i protocolli interni di laboratorio. In questo studio si sono predilette le particelle catalogabili all'interno della classe più rappresentativa di ciascun innesco, quindi la classe contenente la composizione più rappresentativa (più completa) dell'innesco, che mi assicura l'identità di residuo delle particelle. Si è quindi deciso di non considerare le classi non complete, cioè le classi contenenti particelle con composizione chimica che non coinvolge la totalità della composizione degli elementi metallici dell'innesco.

3.1 Modalità di classificazione delle particelle: la popolazione del singolo bossolo

Osservando gli spettri delle singole particelle residue dello sparo catalogate all'interno della classe più rappresentativa di ciascun innesco, si è operata un'ulteriore classificazione del tutto singolare da un punto di vista forense: questa classe è stata frammentata in un numero di classi pari agli elementi chimici contenuti nell'innesco esaminato. Pertanto per ogni tipologia di innesco si sono stabilite classi specifiche della composizione chimica. Le classi più rappresentative dalle quali attingiamo le particelle da analizzare

per ciascuna variante di innesco sono, rispettivamente:

$[SmTiSiKCaAl]$, $[CeTiSiKCaAl]$, $[SiKCaAl]$. Pertanto, per il primo innesco sono state scelte le sottoclassi del Calcio (Ca), del Potassio (K), del Silicio (Si), del Titanio (Ti) e del Samario (Sm); per il secondo innesco le sottoclassi del Calcio (Ca), del Potassio (K), del Silicio (Si), del Titanio (Ti) e del Cerio (Ce) (per questi due inneschi la classe dell' Alluminio (Al) non è stata considerata perché risultante sempre vuota); nella terza tipologia si trovano le sottoclassi del Calcio (Ca), del Potassio (K), del Silicio (Si) e dell'Alluminio (Al).

A questo punto, per ogni singolo campione del bossolo e dello sparatore, le particelle sono state classificate in base all'elemento che, nello spettro X della particella in esame, si presentava con un segnale di maggiore intensità rispetto a tutti gli altri, ovvero come picco principale. Le sottoclassi create verranno semplicemente chiamate classi. Ad esempio, una particella residuo dello sparo proveniente dalla prima tipologia di innesco, viene classificata come particella di Samario se il picco del Samario risulta il più alto nel suo spettro.

La classificazione delle particelle è stata fatta manualmente prendendo in considerazione le prime cinque particelle di ogni campo di suddivisione del campione, individuato dal SEM, e valutandone i singoli spettri. Il numero limite di particelle classificabili all'interno di ogni bossolo è di 150, mentre per lo sparatore 150 è il numero massimo di particelle accettato. Questo numero è stato scelto grazie alla notevole stabilità, riscontrata nella suddivisione delle particelle all'interno dei bossoli, scegliendo inizialmente un numero limite di 300 particelle. Per ogni classe istituita infatti, è possibile osservare uno stabile aumento del numero di particelle rinvenute passando da 150 a 300 particelle come numero limite. Di qui la scelta di fermarci a 150 particelle. La modalità di classificazione delle particelle e il numero limite scelto per queste, consentono di individuare la **popolazione di particelle residue dello sparo all'interno dei singoli bossoli**.

Nelle tabelle successive si riporta nel dettaglio lo studio eseguito sui primi 10 bossoli dell'innesco Zp-TiSm che ha permesso di scegliere, come numero limite di particelle all'interno di ogni classe, 150.

3.1 Modalità di classificazione delle particelle: la popolazione del singolo bossolo

Nella tabella 3.1 vengono riportate le medie percentuali per ogni classe di ripartizione delle particelle della prima variante di innesco, riferite ad ogni numero di particelle scelto: 50, 100, ..., 300. Ad esempio, la media percentuale della classe del Silicio (Si) per 150 particelle è 17,3, mentre per 300 particelle è 14,9.

Numero di particelle	Si	K	Sm	Ti	Ca
50	18,0	23,8	45,8	10,8	1,6
100	17,9	23,7	47,5	9,5	1,4
150	17,3	22,8	49,1	9,1	1,7
200	15,7	23,4	49,9	9,1	2,1
250	15,0	23,6	50,6	8,7	2,0
300	14,9	23,8	50,6	8,8	1,9
Media	16,5	23,5	48,9	9,3	1,8
Deviazione standard	1,4	0,4	1,9	0,8	0,3

Tabella 3.1: Medie percentuali per numero di particelle scelto

Si osserva come le deviazioni standard sono molto modeste rispetto alle medie, in particolare le variazioni sono estremamente modeste dopo le 150 particelle in tutte le classi. L'immagine 3.1 rappresenta le medie percentuali della tabella 3.1.

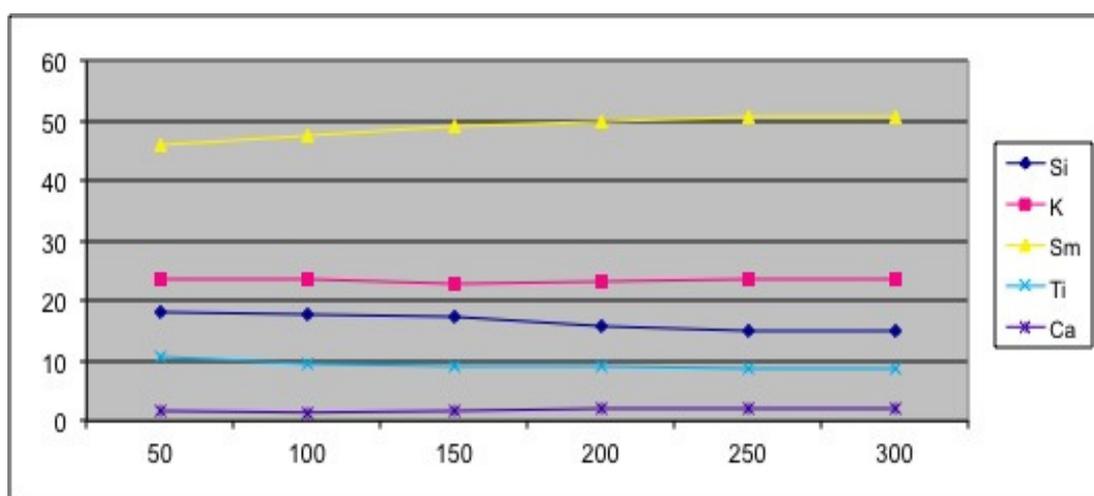


Figura 3.1: Medie percentuali

Eliminando le 50 e le 100 particelle si ottengono le correlazioni riportate nella tabella 3.2. L'indice di Correlazione di Pearson verrà illustrato nel capitolo 5.

		V150	V200	V250	V300
V150	Correlazione di Pearson	1,00	0,99	0,99	0,99
	Sig. (2-code)		0,00	0,00	0,00
V200	Correlazione di Pearson	0,99	1,00	1,00	1,00
	Sig. (2-code)	0,00		0,00	0,00
V250	Correlazione di Pearson	0,99	1,00	1,00	1,00
	Sig. (2-code)	0,00	0,00		0,00
V300	Correlazione di Pearson	0,99	1,00	1,00	1,00
	Sig. (2-code)	0,00	0,00	0,00	

Tabella 3.2:

Nell'immagine 3.2 si riportano le medie percentuali per ogni classe dell'innesco, avendo eliminato 50 e 100 particelle.

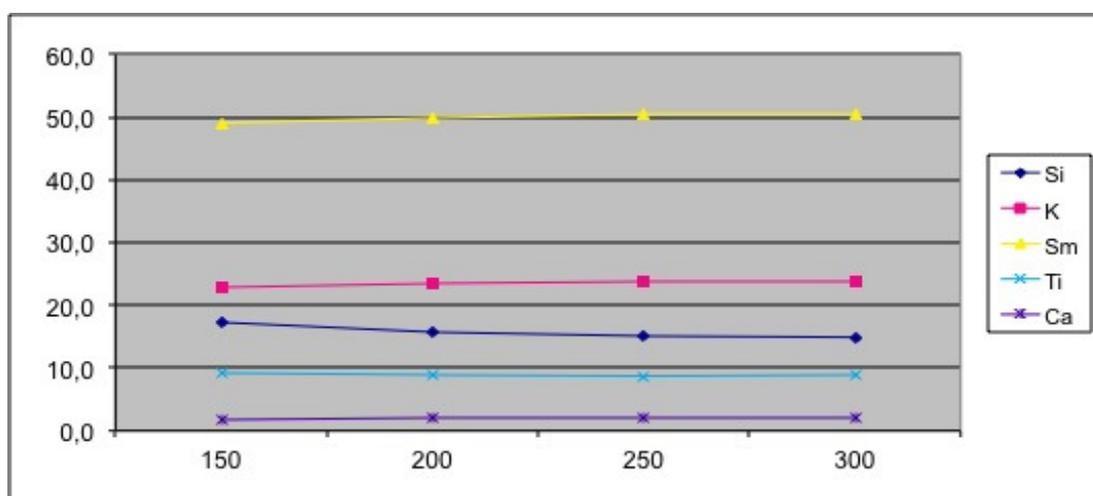


Figura 3.2: Medie percentuali

Nella tabella 3.3 si riportano le medie degli scarti percentuali rispetto al valore di 300 particelle per ogni classe dell'innesco. Si osserva come la radice quadrata della somma degli scarti percentuali rispetto al valore di 300

	Si	K	Sm	Ti	Ca	$\sqrt{(SS_{300})}$
50	39,7	28,6	48,7	12,7	3,0	10,4
100	24,0	13,1	22,8	5,4	0,8	7,1
150	22,9	10,6	8,8	2,0	0,8	5,4
200	3,4	4,7	3,1	0,5	0,2	3,1
250	0,3	1,6	0,9	0,6	0,1	1,7
300	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Tabella 3.3: Media degli scarti percentuali rispetto a 300 particelle

particelle (indicate con SS_{300}) scende al 5.4% con 150 particelle. Possiamo quindi scegliere come numero limite di particelle per ogni classe dell'innesco, 150 particelle. Il grafico 3.3 illustra la media quadratica della somma degli scarti rispetto a 300 particelle.

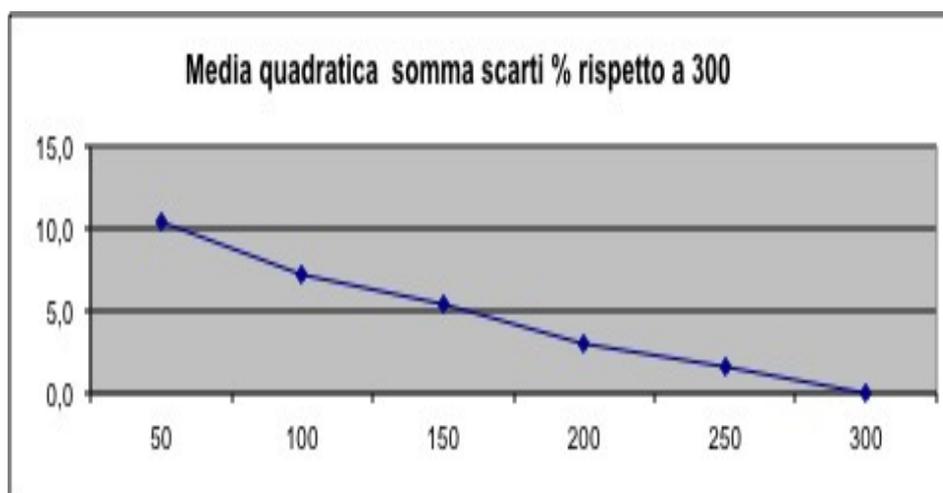


Figura 3.3: Medie percentuali

3.2 Le popolazioni delle famiglie di inneschi

Avendo definito la popolazione di particelle all'interno del singolo bossolo, si descrivono ora le popolazioni delle tre tipologie di inneschi.

3.2.1 Innesco Zetapì-TiSm

La famiglia del primo innesco analizzato è composta da 30 bossoli. Si riportano i dati dei valori assoluti e percentuali delle sperimentazioni effettuate nelle tabelle 3.5. Per ogni classe si sono calcolati i valori di media, deviazione standard consultabili nella tabella 3.4.

	Si	K	Sm	Ti	Ca
MEDIA	16,58	22,20	52,44	7,09	1,69
DEV STAND	8,32	13,35	16,17	3,51	1,13
CV	50,16	60,12	30,82	49,55	66,97

Tabella 3.4: Innesco Zp-TiSm

Si osserva che la classe del Samario (Sm) costituisce la classe principale dell'innesco, con *media* più elevata, 52.44, ma anche con *deviazione standard* maggiore, 16.17.

Essendo i valori medi molto diversi tra loro si è calcolato un indice di variabilità percenuale, il *coefficiente di variazione*, che non dipende dall'ordine di grandezza della variabile. I risultati ottenuti permettono di affermare che le classi più variabili all'interno del primo innesco sono quella del Calcio (Ca) e del Potassio (K): rispettivamente 66.97 e 60.12.

Si può fin da subito osservare, nelle tabelle 3.5, che sono presenti bossoli che si discostano notevolmente dai valori relativi alla media di ogni classe. È il caso, per esempio, del bossolo 20 il cui valore relativo alla classe del Samario (Sm) è di 85.33 mentre la media per tale classe è di 52.44. Si è ipotizzato che questo possa dipendere dalle usuali e locali inomogeneità presenti nell'innesco al momento della sua produzione.

	Si	K	Sm	Ti	Ca		Si	K	Sm	Ti	Ca
BS 1	20	31	78	15	6	BS 1	13,33	20,67	52,00	10,00	4,00
BS 2	23	35	75	11	6	BS 2	15,33	23,33	50,00	7,33	4,00
BS 3	23	41	78	7	1	BS 3	15,33	27,33	52,00	4,67	0,67
BS 4	57	47	29	14	3	BS 4	38,00	31,33	19,33	9,33	2,00
BS 5	26	8	102	12	2	BS 5	17,33	5,33	68,00	8,00	1,33
BS 6	19	37	78	15	1	BS 6	12,67	24,67	52,00	10,00	0,67
BS 7	22	14	97	16	1	BS 7	14,67	9,33	64,67	10,67	0,67
BS 8	29	47	59	14	1	BS 8	19,33	31,33	39,33	9,33	0,67
BS 9	11	34	91	12	2	BS 9	7,33	22,67	60,67	8,00	1,33
BS 10	30	48	49	21	2	BS 10	20,00	32,00	32,67	14,00	1,33
BS 11	56	27	60	6	1	BS 11	37,33	18,00	40,00	4,00	0,67
BS 12	36	43	56	11	4	BS 12	24,00	28,67	37,33	7,33	2,67
BS 13	15	6	122	5	2	BS 13	10,00	4,00	81,33	3,33	1,33
BS 14	21	17	103	7	2	BS 14	14,00	11,33	68,67	4,67	1,33
BS 15	22	63	47	13	5	BS 15	14,67	42,00	31,33	8,67	3,33
BS 16	21	70	53	2	4	BS 16	14,00	46,67	35,33	1,33	2,67
BS 17	23	23	98	5	1	BS 17	15,33	15,33	65,33	3,33	0,67
BS 18	33	17	93	7	0	BS 18	22,00	11,33	62,00	4,67	0,00
BS 19	6	25	118	1	0	BS 19	4,00	16,67	78,67	0,67	0,00
BS 20	11	7	128	0	4	BS 20	7,33	4,67	85,33	0,00	2,67
BS 21	19	20	93	13	5	BS 21	12,67	13,33	62,00	8,67	3,33
BS 22	17	19	98	14	2	BS 22	11,33	12,67	65,33	9,33	1,33
BS 23	26	36	68	15	5	BS 23	17,33	24,00	45,33	10,00	3,33
BS 24	47	17	72	12	2	BS 24	31,33	11,33	48,00	8,00	1,33
BS 25	10	37	84	16	3	BS 25	6,67	24,67	56,00	10,67	2,00
BS 26	36	22	73	18	1	BS 26	24,00	14,67	48,67	12,00	0,67
BS 27	23	45	66	14	2	BS 27	15,33	30,00	44,00	9,33	1,33
BS 28	33	20	84	11	2	BS 28	22,00	13,33	56,00	7,33	1,33
BS 29	24	45	70	9	2	BS 29	16,00	30,00	46,67	6,00	1,33
BS 30	7	98	38	3	4	BS 30	4,67	65,33	25,33	2,00	2,67

Tabella 3.5: Valori assoluti e percentuali dell'innesco Zp-TiSm

3.2.2 Innesco Zetapì-TiCe

La famiglia del secondo innesco analizzato è composto da 10 bossoli. Si riportano i dati dei valori assoluti e percentuali delle sperimentazioni effettuate nelle tabelle 3.6.

	Si	K	Ce	Ti	Ca		Si	K	Ce	Ti	Ca
BS 31	31	34	53	29	3	BS 31	20,67	22,67	35,33	19,33	2,00
BS 32	58	23	46	22	1	BS 32	38,67	15,33	30,67	14,67	0,67
BS 33	55	27	47	19	2	BS 33	36,67	18,00	31,33	12,67	1,33
BS 34	45	34	50	20	1	BS 34	30,00	22,67	33,33	13,33	0,67
BS 35	36	37	53	21	3	BS 35	24,00	24,67	35,33	14,00	2,00
BS 36	64	19	53	13	1	BS 36	42,67	12,67	35,33	8,67	0,67
BS 37	48	50	46	4	2	BS 37	32,00	33,33	30,67	2,67	1,33
BS 38	27	74	41	7	1	BS 38	18,00	49,33	27,33	4,67	0,67
BS 39	39	46	58	7	0	BS 39	26,00	30,67	38,67	4,67	0,00
BS 40	33	31	61	23	2	BS 40	22,00	20,67	40,67	15,33	1,33

Tabella 3.6: Valori assoluti e percentuali dell'innesco Zp-TiCe

Anche in questo caso, si osservano i valori di media e deviazione standard nella tabella 3.7.

	Si	K	Ce	Ti	Ca
MEDIA	29,07	25,00	33,87	11,00	1,07
DEV STAND	8,32	10,64	4,02	5,52	0,64
CV	28,61	42,54	11,88	50,16	60,38

Tabella 3.7: Innesco Zp-TiCe

La classe del Cerio (Ce) possiede la *media* più elevata, 33.87 mentre la classe del Potassio (K) possiede valori che maggiormente si discostano dalla media, rispetto alle altre classi, con *deviazione standard* di 10.64. Tramite il *coefficiente di variazione*: è possibile riscontrare che le classi più variabili sono quelle del Titanio (Ti) e del Calcio (Ca).

3.2.3 Innesco Zetapì

La terza tipologia di innesco costituisce la base comune alle due varianti di innesco esposte. Anche in questo caso si hanno a disposizione 10 bossoli di cui si riportano i risultati assoluti e percentuali nelle tabelle 3.8.

	Si	K	Al	Ca		Si	K	Al	Ca
BS 41	53	38	29	30	BS 41	35,33	25,33	19,33	20,00
BS 42	36	99	9	6	BS 42	24,00	66,00	6,00	4,00
BS 43	28	89	18	15	BS 43	18,67	59,33	12,00	10,00
BS 44	57	23	56	14	BS 44	38,00	15,33	37,33	9,33
BS 45	52	64	15	19	BS 45	34,67	42,67	10,00	12,67
BS 46	26	80	29	15	BS 46	17,33	53,33	19,33	10,00
BS 47	60	44	22	23	BS 47	40,00	29,33	14,67	15,33
BS 48	53	53	23	21	BS 48	35,33	35,33	15,33	14,00
BS 49	61	15	39	35	BS 49	40,67	10,00	26,00	23,33
BS 50	48	41	27	34	BS 50	32,00	27,33	18,00	22,67

Tabella 3.8: Valori assoluti e percentuali dell'innesco Zetapì

I valori di media e deviazione standard sono riportati nella tabella 3.9. La classe del Potassio (K) risulta dominante nei tre diversi ambiti: possiede infatti valori di *media*, *deviazione standard* e di *coefficiente di variazione* più elevati, rispettivamente 36.40, 18.63 e 51.19.

	Si	K	Al	Ca
MEDIA	31,60	36,40	17,80	14,13
DEV STAND	8,56	18,63	8,84	6,28
CV	27,09	51,19	49,66	44,46

Tabella 3.9: Innesco Zetapì

3.2.4 Descrizione delle classi comuni ai tre inneschi

Si sono riportati i dati elaborati, suddivisi all'interno delle classi comuni alle tre tipologie di innesco, ovvero classe del Silicio (Si), del Potassio (K) e

del Calcio (Ca), nella tabella 3.10. Per semplicità, le tre varianti di innesco (nell'ordine Zp-TiSm, Zp-TiCe, Zp) sono state numerate da 1 a 3; con N si indica il totale di elementi all'interno di ogni popolazione.

	Inneschi	N	Media	Dev. std.	Errore std	Intervallo di confidenza 95 % per la media		Minimo	Massimo
						Limite inferiore	Limite superiore		
Si	1	30	16,58	8,32	1,52	13,47	19,68	4	38
	2	10	29,07	8,32	2,63	23,12	35,02	18	42,67
	3	10	31,60	8,56	2,71	25,48	37,72	17,33	40,67
	Totale	50	22,08	10,68	1,51	19,04	25,12	4	42,67
K	1	30	22,20	13,35	2,44	17,22	27,18	4	65,33
	2	10	25	10,64	3,36	17,39	32,61	12,67	49,33
	3	10	36,40	18,63	5,89	23,07	49,73	10	66
	Totale	50	25,60	14,86	2,10	21,38	29,82	4	66
Ca	1	30	1,69	1,13	0,21	1,27	2,11	0	4
	2	10	1,07	0,64	0,20	0,61	1,53	0	2
	3	10	14,13	6,28	1,99	9,64	18,63	4	23,33
	Totale	50	4,05	5,84	0,83	2,39	5,71	0	23,33

Tabella 3.10: Descrittiva

Si è aggiunto un'ulteriore caratteristica descrittiva per le popolazioni: l'*intervallo di confidenza* della media al 95% di probabilità. Esso indica l'intervallo all'interno del quale cade la media effettiva delle classi di Silicio, Potassio e Calcio con una probabilità del 95%. Gli estremi dell'intervallo, indicati con Limite inferiore e Limite superiore nella tabella, vengono determinati tramite l'*errore standard* $\sigma_m = \sigma/\sqrt{N}$ dove σ rappresenta la deviazione standard. Il limite inferiore è dato da $(M - 2 * \sigma_m)$, mentre il limite superiore è dato da $(M + 2 * \sigma_m)$, dove M indica la media della classe specifica dell'innesco in esame. Le colonne di Minimo e Massimo riportano i valori minimi e massimi per classi all'interno di ogni innesco.

3.3 Confronto tra popolazioni di inneschi

In questa sezione, si mostrano diversi tipi di analisi utili a confrontare le tipologie di innesco. Le comparazioni vengono studiate all'interno delle classi di sovrapposizione dei tre inneschi, ovvero le classi comuni alle tre varianti. Si vedranno anche confronti che hanno come oggetto le classi comuni agli inneschi più somiglianti tra loro, Zp-TiSm e Zp-TiCe, i quali, come si è visto,

differiscono rispettivamente solo per la classe del Samario (Sm) e del Cerio (Ce).

3.3.1 Analisi della varianza

L'analisi della varianza, **ANOVA**, dall'inglese Analysis of Variance, è un metodo di analisi che consente di studiare le *differenze fra medie* di due o più gruppi, nel nostro caso si parla di popolazioni di inneschi. I gruppi in esame sono definiti sulla base di un singolo fattore (per prima la classe del Silicio, poi del Potassio e infine del Calcio), si parla perciò di Analisi della Varianza Univariata. Il confronto fra le medie di due gruppi, può essere eseguito con il test *t di Student* ed è un caso particolare di Analisi della Varianza.

Anche se si parla di Analisi della Varianza, in realtà l'oggetto di interesse sono le differenze tra le medie nei diversi gruppi e, proprio tramite l'analisi della variabilità all'interno dei gruppi e tra i gruppi, si è in grado di trarre conclusioni sulla differenza delle medie.

Il procedimento consiste nello scomporre la *varianza totale* (che corrisponde alla somma dei quadrati delle deviazioni dalla media generale divisa per i gradi di libertà) in due parti: la varianza tra le medie dei gruppi (*varianza fra gruppi*) e quella fra le singole osservazioni che costituiscono i gruppi (*varianza entro gruppi*). Sia

$SSQ_a = \sum_{i=1}^k n_i(m_i - m)^2$ l'espressione che indica la variabilità *fra* i gruppi;

$SSQ_w = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^{n_j} (x_{ij} - m_j)^2$ la variabilità *entro* i gruppi e infine

$SSQ_{tot} = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^{n_j} (x_{ij} - m)^2 = SSQ_a + SSQ_w$ la variabilità totale,

dove k indica il numero dei gruppi, in questo caso 3, n_j indica la numerosità del j -esimo gruppo, n la numerosità complessiva, x_{ij} il generico elemento appartenente al j -esimo gruppo, m_j la media del j -esimo gruppo e m la media generale. Per ricavare le varianze di cui sopra è necessario dividere ciascuna somma dei quadrati per i rispettivi gradi di libertà: SSQ_w possiede $(k - 1)$ gradi di libertà mentre SSQ_a ne possiede $(n - k)$ (indicati con *df* nella tabella sottostante).

Il confronto fra le due varianze viene effettuato con il test F di Fisher,

calcolando il rapporto fra varianza maggiore e la varianza minore

$$F = \frac{SSQ_a/(k-1)}{SSQ_w/(n-k)}$$

Se la *varianza tra gruppi* è la maggiore e il quoziente risulta significativo (cioè maggiore dei limiti previsti per i gradi di libertà in studio dalle apposite tabelle) si ritiene accertata, al livello di significatività rilevato, l'esistenza di differenze fra le medie dei gruppi.

Se F non supera il valore significativo, si conclude che le differenze tra le medie dei gruppi possono avere origine casuale.

		Somma dei quadrati	df	Media dei quadrati	F	Sig.
Si	Fra gruppi	2302,67	2,00	1151,34	16,46	0,00
	Entro gruppi	3287,23	47,00	69,94		
	Totale	5589,90	49,00			
K	Fra gruppi	1516,80	2,00	758,40	3,83	0,03
	Entro gruppi	9308,98	47,00	198,06		
	Totale	10825,78	49,00			
Ca	Fra gruppi	1272,98	2,00	636,49	75,50	0,00
	Entro gruppi	396,21	47,00	8,43		
	Totale	1669,19	49,00			

Tabella 3.11: ANOVA

Le significatività riscontrate nella tabella 3.11 affermano che l'Analisi della Varianza è globalmente significativa, pertanto, avendo scelto un livello di significatività pari a $\alpha = 0.05$, almeno uno dei tre gruppi è diverso dagli altri con una probabilità del 95%.

3.3.2 Test di Bonferroni

Al fine di approfondire i risultati della Analisi della Varianza, questa viene integrata dal confronto delle medie di ogni gruppo con quelle degli altri gruppi, utilizzando il test di Bonferroni, che è una versione modificata di quello di Student, utilizzato dalla procedura ANOVA del software SPSS con il quale è stata eseguita l'analisi di questi dati. Questo test consente di individuare con precisione i gruppi che, con la differenza fra le loro medie, rendono significativo il test F tra le varianze fra gruppi ed entro gruppi. Esso si basa sul confronto tra il valore t di Bonferroni e una quantità che viene di volta in volta calcolata per ogni coppia di gruppi che si esamina. Il t di Bonferroni si ricerca sulle tavole t di Student e va confrontato con il risultato della seguente formula $t_{Bonferroni} = \frac{m_i - m_j}{\sqrt{S_e^2(\frac{1}{n_i} + \frac{1}{n_j})}}$. dove S_e è la varianza entro i gruppi.

Variabile dipendente	(I) V1	(J) V1	Differenza fra medie (I-J)	Sig.
Si	1	2	-12,49(*) ¹	0,00
		3	-15,02(*)	0,00
	2	1	12,49(*)	0,00
		3	-2,53	1,00
	3	1	15,02(*)	0,00
		2	2,53	1,00
K	1	2	-2,80	1,00
		3	-14,2(*)	0,02
	2	1	2,80	1,00
		3	-11,40	0,23
	3	1	14,2(*)	0,02
		2	11,40	0,23
Ca	1	2	0,62	1,00
		3	-12,444(*)	0,00
	2	1	-0,62	1,00
		3	-13,067(*)	0,00
	3	1	12,444(*)	0,00
		2	13,067(*)	0,00

Tabella 3.12: Test di Bonferroni

¹differenza tra medie significativa al livello 0.05

Nella tabella 3.12 si osserva come le differenze tra le medie all'interno dei gruppi significative, vengono indicate l'asterisco (*). Pertanto, la media del Silicio (Si) all'interno del primo gruppo risulta significativamente diversa dalla medesima media all'interno del secondo e dal terzo gruppo, invece il secondo e il terzo gruppo non sono significativamente differenti. Per la classe del Potassio (K), sono significativamente differenti solo il primo e il terzo gruppo. Per la classe del Calcio (Ca), il terzo gruppo risulta significativamente diverso dal primo e dal secondo, mentre il primo e il secondo non sono significativamente differenti. Quindi il primo e il secondo gruppo sono significativamente diversi per il Silicio ma non per il Calcio e il Potassio.

3.3.3 Analisi Discriminante

Questo tipo di analisi, in presenza delle 3 popolazioni di inneschi differenti, permette di rispondere alle seguenti domande:

- le misurazioni di bossoli appartenenti a popolazioni diverse caratterizzano tali gruppi?
- È possibile decidere, solo a partire dalle misurazioni, a quale popolazione appartenga un singolo bossolo?
- Ovvero, è possibile determinare una regola che ad ogni bossolo, in funzione delle sue misurazioni, associ la popolazione a cui esso appartiene oppure, se è di popolazione ignota, a quale meglio si avvicina?

Per ottenere questo risultato è necessario individuare un piano (nello spazio pluridimensionale dove si collocano i nostri risultati) sul quale proiettare i nostri dati, mantenendo la maggiore separazione possibile fra i diversi gruppi. Le direzioni corrispondono agli autovettori associati agli autovalori più grandi della matrice $(SSQ_w)^{-1} \cdot SSQ_a$ (pagina 33). Nel nostro caso l'Analisi discriminante, effettuata utilizzando il software SPSS, è stata utilizzata per verificare se fra i tre inneschi presi in considerazione esistano bossoli che si discostino dal proprio gruppo nelle variabili studiate. Vengono riportati come risultati le due funzioni discriminanti, con la percentuale di varianza spiegata, la tabella riassuntiva dell'analisi (dove si evidenziano quanti casi

risultano ben classificati e quanti lo sarebbero meglio altrove) e il grafico rappresentante il piano trovato .

Nella tabella 3.13

Funzione	Autovalore	% di varianza	% cumulata	Correlazione canonica
1	4,732 ²	91,4	91,4	0,909
2	,447	8,6	100,0	0,556

Tabella 3.13: Autovalori

Funzione		
	1	2
Ca	0,817(*) ³	-0,337
K	0,184(*)	0,072
Si	0,291	0,821(*)

Tabella 3.14: Matrice di Struttura

La tabella 3.14 indica le variabili con cui, le funzioni discriminanti, indicate con 1 e 2, sono correlate: la prima funzione è legata al Calcio (Ca) e al Potassio (K) e la seconda al Silicio (Si). Gli asterischi (*) indicano la correlazione più grande fra ciascuna variabile e la funzione discriminante.

	V1	Gruppo di appartenenza previsto			Totali
		1	2	3	
Conteggio	1	26	4	0	30
	2	2	8	0	10
	3	0	1	9	10
Percentuali	1	86,7	13,3	0,0	100,0
	2	20,0	80,0	0,0	100,0
	3	0,0	10,0	90,0	100,0

Tabella 3.15: Risultati della classificazione

²per l'analisi sono state usate le prime due funzioni discriminanti canoniche

³la correlazione più grande fra ciascuna variabile e la funzione discriminante

V1	Funzione	
	1	2
1	-1,158	-0,392
2	-0,731	1,277
3	4,205	-0,102

Tabella 3.16: Funzioni ai baricentri di gruppo

Nella tabella 3.15 si riportano i risultati della classificazione. Innanzitutto, si osserva come l'86% dei casi raggruppati originali è classificato correttamente. In particolare, il terzo gruppo è ben classificato perché nove bossoli su dieci sono ben classificati e soltanto uno risulta affine al secondo gruppo (si tratta del bossolo 42 con una probabilità del 50%); il primo gruppo possiede l'87,7% dei casi ben classificati mentre 4 risultano appartenere al secondo gruppo (si tratta del bossolo 4 affine al secondo gruppo con una probabilità del 97.6%, i bossoli 11 e 12 con probabilità del 95.1% e del 60% e il bossolo 24 con una probabilità del 76.8%) ; infine il secondo gruppo ha l'80% dei casi ben classificati e soltanto due affini al primo gruppo (si tratta dei bossoli 31 e 40 che risultano affini al primo gruppo rispettivamente con una probabilità dell' 64.4% e del 58.4%). Possiamo quindi concludere che vi è una piccola sovrapposizione tra i gruppi uno e due.

La figura 3.4 nella pagina successiva mostra le disposizioni e i baricentri dei tre gruppi, mentre i valori nei baricentri vengono riportati nella tabella 3.16.

Si osserva che, per quanto riguarda la funzione 1, essa vale $-1,158$ nel baricentro del primo gruppo, -0.731 nel baricentro del secondo gruppo e infine $4,205$ nel baricentro del terzo gruppo. Tramite questi dati e osservando la figura 3.4, si nota come il terzo gruppo sia particolarmente discriminato dagli altri due gruppi tramite la funzione 1. Mentre i baricentri relativi alla funzione 2 non si distanziano notevolmente.

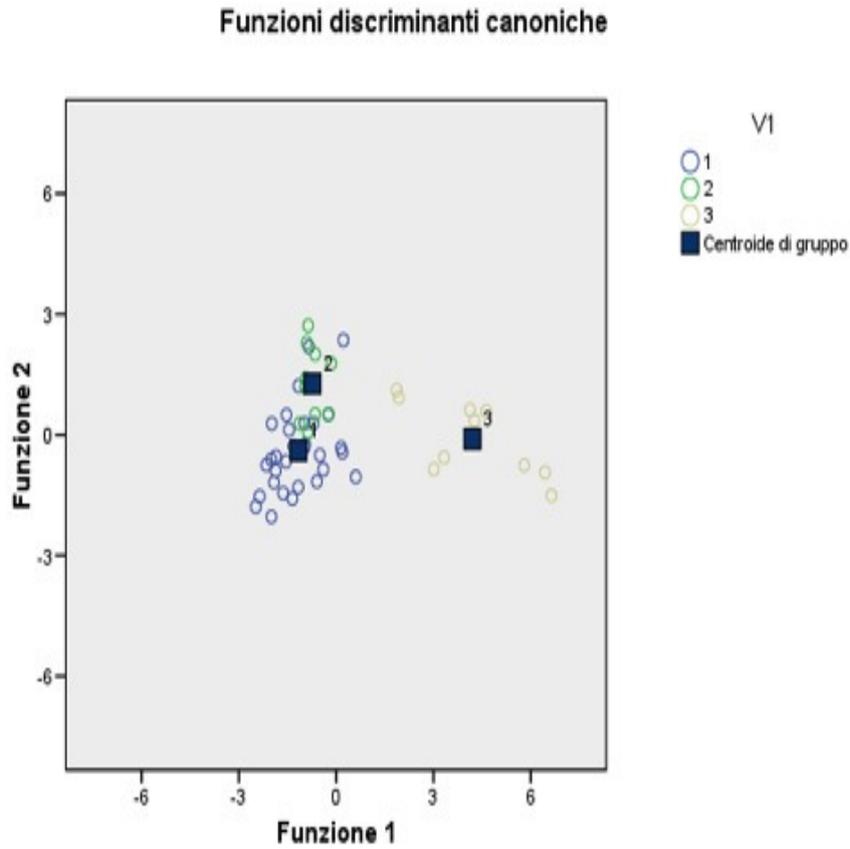


Figura 3.4: Funzioni discriminanti canoniche

3.4 Confronto grafico tra popolazioni di inneschi

Utilizzando il software *Matlab*, abbiamo descritto le distribuzioni di particelle relative ai bossoli delle tre popolazioni di innesco tramite la **Distribuzione Normale** o Gaussiana:

$$G_{m,\sigma}(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-(x-m)^2/2\sigma^2}$$

Ogni classe di suddivisione delle particelle all'interno degli inneschi viene considerata come una gaussiana normalizzata. I grafici proposti mettono a

confronto le classi comuni sia ai tre inneschi che ai due inneschi più somiglianti tra loro, Zp-TiSm e Zp-TiCe.

Tale rappresentazione permette di calcolare l'area di sovrapposizione, quindi la probabilità di sovrapposizione, delle classi comuni agli inneschi comparati. Si illustrano di seguito i confronti eseguiti e le relative considerazioni.

3.4.1 Confronto tra Zetapì-TiSm, Zetapì-TiCe, Zetapì

Le classi comuni ai tre inneschi sono la classe del Silicio (Si), del Potassio (K) e del Calcio (Ca). Vengono riportate tre rappresentazioni per ognuna delle quali viene indicato il valore esatto dell'area di sovrapposizione. Le curve di colore blu rappresentano la classe considerata relativa all'innesco Zp-TiSm, le curve di colore rosso appartengono all'innesco Zp-TiCe, mentre le curve di colore verde disegnano l'innesco base Zp.

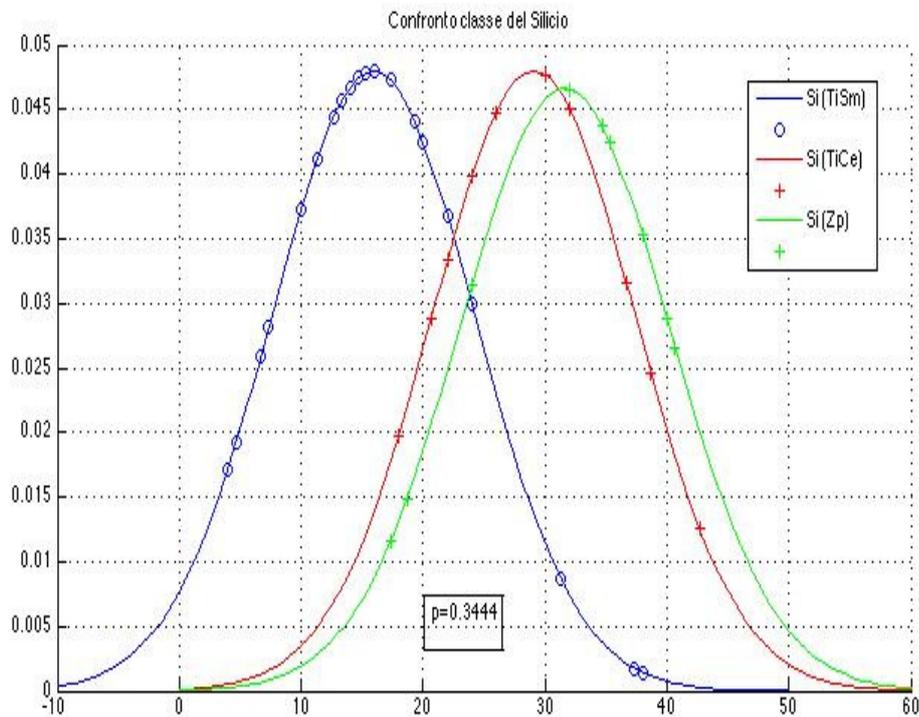


Figura 3.5: Classe del Silicio

L'area di sovrapposizione per la classe del Silicio (immagine 3.5) vale 0.344, l'area di sovrapposizione per la classe del Potassio vale 0.5936 mentre quella della classe del Calcio vale 0.0289.

Calcolando il prodotto di queste aree, ovvero il prodotto di probabilità, otteniamo che le tre tipologie di innesco si sovrappongono globalmente con una probabilità del 0.6%.

$$\prod_{i=Si,K,Ca} p_i = 0.344 \cdot 0.5936 \cdot 0.0289 = 0.0059 = 5.9 \cdot 10^{-3}$$

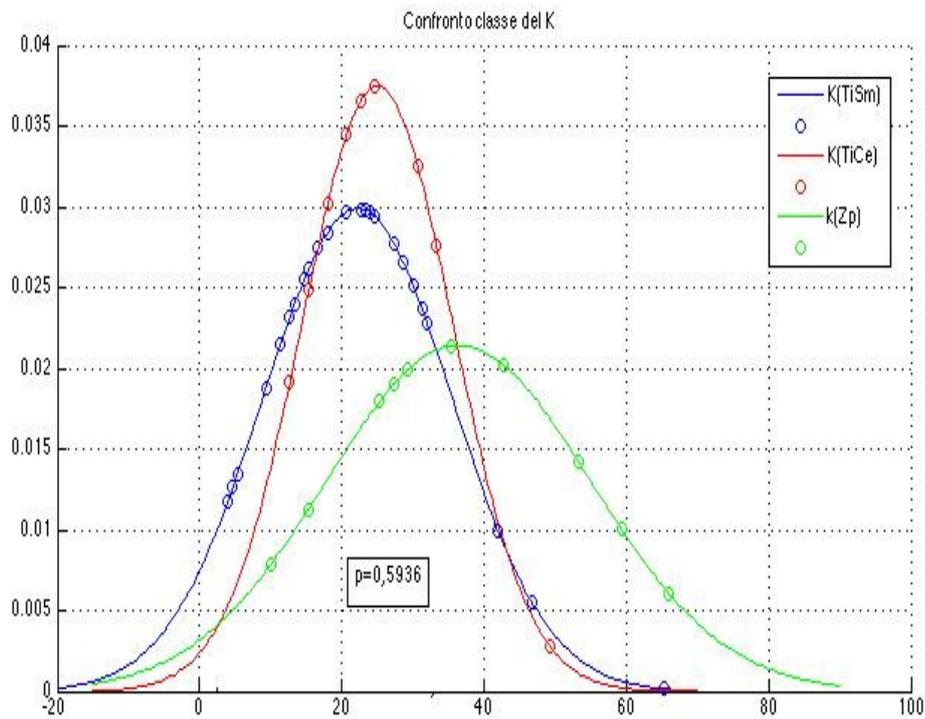


Figura 3.6: Classe del Potassio

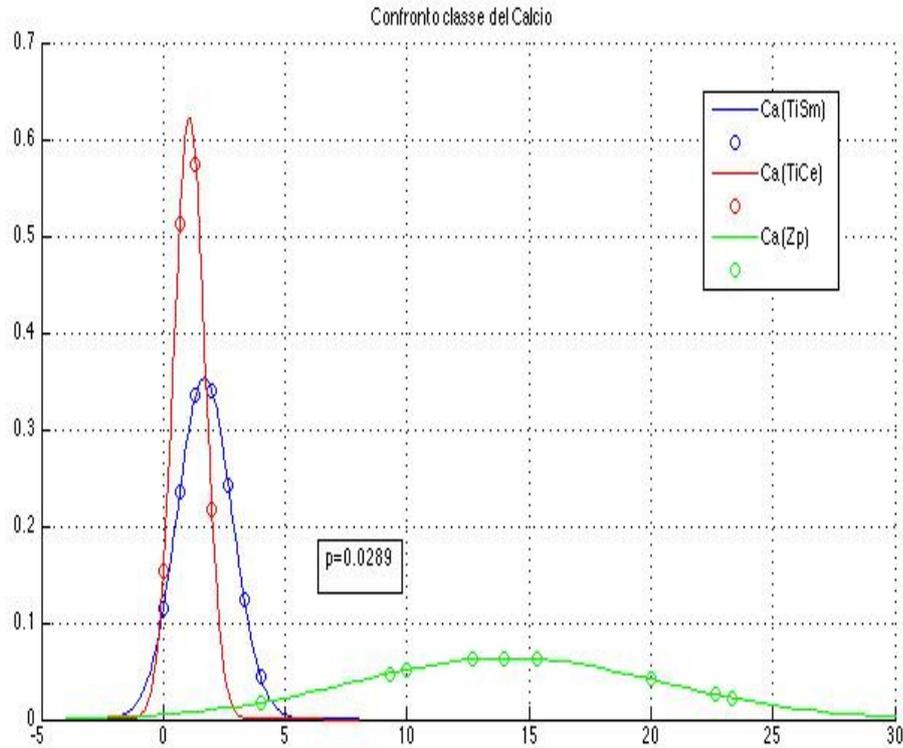


Figura 3.7: Classe del Calcio

3.4.2 Confronto tra Zetapì-TiSm e Zp-TiCe

Le classi comuni a questi inneschi sono la classe del Silicio (Si), del Potassio (K), del Calcio (Ca) e del Titanio (Ti): si sono pertanto realizzati quattro grafici e calcolate le aree di sovrapposizione. Le probabilità di sovrapposizione valgono: per la classe del Silicio 0.4293, per la classe del Potassio 0.8608, per la classe del Calcio 0.5900 e 0.6243 per la classe del Titanio.

Anche in questo caso si è calcolato il prodotto di probabilità, ottenendo

$$\prod_{i=Si,K,Ca,Ti} p_i = 0.4293 \cdot 0.8608 \cdot 0.5900 \cdot 0.6243 = 0.1361 = 13.61 \cdot 10^{-1}$$

La probabilità di sovrapposizione globale per i due inneschi è del 13.6%.

Questa probabilità risulta maggiore della precedente perché i due inneschi

confrontati hanno in comune una classe in più rispetto al precedente confronto, la classe del Titanio (Ti): hanno maggiore possibilità di sovrapporsi.

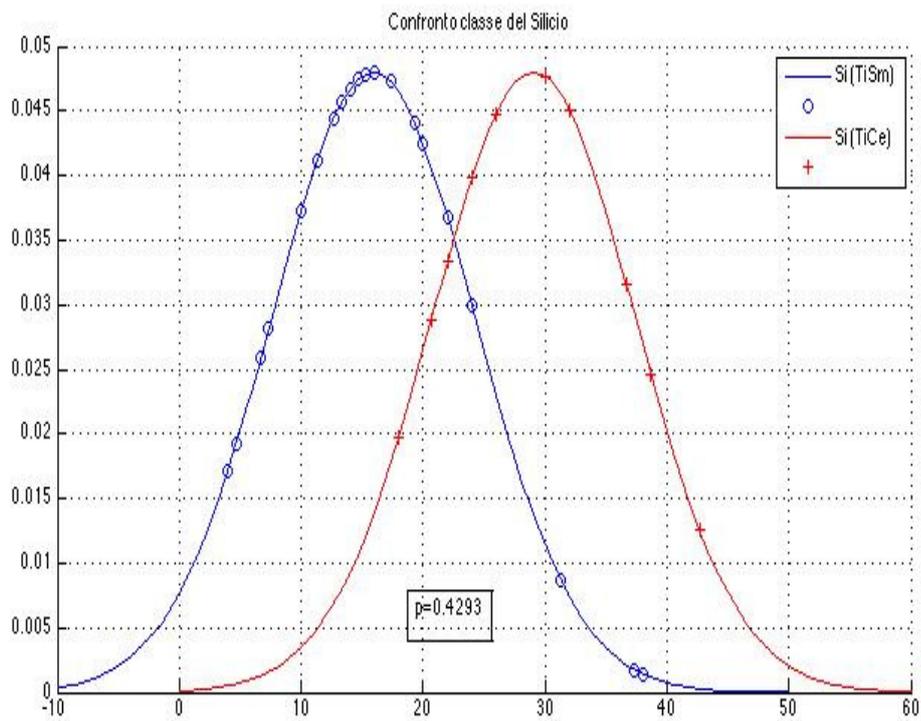


Figura 3.8: Classe del Silicio

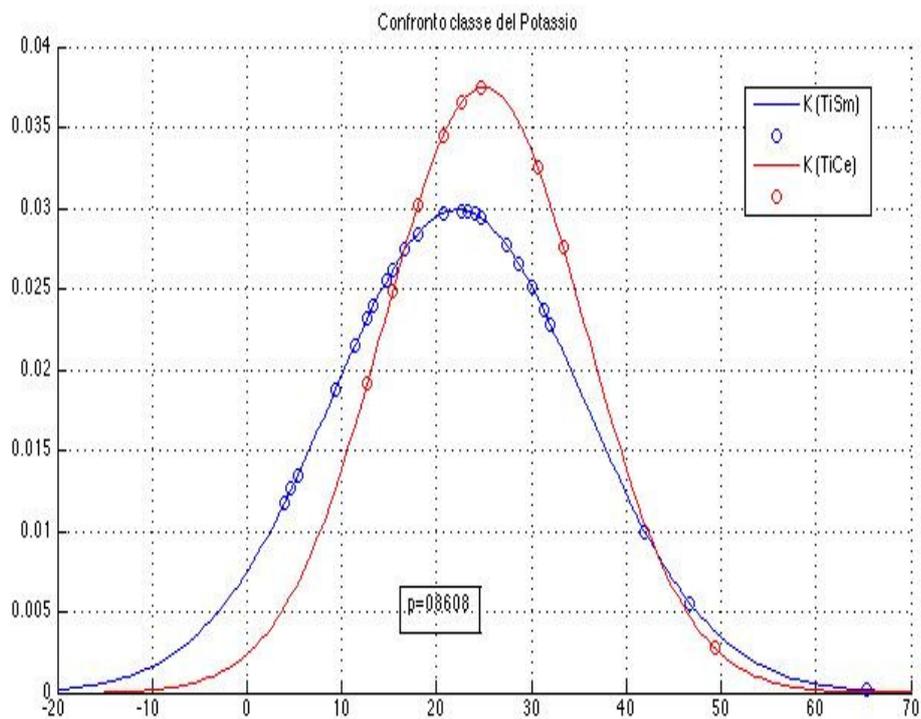


Figura 3.9: classe del Potassio

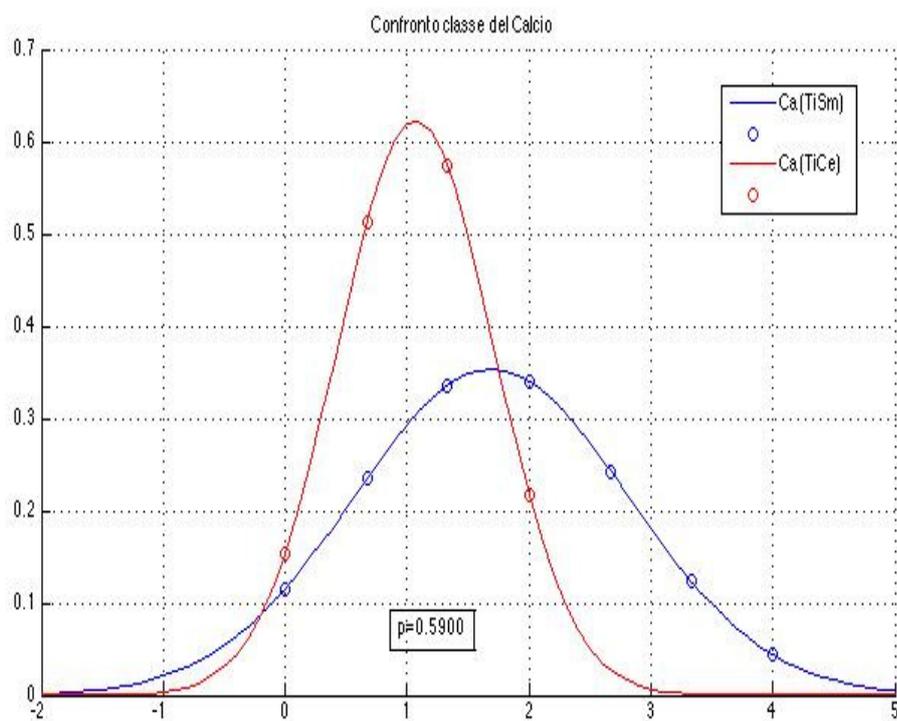


Figura 3.10: Classe del Calcio

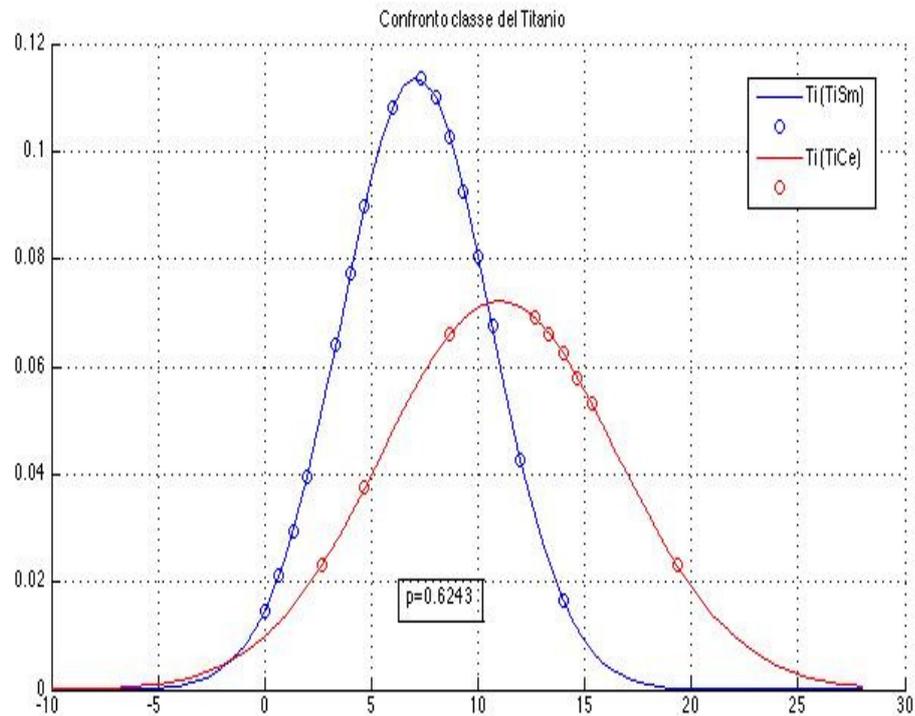


Figura 3.11: Classe del Titanio

Si è così fornito un *metodo* che consente di confrontare diverse famiglie di inneschi nelle classi comuni. A questo punto, si è cercato di ricavare risultati più significativi, da un punto di vista forense, applicando tale metodo a famiglie di inneschi diversi tra loro, ma aventi le stesse classi.

Capitolo 4

Riclassificazione dei dati ottenuti

In questa seconda parte dello studio, si è operata una *nuova classificazione* di particelle a partire dalla prima classificazione effettuata. Analizzando di nuovo gli spettri delle particelle componenti i bossoli delle tre tipologie di innesco, queste sono state classificate in base all'elemento che, nello spettro X della particella, si presentava come picco principale. Quando il picco principale risultava essere quello degli elementi chimici distinguenti le due varianti di innesco (Zp-TiSm e Zp-TiCe) quindi il Titanio (Ti) e il Samario (Sm) per il primo innesco e Titanio (Ti) e Cerio (Ce) per il secondo innesco, le particelle aventi questo spettro sono state classificate in base all'elemento che si presentava come *secondo picco principale*, ovvero il picco immediatamente più alto a quello degli elementi chimici discriminanti.

La riclassificazione delle particelle offre la possibilità di diminuire il numero di classi e di ampliare il numero di particelle al loro interno. Inoltre, le due varianti di innesco possono essere meglio confrontate con l'innesco Zetapi originale.

Questa nuova riclassificazione simula di fatto casi riscontrabili nella realtà: non contemplando le classi discriminanti i due inneschi e valutando solo le classi comuni ai due inneschi, si sta simulando il caso in cui si hanno dubbi sulla appartenenza dei residui alle tre famiglie di inneschi. Si confronteranno

infatti famiglie di inneschi diversi ma che condividono le stesse classi. Si parla di simulazione perché a priori si è a conoscenza dell'origine dei residui in esame ma, riclassificando gli inneschi nella modalità sopra descritta, non si tiene conto delle differenze principali.

Le uniche classi per la prima e la seconda variante di innesco sono quindi quella del Silicio (Si), del Potassio (K) e del Calcio (Ca).

4.1 Le popolazioni delle famiglie di bossoli

Si descrivono le due nuove popolazioni relative alle due tipologie di innesco riclassificate.

4.1.1 Primo innesco riclassificato

La famiglia del primo innesco riclassificato possiede lo stesso numero di bossoli dell'innesco Zp-TiSm, 30. Si riportano i dati dei valori assoluti e percentuali dei dati riclassificati nelle tabelle 6.2 nella pagina successiva.

Per ogni classe si sono calcolati i valori di media, deviazione standard e coefficiente di variazione, consultabili nella tabella 6.3. La classe del Silicio (Si) risulta essere quella con il valore di *media* più elevata, 55.60 mentre la *deviazione standard* è molto simile sia per la classe del Potassio (K) che per la classe del Silicio (rispettivamente 13.76 e 13.19) La classe del Calcio (Ca) ha il coefficiente di variazione più elevato, 55.28.

	Si	K	Ca
MEDIA	55,60	38,58	5,82
DEV.STAND	13,19	13,76	3,22
CV	23,72	35,67	55,28

Tabella 4.1: Primo innesco riclassificato

	Si	K	Ca		Si	K	Ca
RC BS 1	75	59	16	RC BS 1	50,00	39,33	10,67
RC BS 2	67	71	12	RC BS 2	44,67	47,33	8,00
RC BS 3	72	74	4	RC BS 3	48,00	49,33	2,67
RC BS 4	87	59	4	RC BS 4	58,00	39,33	2,67
RC BS 5	105	28	17	RC BS 5	70,00	18,67	11,33
RC BS 6	76	68	6	RC BS 6	50,67	45,33	4,00
RC BS 7	95	37	18	RC BS 7	63,33	24,67	12,00
RC BS 8	73	72	5	RC BS 8	48,67	48,00	3,33
RC BS 9	80	58	12	RC BS 9	53,33	38,67	8,00
RC BS 10	75	71	4	RC BS 10	50,00	47,33	2,67
RC BS 11	101	45	4	RC BS 11	67,33	30,00	2,67
RC BS 12	85	60	5	RC BS 12	56,67	40,00	3,33
RC BS 13	113	21	16	RC BS 13	75,33	14,00	10,67
RC BS 14	105	37	8	RC BS 14	70,00	24,67	5,33
RC BS 15	55	87	8	RC BS 15	36,67	58,00	5,33
RC BS 16	57	82	11	RC BS 16	38,00	54,67	7,33
RC BS 17	82	51	17	RC BS 17	54,67	34,00	11,33
RC BS 18	115	35	0	RC BS 18	76,67	23,33	0,00
RC BS 19	94	52	4	RC BS 19	62,67	34,67	2,67
RC BS 20	118	24	8	RC BS 20	78,67	16,00	5,33
RC BS 21	84	51	15	RC BS 21	56,00	34,00	10,00
RC BS 22	95	48	7	RC BS 22	63,33	32,00	4,67
RC BS 23	66	71	13	RC BS 23	44,00	47,33	8,67
RC BS 24	103	39	8	RC BS 24	68,67	26,00	5,33
RC BS 25	77	66	7	RC BS 25	51,33	44,00	4,67
RC BS 26	78	65	7	RC BS 26	52,00	43,33	4,67
RC BS 27	63	79	8	RC BS 27	42,00	52,67	5,33
RC BS 28	104	39	7	RC BS 28	69,33	26,00	4,67
RC BS 29	70	73	7	RC BS 29	46,67	48,67	4,67
RC BS 30	32	114	4	RC BS 30	21,33	76,00	2,67

Tabella 4.2: Valori assoluti e percentuali degli sparatori del primo innesco riclassificato

4.1.2 Secondo innesco riclassificato

La famiglia del secondo innesco riclassificato possiede 10 bossoli. Si riportano i dati dei valori assoluti e percentuali dei dati riclassificati nelle tabelle 6.4.

	Si	K	Ca		Si	K	Ca
RC BS 31	81	64	5	RC BS 31	54,00	42,67	3,33
RC BS 32	110	39	1	RC BS 32	73,33	26,00	0,67
RC BS 33	100	46	4	RC BS 33	66,67	30,67	2,67
RC BS 34	84	61	5	RC BS 34	56,00	40,67	3,33
RC BS 35	69	74	7	RC BS 35	46,00	49,33	4,67
RC BS 36	113	35	2	RC BS 36	75,33	23,33	1,33
RC BS 37	78	70	2	RC BS 37	52,00	46,67	1,33
RC BS 38	52	97	1	RC BS 38	34,67	64,67	0,67
RC BS 39	90	59	1	RC BS 39	60,00	39,33	0,67
RC BS 40	93	52	5	RC BS 40	62,00	34,67	3,33

Tabella 4.3: Valori assoluti e percentuali degli sparatori del secondo innesco riclassificato

Per ogni classe si sono calcolati i valori di media, deviazione standard e coefficiente di variazione, consultabili nella tabella 6.5. La classe del Potassio (K) possiede *media* e *deviazione standard* più alti, 49.36 e 7.99 rispettivamente. Mentre la classe del Calcio (Ca) risulta la più variabile con un *coefficiente di variazione* pari a 65.62.

	Si	K	Ca
MEDIA	58,00	39,80	2,20
DEV STAND	12,36	12,19	1,44
CV	21,31	30,62	65,54

Tabella 4.4: Secondo innesco riclassificato

4.1.3 Descrizione delle classi comuni ai tre inneschi riclassificati

Si riportano i dati elaborati, suddivisi all'interno delle classi comuni alle tre tipologie di innesco. Tramite la riclassificazione, le classi comuni sono ancora quella del Silicio (Si), del Potassio (K) e del Calcio (Ca). Anche in questo caso i tre inneschi vengono numerati da 1 a 3. Vengono inoltre riportati i valori di minimo e massimo per le classi all'interno di ogni innesco e l'*intervallo di confidenza* della media al 95% di probabilità.

	Inneschi	N	Media	Dev. std.	Errore std	Intervallo di confidenza 95 % per la media		Minimo	Massimo
						Limite inferiore	Limite superiore		
Si	1	30	55,60	13,190	2,408	50,67	60,53	21	79
	2	10	58,00	12,361	3,909	49,16	66,84	35	75
	3	10	31,60	8,562	2,707	25,48	37,72	17	41
	Totale	50	51,28	15,626	2,210	46,84	55,72	17	79
K	1	30	38,58	13,76	2,51	33,44	43,72	14,00	76,00
	2	10	39,80	12,19	3,85	31,08	48,52	23,33	64,67
	3	10	36,40	18,63	5,89	23,07	49,73	10,00	66,00
	Totale	50	38,39	14,30	2,02	34,32	42,45	10,00	76,00
Ca	1	30	5,82	3,22	0,59	4,62	7,02	0,00	12,00
	2	10	2,20	1,44	0,46	1,17	3,23	0,67	4,67
	3	10	14,13	6,28	1,99	9,64	18,63	4,00	23,33
	Totale	50	6,76	5,44	0,77	5,21	8,31	0,00	23,33

Tabella 4.5: Descrittiva

4.2 Confronto tra popolazioni di inneschi

Si riportano i risultati dell'*Analisi della Varianza e Analisi Discriminante* utili a confrontare i risultati ottenuti dalle tre tipologie di innesco in seguito alla riclassificazione delle particelle. Le comparazioni vengono studiate all'interno delle classi di sovrapposizione delle tre varianti di innesco.

4.2.1 Analisi della Varianza

Si riportano i dati dell'analisi nella tabella 4.6.

Le significatività riscontrate nella tabella 4.6 affermano che l'Analisi è significativa solamente per le classi del Silicio (Si) e del Calcio (Ca). Per

		Somma dei quadrati	df	Media dei quadrati	F	Sig.
Si	Fra gruppi	4884,480	2	2442,240	16,213	,000
	Entro gruppi	7079,822	47	150,635		
	Totale	11964,302	49			
K	Fra gruppi	60,539	2	30,270	,143	,867
	Entro gruppi	9953,763	47	211,782		
	Totale	10014,302	49			
Ca	Fra gruppi	777,979	2	388,990	27,106	,000
	Entro gruppi	674,474	47	14,351		
	Totale	1452,453	49			

Tabella 4.6: ANOVA

queste due classi, pertanto, almeno uno dei tre gruppi risulta diverso dagli altri con una probabilità del 95% (il livello di significatività è $\alpha = 0.05$).

4.2.2 Test di Bonferroni

Si approfondiscono quindi i risultati dell'Analisi della Varianza tramite il test di Bonferroni per le classi del Silicio e del Calcio. I risultati vengono riportati nella tabella 4.7.

Variabile dipendente	(I) V1	(J) V1	Differenza fra medie (I-J)	Sig.
Si	1	2	-2,400	1,000
		3	24,000(*) ¹	,000
	2	1	2,400	1,000
		3	26,400(*)	,000
	3	1	-24,000(*)	,000
		2	-26,400(*)	,000
Ca	1	2	3,62(*)	,036
		3	-8,31(*)	,000
	2	1	-3,62(*)	,036
		3	-11,93(*)	,000
	3	1	8,31(*)	,000
		2	11,93(*)	,000

Tabella 4.7: Test di Bonferroni

¹differenza tra medie significativa al livello 0.05

I gruppi che, con la differenza fra le loro medie rendono significativo il test F tra le varianze fra gruppi ed entro gruppi, sono segnalati con un asterisco (*). Per la classe del Silicio (Si) il terzo gruppo è significativamente diverso dal primo e dal secondo, mentre il primo e il secondo non sono significativamente diversi. Per la classe del Calcio, il primo gruppo è significativamente diverso dal secondo e dal terzo gruppo, i quali, a loro volta, sono significativamente differenti tra loro.

4.2.3 Analisi Discriminante

È stata utilizzata per verificare se fra i tre inneschi riclassificati, esistano bossoli che si discostino dal proprio gruppo nelle variabili studiate. Si riportano le funzioni discriminanti, la tabella riassuntiva dell'analisi effettuata (dove si evidenziano quanti casi risultano ben classificati e quanti lo sarebbero meglio altrove), i valori nei baricentri e il grafico rappresentante il piano trovato.

	Funzione	
	1	2
Si	,355(*) ²	-,043
Ca	-,441	,82(*)
K	,031	-,076(*)

Tabella 4.8: Matrice di Struttura

Dalla tabella 4.8 osserviamo che la funzione 1 è legata al Silicio (Si), mentre la funzione 2 alle classi del Calcio (Ca) e del Potassio (K). Nella tabella 4.9 si riportano i risultati della classificazione. Il 78% dei casi raggruppati risulta classificato correttamente. In particolare il terzo e il secondo gruppo sono classificati correttamente. Possiedono il 90% dei casi ben classificato e ciascuno possiede un caso che risulta appartenere al primo gruppo (si tratta del bossolo 42 affine al gruppo uno con una probabilità del 57.5% e del bossolo 35, affine al primo gruppo con una probabilità del 61.4%). Il primo gruppo possiede l'70% dei casi ben classificato: 9 casi risultano ap-

²la correlazione più grande fra ciascuna variabile e la funzione discriminante

partenere al secondo gruppo (si tratta dei bossoli 3,4,10,11,12,18,19,21,28, tutti con probabilità superiore al 50%).

	V1	Gruppo di appartenenza previsto			Totali
		1	2	3	
Conteggio	1	21	9		30
	2	1	9		10
	3	1		9	10
Percentuale	1	70,0	30,0	,0	100,0
	2	10,0	90,0	,0	100,0
	3	10,0	,0	90,0	100,0

Tabella 4.9: Risultati della classificazione

La tabella 4.10 riporta i valori delle funzioni calcolati nei baricentri dei tre gruppi. Anche in questo caso possiamo osservare come la funzione 1 discrimini i primi due gruppi dal terzo, (nel baricentro vale -4.519). I baricentri e la disposizione dei tre gruppi può essere osservata nel grafico 4.1 nella pagina successiva.

Funzione		
V1	1	2
1	1,021	,246
2	1,457	-,684
3	-4,519	-,054

Tabella 4.10: Funzioni ai baricentri di gruppo

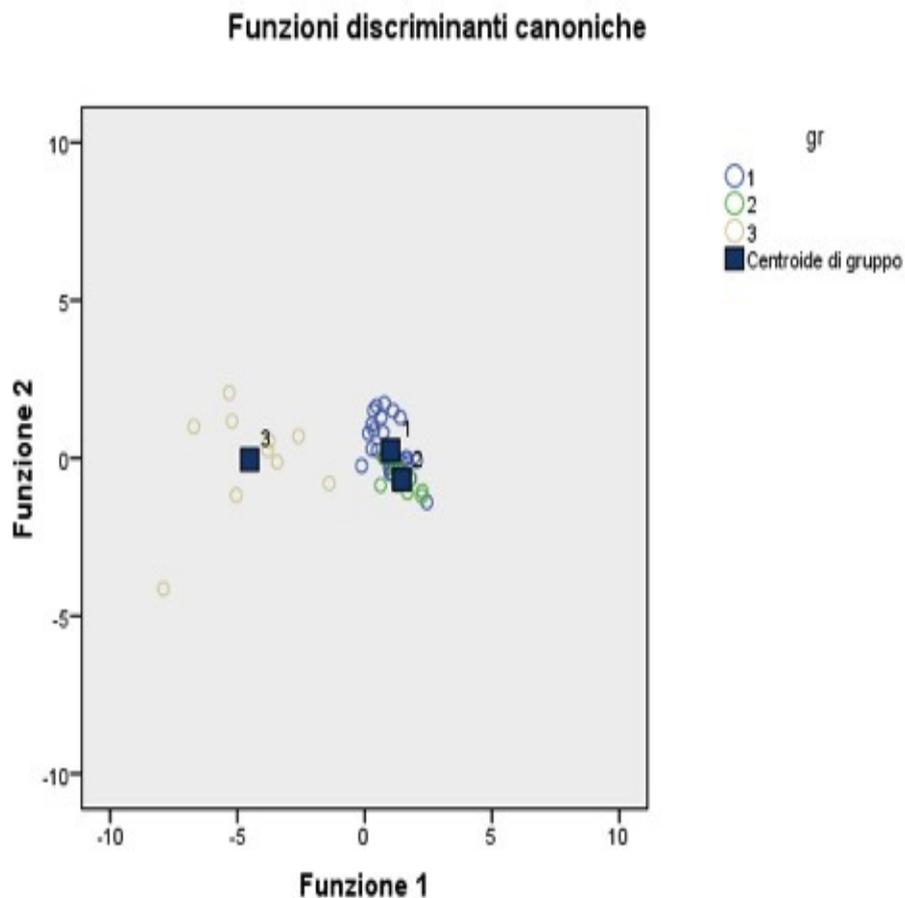


Figura 4.1: Funzioni discriminanti canoniche

4.3 Confronto grafico tra popolazioni di inneschi riclassificati

Come nel caso delle tre famiglie di inneschi appartenenti alla prima classificazione effettuata, si sono descritte le distribuzioni di particelle relative ai bossoli delle tre popolazioni di innesco tramite la **Distribuzione Normale** o Gaussiana.

Ogni classe di suddivisione delle particelle viene considerata come una gaus-

siana normalizzata. In questo caso, i grafici proposti mettono a confronto le classi comuni ai tre inneschi ed in particolare si mostrano confronti tra coppie di inneschi. Indicando con RC gli inneschi riclassificati, le coppie confrontate sono $RC\ Z_p\text{-TiSm}$ con Z_p , $RC\ Z_p\text{-TiCe}$ con Z_p e infine $RC\ Z_p\text{-TiSm}$ con $RC\ Z_p\text{-TiCe}$.

Le curve di colore blu rappresentano la classe considerata relativa all'innesco $RC\ Z_p\text{-TiSm}$, quelle di colore rosso la classe relativa all'innesco $RC\ Z_p\text{-TiCe}$ e quelle di colore verde l'innesco Z_p .

4.3.1 Confronto tra i tre inneschi riclassificati

Si sono realizzati tre grafici, tanti quante le classi comuni ai tre inneschi riclassificati. In ogni grafico si riporta il valore dell'area di sovrapposizione per ogni classe.

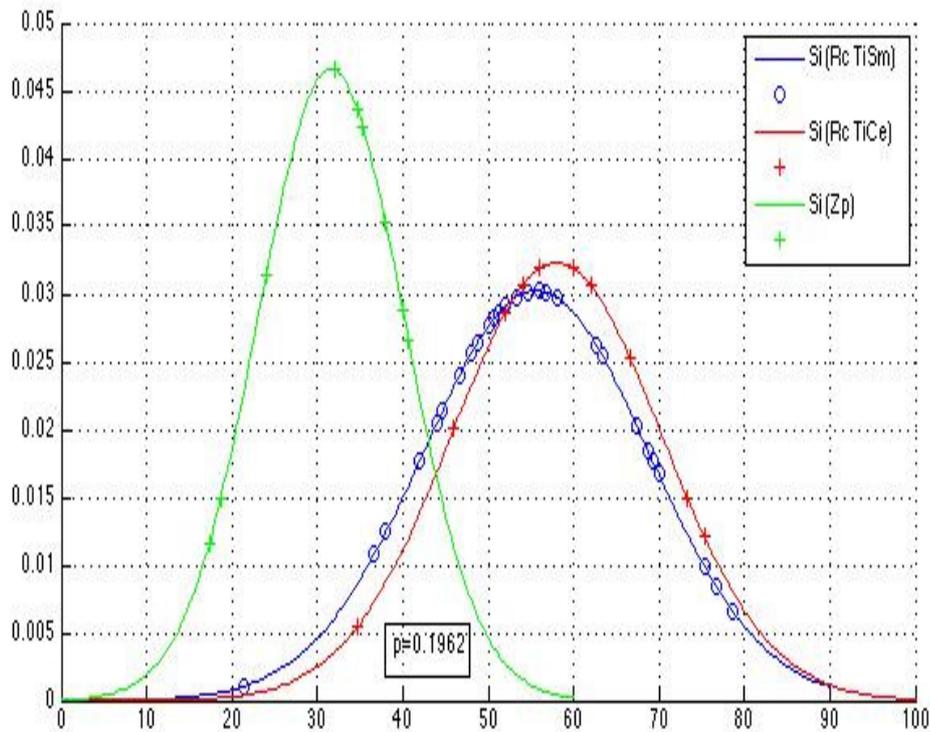


Figura 4.2: Classe del Silicio riclassificato

L'area di sovrapposizione, quindi la probabilità di sovrapposizione per la classe del Silicio (figura 4.2), vale 0.1962.

La figura 4.3 mostra l'area di sovrapposizione per la classe del Potassio: essa vale 0.7784 .

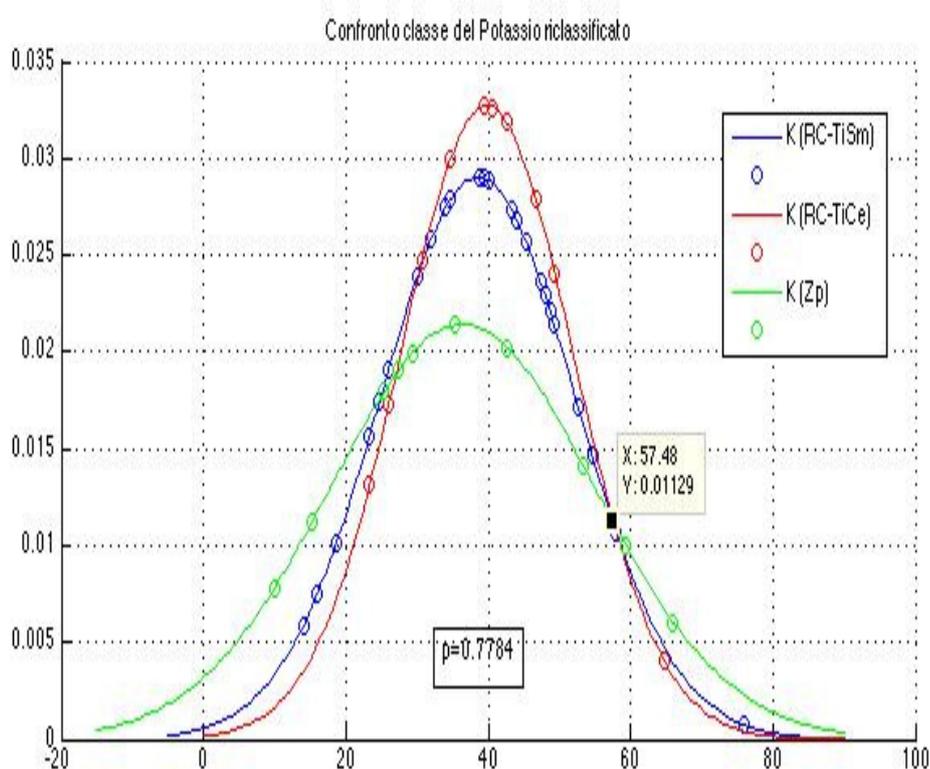


Figura 4.3: Classe del Potassio riclassificato

La probabilità di sovrapposizione per la classe del Calcio invece, vale 0.0901, figura 4.4.

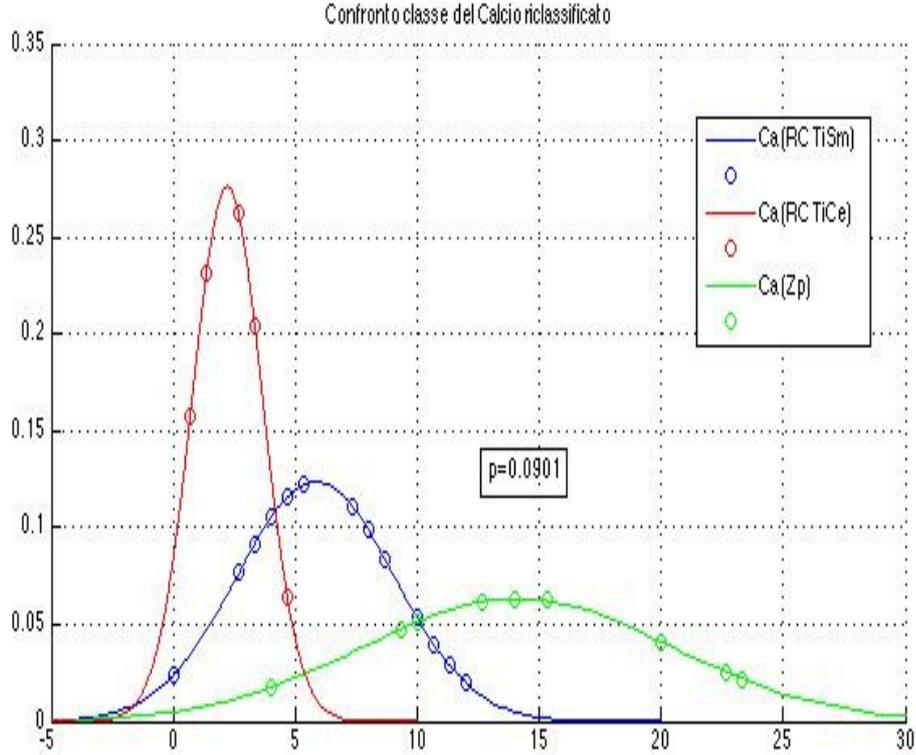


Figura 4.4: Classe del Calcio riclassificato

Calcolando il prodotto delle probabilità ricavate dal calcolo delle aree di sovrapposizione, otteniamo la probabilità di sovrapposizione globale delle tre tipologie di innesco riclassificate nelle classi comuni.

$$\prod_{i=Si,K,Ca} p_i = 0.1962 \cdot 0.7784 \cdot 0.0901 = 0.0137 = 1.37 \cdot 10^{-2}$$

Le classi comuni ai tre inneschi riclassificati si sovrappongono globalmente al 1.37%.

Si può concludere che i tre inneschi riclassificati hanno distribuzioni ben diverse tra loro e che la selezione delle classi operata comporta un grado di sovrapposizione maggiore rispetto a quanto determinato nei confronti tra i tre inneschi non riclassificati (probabilità del 0.6%): infatti nel caso precedente la classificazione era maggiormente strutturata e il numero di classi condivise era minore.

4.3.2 Confronto tra RC Zp-TiSm e Zp

Si riportano i grafici delle classi comuni ai due inneschi. Esse sono la classe del Silicio, del Potassio e del Calcio.

Nella figura 4.5 ricaviamo la probabilità di sovrapposizione della classe del Silicio all'interno di questi due inneschi, essa vale 0.2608.

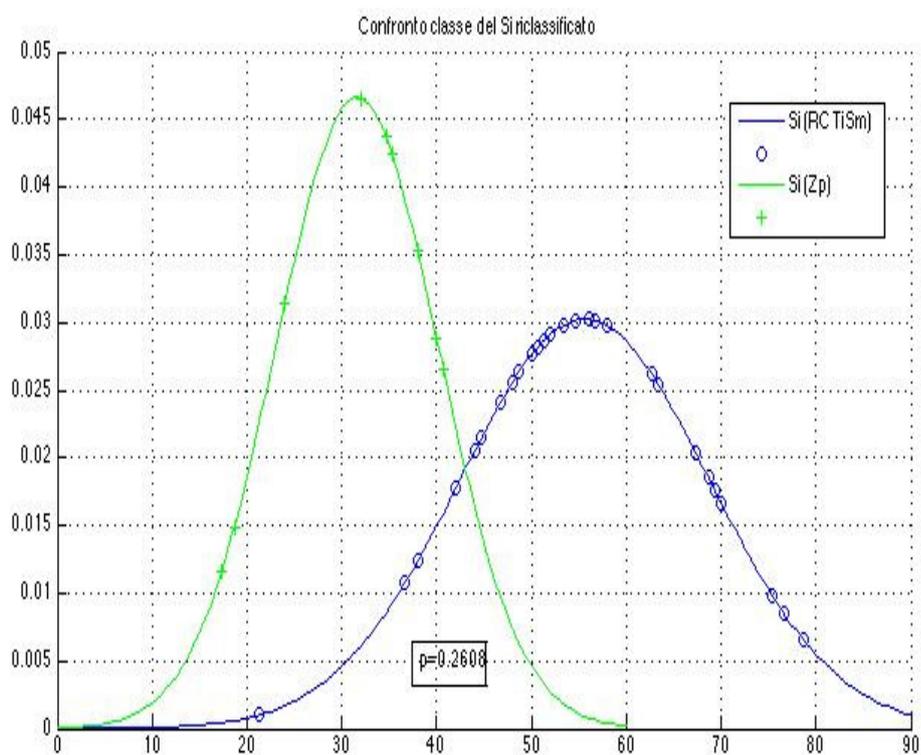


Figura 4.5: Classe del Silicio riclassificato

La figura 4.6 riporta la probabilità di sovrapposizione della classe del Potassio, 0.8386. Mentre nella figura 4.7 viene rappresentata l'area comune ai due inneschi in esame per la classe del Calcio. Essa vale 0.3472 (pagine successive).

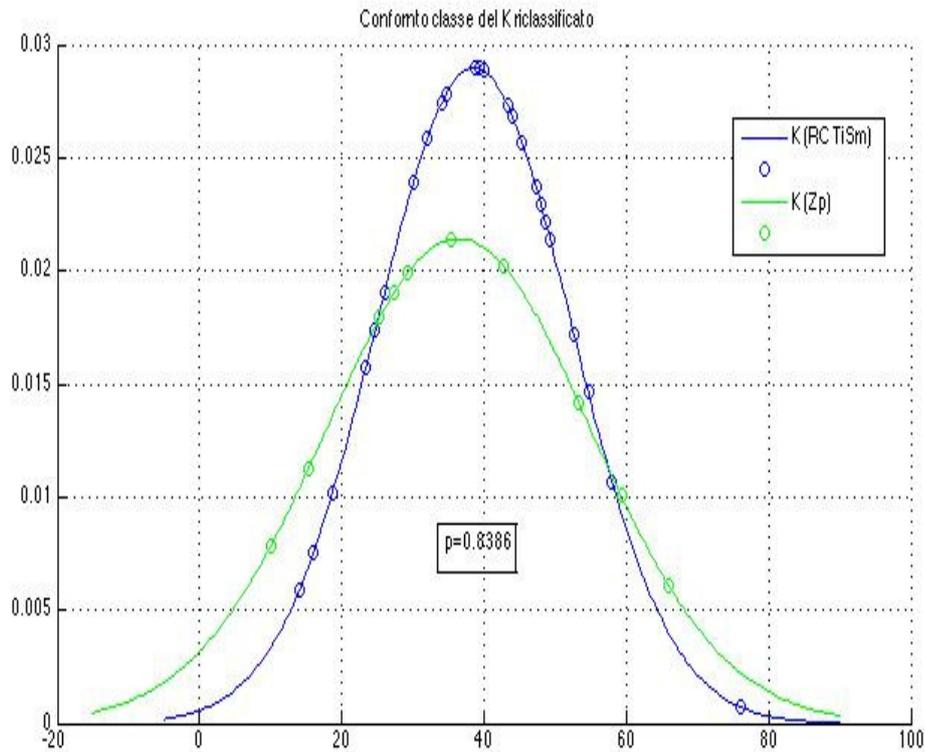


Figura 4.6: Classe del Potassio riclassificato

Calcolando la probabilità di sovrapposizione globale dei due inneschi presi in esame, nelle classi comuni, si ottiene

$$\prod_{i=Si,K,Ca} p_i = 0.2608 \cdot 0.8386 \cdot 0.3472 = 0.0759 = 7.59 \cdot 10^{-2}$$

Le classi comuni agli inneschi RC Zp-TiSm e Zp si sovrappongono globalmente al 7.6 %.

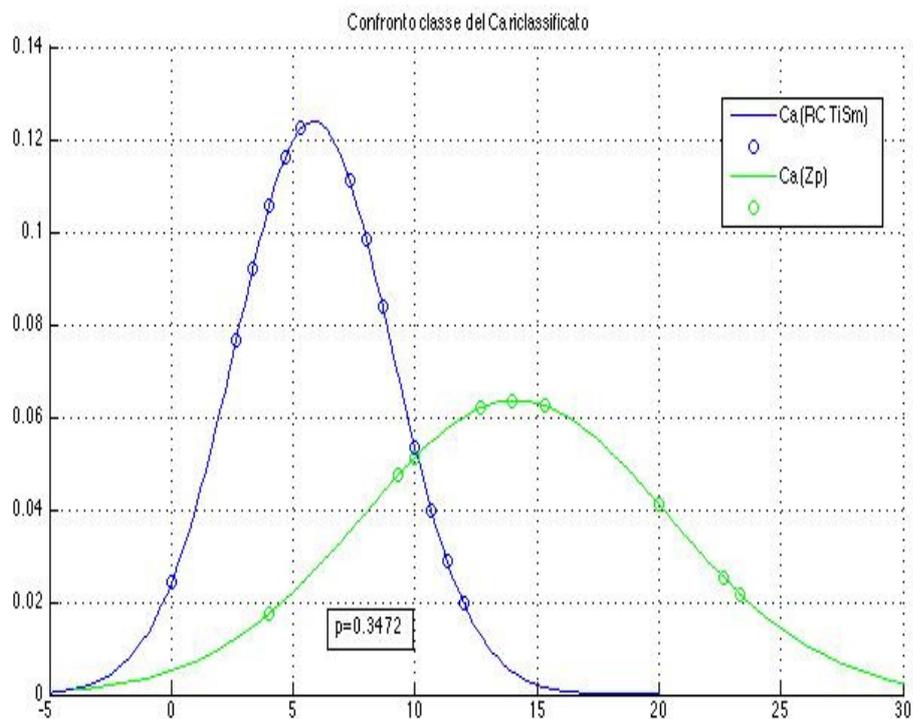


Figura 4.7: Classe del Calcio riclassificato

4.3.3 Confronto tra RC Zp-TiCe e Zp

Le figure 4.8, 4.9 e 4.10 riportano le aree di sovrapposizione delle classi comuni ai due inneschi considerati. Per la classe del Silicio, del Potassio e del Calcio esse valgono rispettivamente 0.1962, 0.7817 e 0.0901.

La probabilità complessiva vale

$$\prod_{i=Si,K,Ca} p_i = 0.1962 \cdot 0.7817 \cdot 0.0901 = 0.0138 = 1.38 \cdot 10^{-2}$$

da cui si ricava che la probabilità di sovrapposizione globale è del 1.38%.

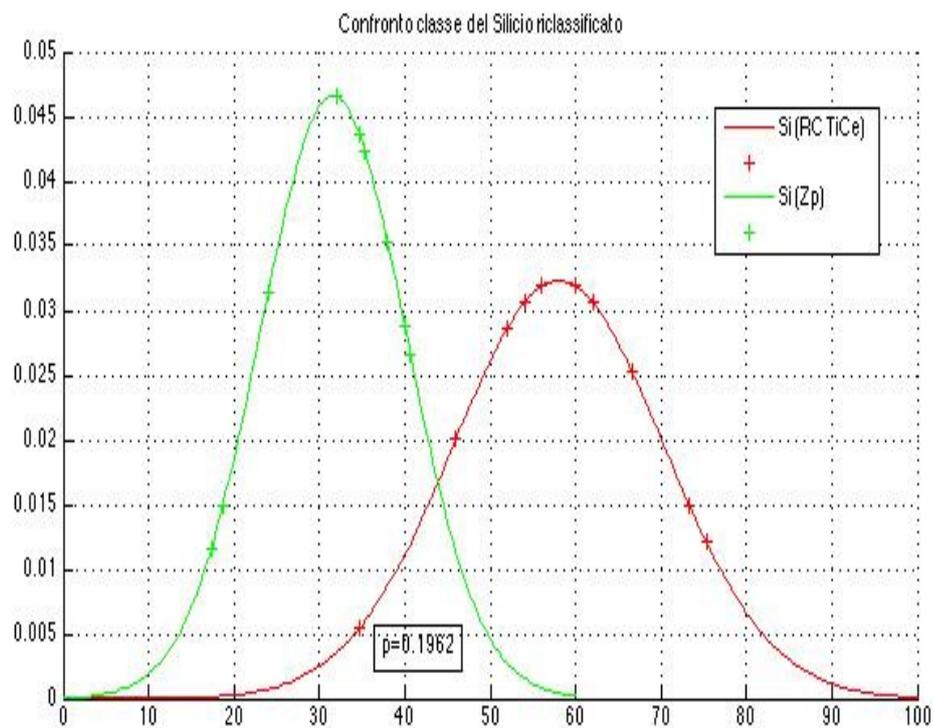


Figura 4.8: Classe del Silicio riclassificato

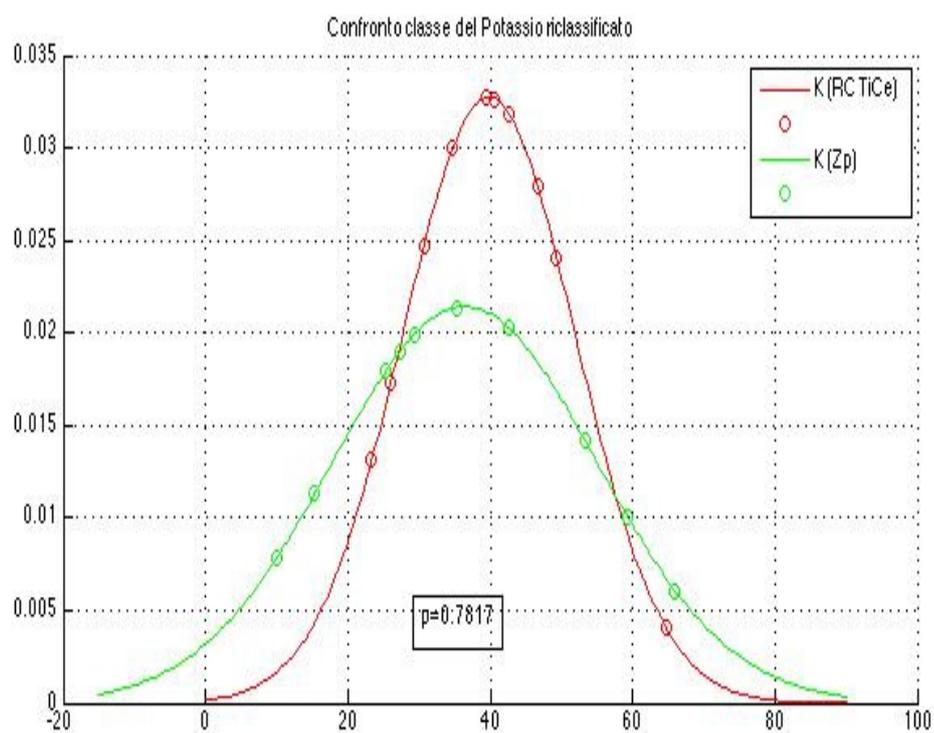


Figura 4.9: Classe del Potassio riclassificato

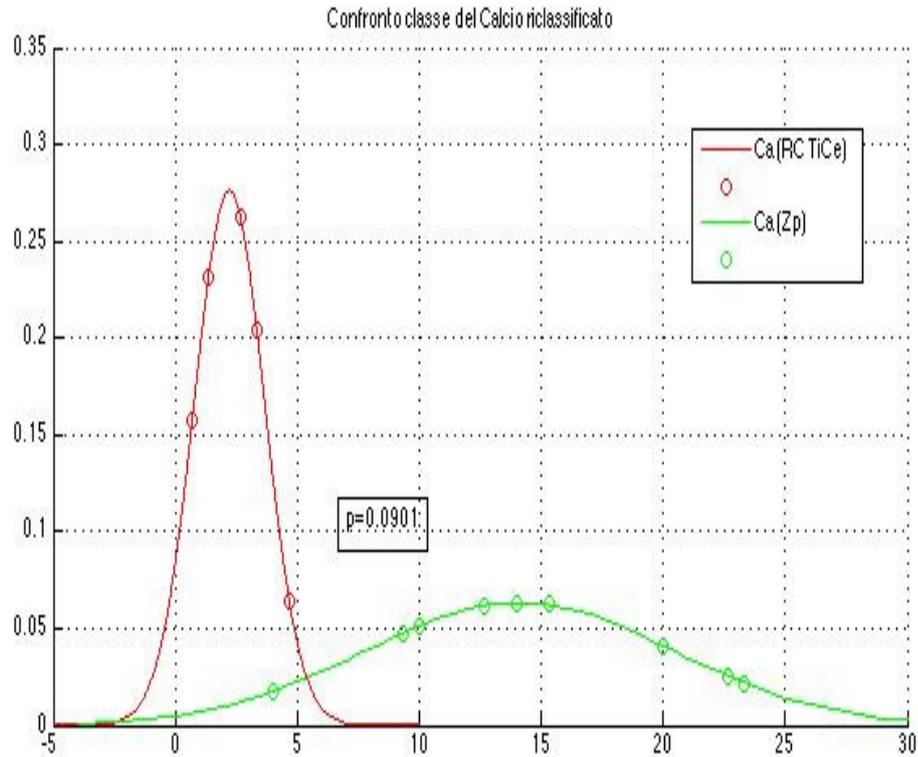


Figura 4.10: Classe del Calcio riclassificato

I valori delle probabilità fino adesso calcolati sottolineano che, aggiungere Titanio (Ti) e Samario (Sm) o Titanio e Cerio (Ce) all'innesco base Zetapì, porta ad un livello di 'somiglianza' con l'innesco Zetapì, con valori compresi tra il 1.38% e il 7.6%. Questo significa che gli inneschi confrontati si assomigliano ma le percentuali di sovrapposizione sono basse.

4.3.4 Confronto tra RC Zp-TiSm e RC Zp-TiCe

Si riportano i grafici delle classi comuni ai due inneschi che più degli altri si assomigliano, in quanto, grazie alla riclassificazione, possiedono entrambi le medesime classi di suddivisione delle particelle pure essendo inneschi differenti. Si esaminano la classe del Silicio, del Potassio e del Calcio. Le figure seguenti, 4.11, 4.12 e 4.13, riportano il valore delle aree di sovrapposizioni nelle classi che compongono i due inneschi. L'area del Silicio vale

0.9058, l'area del Potassio vale 0.9206 mentre l'area del Calcio vale 0.3891.

Il prodotto delle probabilità

$$\prod_{i=Si,K,Ca} p_i = 0.9058 \cdot 0.9206 \cdot 0.3891 = 0.3244 = 32.44 \cdot 10^{-2}$$

indica che le classi degli inneschi si sovrappongono al 32.44%.

Fra le tre coppie di confronti effettuati, questi inneschi riclassificati hanno un grado di somiglianza maggiore. Questo dato conferma l'utilizzo della medesima la strategia di produzione per le due varianti di inneschi, che prevede la modifica dell'innesco base Zetapi, introducendo gli ossidi di Titanio e di un'altra terra rara, indipendentemente da quale essa sia (Samarium o Cerio). Trascurando le specificità dei due inneschi, di fatto questi si assomigliano. Risulta inoltre chiaro il fatto che una minore strutturazione nella scelta delle classi, quindi una diminuzione del grado di dettaglio, comporta un aumento della percentuale di sovrapposizione degli inneschi (da 13.6% per i due inneschi non riclassificati a 32.44% per i due inneschi riclassificati).

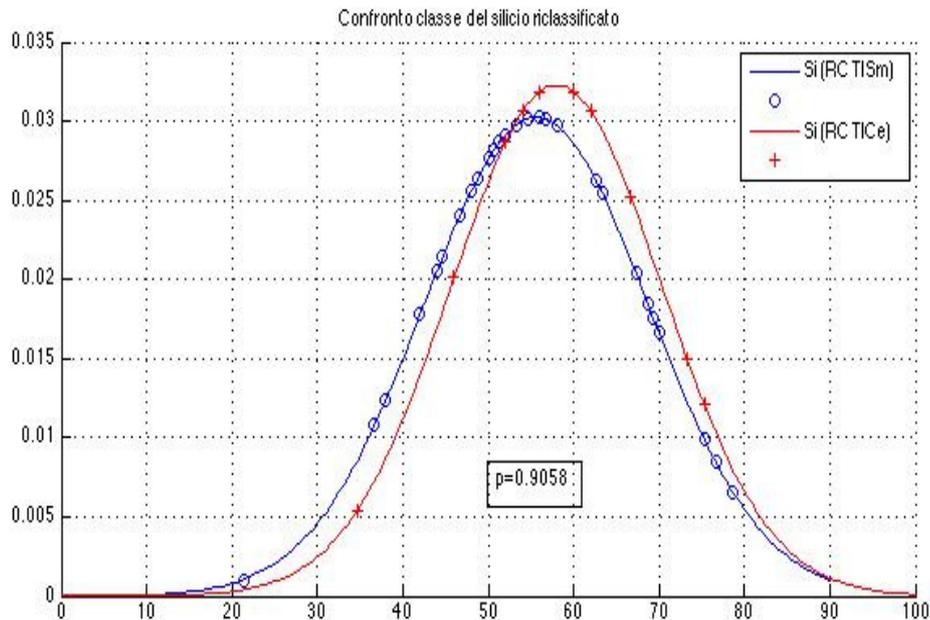


Figura 4.11: Classe del Silicio riclassificato

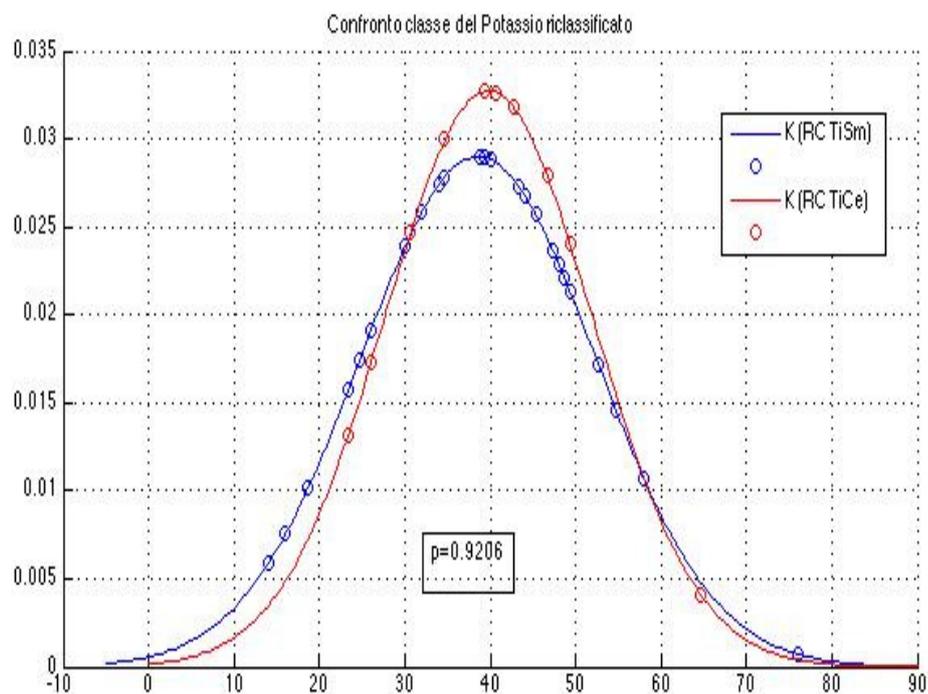


Figura 4.12: Classe del Potassio riclassificato

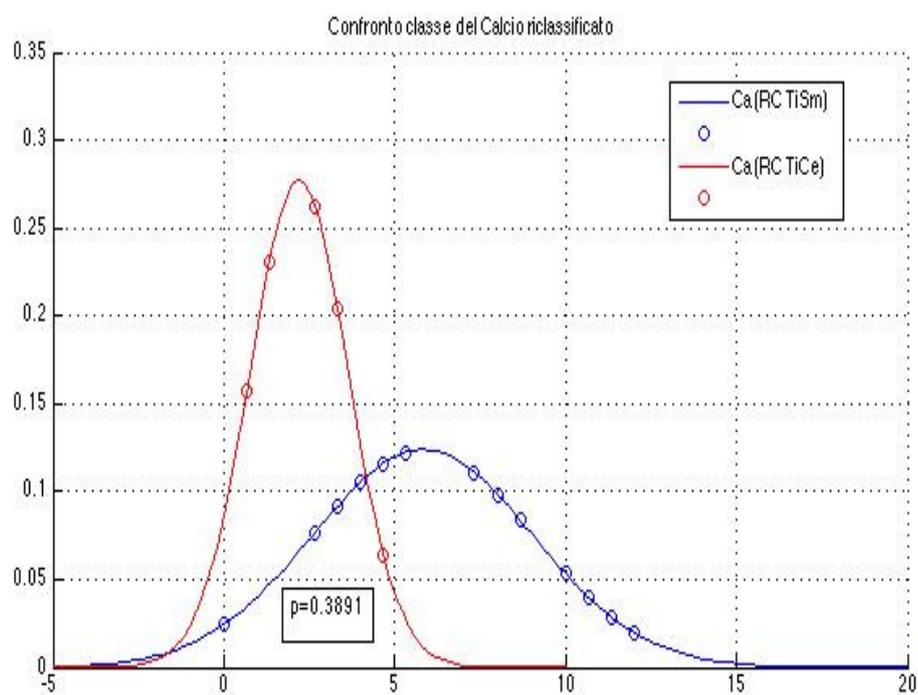


Figura 4.13: Classe del Calcio riclassificato

Capitolo 5

Risultati ottenuti: sparatori

Anche per quanto riguarda i campioni relativi ai prelievi eseguiti sugli sparatori, è stata applicata una prima classificazione che ha permesso di distinguere le particelle contenenti gli elementi che contraddistinguono le tre tipologie di inneschi utilizzate, TiSm, TiCe, AlSiCaK da tutte le restanti particelle. E' stata impiegata la medesima modalità di classificazione delle particelle illustrata per lo studio dei bossoli. Per ogni classe si sono calcolati i valori di media, deviazione standard e coefficiente di variazione.

5.1 Le popolazioni delle famiglie di sparatori

Si descrivono le popolazioni di particelle delle tre famiglie di sparatori, riferite alle tre tipologie di inneschi.

5.1.1 Sparatori innesco Zetapì-TiSm

La famiglia di sparatori relativa a questo innesco è composta da 20 campioni. Si riportano i dati dei valori assoluti e percentuali delle sperimentazioni effettuate nelle tabelle 5.1.

Osservando i dati delle sperimentazioni e gli studi della tabella 5.2 si nota subito come tale famiglia sia ben diversa da quella dei bossoli riferiti al medesimo innesco. In questo caso infatti la classe che ha la *media* più elevata non è la classe che caratterizza l'innesco, quella del Samario (Sm) come nel caso dei bossoli, ma la classe del Potassio (K) la cui media è 38.53. Sempre

	Si	K	Sm	Ti	Ca		Si	K	Sm	Ti	Ca
SP 11	15	19	17	3	2	SP 11	26,79	33,93	30,36	5,36	3,57
SP 12	6	7	14	3	0	SP 12	20,00	23,33	46,67	10,00	0,00
SP 13	10	12	7	1	1	SP 13	32,26	38,71	22,58	3,23	3,23
SP 14	2	10	8	3	4	SP 14	7,41	37,04	29,63	11,11	14,81
SP 15	14	29	21	6	3	SP 15	19,18	39,73	28,77	8,22	4,11
SP 16	28	25	17	9	6	SP 16	32,94	29,41	20,00	10,59	7,06
SP 17	14	83	38	11	4	SP 17	9,33	55,33	25,33	7,33	2,67
SP 18	15	6	8	8	1	SP 18	39,47	15,79	21,05	21,05	2,63
SP 19	23	18	32	6	3	SP 19	28,05	21,95	39,02	7,32	3,66
SP 20	34	64	41	8	3	SP 20	22,67	42,67	27,33	5,33	2,00
SP 21	11	60	66	9	4	SP 21	7,33	40,00	44,00	6,00	2,67
SP 22	13	27	33	11	0	SP 22	15,48	32,14	39,29	13,10	0,00
SP 23	22	53	62	9	4	SP 23	14,67	35,33	41,33	6,00	2,67
SP 24	16	63	54	16	1	SP 24	10,67	42,00	36,00	10,67	0,67
SP 25	19	62	53	12	4	SP 25	12,67	41,33	35,33	8,00	2,67
SP 26	15	57	66	10	2	SP 26	10,00	38,00	44,00	6,67	1,33
SP 27	9	73	49	12	7	SP 27	6,00	48,67	32,67	8,00	4,67
SP 28	28	63	49	8	2	SP 28	18,67	42,00	32,67	5,33	1,33
SP 29	16	81	41	11	1	SP 29	10,67	54,00	27,33	7,33	0,67
SP 30	12	89	39	9	1	SP 30	8,00	59,33	26,00	6,00	0,67

Tabella 5.1: Valori assoluti e percentuali degli sparatori Zp-TiSm

la classe del Potassio ha *deviazione standard* maggiore 10.98. Il *coefficiente di variazione* ci dice che è la classe del Calcio (Ca) ad essere la più variabile, 106.86.

	Si	K	Sm	Ti	Ca
MEDIA	17,61	38,53	32,47	8,33	3,05
DEV.STAND.	9,88	10,98	7,99	3,84	3,26
CV	56,07	28,49	24,59	46,14	106,86

Tabella 5.2: Innesco Zp-TiSm

5.1.2 Sparatori innesco Zetapì-TiCe

La famiglia di sparatori relativa al secondo innesco è composta da 10 campioni. Si riportano i dati dei valori assoluti e percentuali delle sperimentazioni effettuate nelle tabelle 5.3.

	Si	K	Ce	Ti	Ca		Si	K	Ce	Ti	Ca
SP 31	31	44	42	27	6	SP 31	20,67	29,33	28,00	18,00	4,00
SP 32	13	29	12	13	0	SP 32	19,40	43,28	17,91	19,40	0,00
SP 33	34	16	31	17	6	SP 33	32,69	15,38	29,81	16,35	5,77
SP 34	31	52	12	13	2	SP 34	28,18	47,27	10,91	11,82	1,82
SP 35	35	32	64	16	3	SP 35	23,33	21,33	42,67	10,67	2,00
SP 36	26	58	38	24	4	SP 36	17,33	38,67	25,33	16,00	2,67
SP 37	17	44	76	9	4	SP 37	11,33	29,33	50,67	6,00	2,67
SP 38	17	25	17	8	0	SP 38	25,37	37,31	25,37	11,94	0,00
SP 39	8	17	15	2	1	SP 39	18,60	39,53	34,88	4,65	2,33
SP 40	29	36	25	6	2	SP 40	29,59	36,73	25,51	6,12	2,04

Tabella 5.3: Valori assoluti e percentuali degli sparatori dell' innesco Zp-TiCe

Si osservano i valori di media, deviazione standard e coefficiente di variazione nella tabella 5.4. Anche in questo caso la classe del Potassio (K) risulta essere la classe con *media* più elevata, 33.65; la classe del Cerio (Ce) possiede *deviazione standard* maggiore 11.46; sempre grazie al *coefficiente di variazione* si può dire che la classe del Calcio (Ca) è la classe più variabile, 73.21

	Si	K	Ce	Ti	Ca
MEDIA	22,65	33,82	29,11	12,09	2,33
DEV STAND	6,45	9,91	11,46	5,29	1,70
CV	28,49	29,30	39,36	43,75	73,21

Tabella 5.4: Innesco Zp-TiCe

5.1.3 Sparatori innesco Zetapì

I dati relativi alla famiglia di sparatori del terzo innesco sono piuttosto poveri rispetto ai dati illustrati precedentemente. Si hanno a disposizione 10 sparatori di cui si riportano i risultati assoluti e percentuali nelle tabelle 5.5.

	Si	K	Al	Ca		Si	K	Al	Ca
SP 41	13	3	2	4	SP 41	59,09	13,64	9,09	18,18
SP 42	9	2	1	1	SP 42	69,23	15,38	7,69	7,69
SP 43	15	10	1	4	SP 43	50,00	33,33	3,33	13,33
SP 44	20	89	2	5	SP 44	17,24	76,72	1,72	4,31
SP 45	1	0	0	0	SP 45	100,00	0,00	0,00	0,00
SP 46	13	2	2	1	SP 46	72,22	11,11	11,11	5,56
SP 47	11	2	0	1	SP 47	78,57	14,29	0,00	7,14
SP 48	6	4	4	2	SP 48	37,50	25,00	25,00	12,50
SP 49	5	3	0	4	SP 49	41,67	25,00	0,00	33,33
SP 50	19	11	5	4	SP 50	48,72	28,21	12,82	10,26

Tabella 5.5: Valori assoluti e percentuali degli sparatori dell'innesco Zetapì

I valori di media e deviazione standard sono riportati nella tabella 5.6. In questo caso la classe del Silicio (Si) possiede i valori di *media* e *deviazione standard* più elevati, rispettivamente 57.42 e 23.60. Il coefficiente di variazione è più elevato per la classe dell' Alluminio (Al), 112.24.

	Si	K	Al	Ca
MEDIA	57,42	24,27	7,08	11,23
DEV. STAND	23,60	20,83	7,94	9,31
CV	41,09	85,82	112,24	82,86

Tabella 5.6: Innesco Zetapì

5.1.4 Descrizione delle classi comuni alle tre famiglie

Si riportano i dati elaborati, suddivisi all'interno delle classi comuni alle tre famiglie di sparatori, ovvero la classe del Silicio (Si), del Potassio (K) e del Calcio (Ca), nella tabella 5.7. Le tre varianti di innesco utilizzati (nell'ordine Zp-TiSm, Zp-TiCe, Zp) sono state numerate da 1 a 3; con N si indica il totale di elementi all'interno della popolazione.

L'*intervallo di confidenza* della media al 95% di probabilità indica l'intervallo all'interno del quale cade la media effettiva delle classi di Silicio, Potassio e Calcio con una probabilità del 95%. Le colonne di Minimo e Massimo riportano i valori minimi e massimi per classi all'interno di ogni famiglia di sparatori.

	Inneschi	N	Media	Dev. std.	Errore std	Intervallo di confidenza 95 % per la media		Minimo	Massimo
						Limite inferiore	Limite superiore		
Si	1	20	17,61	9,88	2,21	12,99	22,23	6,00	39,47
	2	10	22,65	6,45	2,04	18,04	27,27	11,33	32,69
	3	10	57,42	23,60	7,46	40,54	74,31	17,24	100,00
	Totale	40	28,82	21,67	3,43	21,89	35,76	6,00	100,00
K	1	20	38,53	10,98	2,46	33,40	43,67	15,79	59,33
	2	10	33,82	9,91	3,13	26,73	40,91	15,38	47,27
	3	10	24,27	20,83	6,59	9,37	39,17	0,00	76,72
	Totale	40	33,79	14,71	2,33	29,09	38,49	0,00	76,72
Ca	1	20	3,05	3,26	0,73	1,53	4,58	0,00	14,81
	2	10	2,33	1,70	0,54	1,11	3,55	0,00	5,77
	3	10	11,23	9,31	2,94	4,57	17,89	0,00	33,33
	Totale	40	4,92	6,29	0,99	2,91	6,93	0,00	33,33

Tabella 5.7: Descrittiva

5.2 Confronto tra popolazioni di sparatori

In questa sezione si trovano i risultati dell' *Analisi della Varianza* e *Analisi Discriminante* (metodi statistici illustrati nel capitolo precedente) utili a confrontare le famiglie degli sparatori relative ai tre inneschi. Le comparazioni vengono studiate all'interno delle classi di sovrapposizione delle tre famiglie, quindi le classi comuni alle tre varianti di inneschi.

5.2.1 Analisi della Varianza

Si riportano i dati dell'Analisi della Varianza nella tabella 5.8. Le significatività riscontrate, affermano che l'Analisi della Varianza è globalmente significativa, pertanto, scelto il livello di significatività $\alpha = 0.05$, almeno uno dei tre gruppi è diverso dagli altri con una probabilità del 95%.

		Somma dei quadrati	df	Media dei quadrati	F	Sig.
Si	Fra gruppi	11074,97	2,00	5537,48	28,30	0,00
	Entro gruppi	7239,59	37,00	195,66		
	Totale	18314,56	39,00			
K	Fra gruppi	1356,95	2,00	678,48	3,55	0,04
	Entro gruppi	7078,10	37,00	191,30		
	Totale	8435,06	39,00			
Ca	Fra gruppi	535,06	2,00	267,53	9,82	0,00
	Entro gruppi	1007,74	37,00	27,24		
	Totale	1542,79	39,00			

Tabella 5.8: ANOVA

5.2.2 Test di Bonferroni

Al fine di approfondire i risultati della Analisi della Varianza, questa viene integrata dal confronto delle medie di ogni gruppo con quelle degli altri gruppi, utilizzano il test di Bonferroni.

La tabella 5.9 riporta i gruppi che, con la differenza fra le loro medie, rendono significativo il test F tra le varianze fra gruppi ed entro gruppi. Le differenze significative vengono indicate con (*). Si osserva che la media del Silicio (Si) all'interno del terzo gruppo risulta significativamente diversa dalla media all'interno del primo e del secondo gruppo, mentre il primo e il secondo gruppo non sono significativamente differenti. Per la classe del Potassio (K), sono significativamente differenti soltanto il primo e il terzo gruppo. Per la classe del Calcio (Ca), il terzo gruppo risulta significativamente differente dal primo e dal secondo gruppo.

¹differenza tra medie significativa al livello 0.05

Variabile dipendente	(I) V1	(J) V1	Differenza fra medie (I-J)	Sig.
Si	1	2	-5,04	1,00
		3	-39,81(*) ¹	0,00
	2	1	5,04	1,00
		3	-34,77(*)	0,00
	3	1	39,81(*)	0,00
		2	34,77(*)	0,00
K	1	2	4,72	1,00
		3	14,27(*)	0,03
	2	1	-4,72	1,00
		3	9,55	0,39
	3	1	-14,27(*)	0,03
		2	-9,55	0,39
Ca	1	2	0,72	1,00
		3	-8,18(*)	0,00
	2	1	-0,72	1,00
		3	-8,90(*)	0,00
	3	1	8,18(*)	0,00
		2	8,90(*)	0,00

Tabella 5.9: Test di Bonferroni

5.2.3 Analisi Discriminante

È stata utilizzata per verificare se fra le tre famiglie di sparatori, relative ai tre inneschi, esistano sparatori che si discostino dal proprio gruppo nelle variabili studiate. Si riportano le funzioni discriminanti, la tabella riassuntiva dell'analisi effettuata (dove si evidenziano quanti casi risultano ben classificati e quanti lo sarebbero meglio altrove), i valori dei baricentri e il grafico rappresentante il piano trovato.

	Funzione	
	1	2
K	-0,193	,858(*) ²
Si	0,572	-,811(*)
Ca	0,337	,457(*)

Tabella 5.10: Matrice di Struttura

²la correlazione più grande fra ciascuna variabile e la funzione discriminante

La tabella 5.10 indica le variabili con cui, le funzioni discriminanti, indicate con 1 e 2, sono correlate: la funzione 2 è legata al Potassio (K), al Silicio (Si) e al Calcio (Ca).

Nella tabella 5.11 si riportano i risultati della classificazione. Innanzitutto, si osserva che il 72.5% dei casi raggruppati originali è classificato correttamente. In particolare, il terzo gruppo è ben classificato perché tutti i casi (dieci casi su dieci) sono ben classificati; il primo gruppo possiede il 65% dei casi ben classificati, mentre 7 casi risultano appartenere al secondo gruppo (si tratta degli sparatori 1,2,3,6,8,9 e 12, tutti con probabilità superiori al 50%); infine il secondo gruppo possiede il 60% dei casi bene classificati e 4 sparatori affini al primo gruppo (si tratta degli sparatori 22,24,26 e 29 con probabilità superiore al 50%).

	V1	Gruppo di appartenenza previsto			Totali
		1	2	3	
Conteggio	1	13	7	0	20
	2	4	6	0	10
	3	0	0	10	10
Percentuali	1	65,0	35,0	0,0	100
	2	40,0	60,0	0,0	100
	3	0,0	0,0	100,0	100

Tabella 5.11: Risultati della classificazione

Nella tabella 5.12 riporta i valori assunti dalle funzioni nei baricentri dei tre gruppi, mostrati nell'immagine 5.1. Si osserva che la funzione 1 vale -1.227 e -1.129 rispettivamente nei gruppi primo e secondo, mentre vale 3.583 nel terzo gruppo. Tramite questi dati e osservando il grafico, nella pagina successiva, si evince che il terzo gruppo è particolarmente discriminato dagli altri due gruppi tramite la funzione 1. Mentre i baricentri relativi alla funzione 2 non si distanziano notevolmente.

V1	Funzione	
	1	2
1	-1,227	0,123
2	-1,129	-0,252
3	3,583	0,005

Tabella 5.12: Funzioni ai baricentri di gruppo

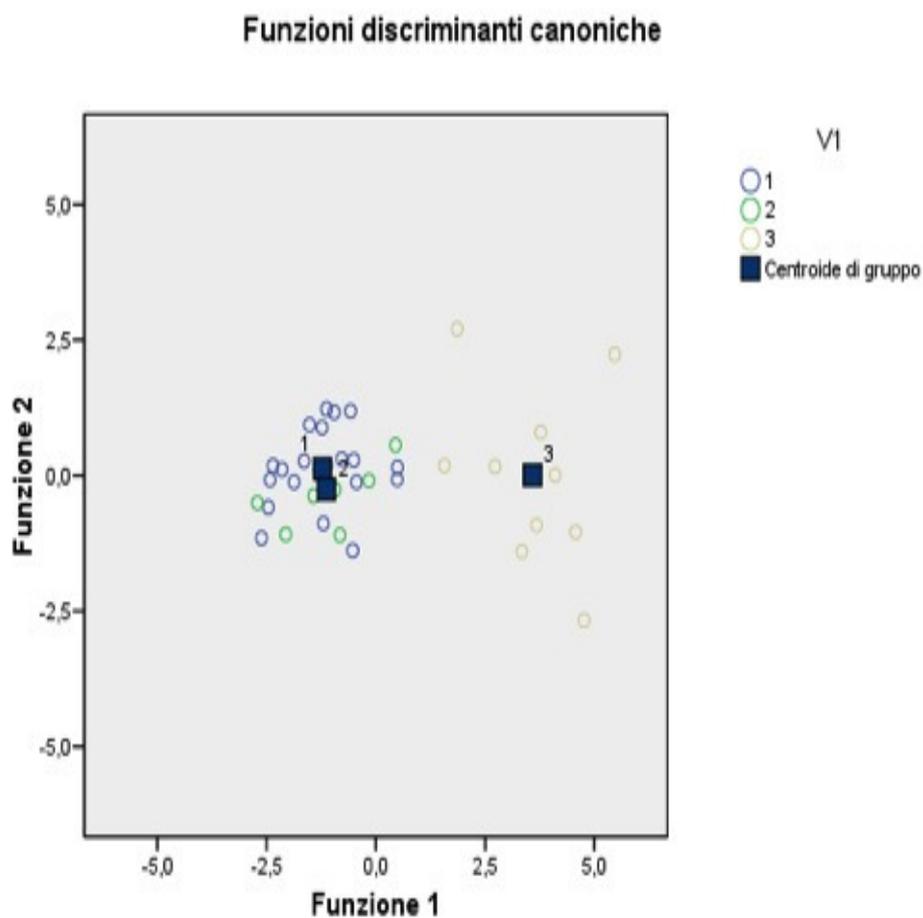


Figura 5.1: Funzioni discriminanti canoniche

Capitolo 6

Risultati ottenuti: confronto tra bossoli e sparatori

Un primo approccio nel confrontare i risultati dei prelievi sui bossoli e sugli sparatori consiste nel chiedersi se e quanto le variabili prese in considerazione, quindi le classi di suddivisione delle particelle, siano correlate tra loro.

In questa prima parte si usano i dati relativi ai bossoli e agli sparatori appartenenti alla prima classificazione.

6.1 Coefficiente di correlazione di Pearson

Al fine di esprimere in maniera quantitativa l'intensità del legame tra le variabili è necessario quindi calcolare un indice di correlazione. In questo studio è stato utilizzato il *coefficiente di correlazione di Pearson*. Il coefficiente di correlazione misura l'intensità della relazione lineare tra due variabili quantitative. Esso vale

$$r = \frac{\sigma_{xy}}{\sigma_x \sigma_y}$$

dove σ_{xy} rappresenta la covarianza mentre σ_x e σ_y sono le deviazioni standard.

I valori del coefficiente di correlazione variano tra -1 e 1. Ambedue i valori estremi rappresentano relazioni perfette tra le variabili, mentre 0 rappresenta l'assenza di relazione. In particolare, quando $r > 0$ le due variabili si dicono

direttamente correlate, quando $r < 0$ le due variabili si dicono *inversamente correlate*.

Si valuta poi, quantitativamente, la significatività della correlazione.

In questo studio, si è calcolato il coefficiente di correlazione di Pearson, valutando le correlazioni significative e non significative. Le variabili prese in considerazione sono tutte le classi appartenenti alle tre famiglie di inneschi e di sparatori: classe del Silicio (Si), del Potassio (K), del Samario (Sm), del Titanio (Ti), del Calcio (Ca), del Cerio (Ce) e dell'Alluminio (Al).

La tabella 6.1 mostra i risultati ottenuti.

		Si (SP)	K (SP)	Sm (SP)	Ti (SP)	Ca (SP)	Ce (SP)	Al (SP)
Si (BS)	Correlazione di Pearson	0,35	-0,24	0,15	0,42	0,30	-0,14	-0,19
	Sig. (2-code)	0,03(*)	0,14	0,52	0,02	0,06	0,71	0,60
	N	40	40	20	30	40	10	10
K (BS)	Correlazione di Pearson	0,40	-0,19	-0,19	-0,12	0,01	0,30	0,16
	Sig. (2-code)	0,01	0,23	0,43	0,54	0,95	0,40	0,66
	N	40	40	20	30	40	10	10
Sm (BS)	Correlazione di Pearson	0,22	-0,19	-0,05	-0,03	0,14		
	Sig. (2-code)	0,35	0,42	0,82	0,91	0,54		
	N	20	20	20	20	20		
Ti (BS)	Correlazione di Pearson	-0,01	-0,12	0,62	0,43	-0,14	-0,44	
	Sig. (2-code)	0,95	0,51	0,00	0,02(*)	0,47	0,20	
	N	30	30	20	30	30	10	
Ca (BS)	Correlazione di Pearson	0,62	-0,36	0,17	-0,25	0,73	0,38	0,03
	Sig. (2-code)	0,00	0,02	0,48	0,18	0,00(**)	0,28	0,93
	N	40	40	20	30	40	10	10
Ce (BS)	Correlazione di Pearson	0,08	0,08		-0,40	0,22	0,04	
	Sig. (2-code)	0,83	0,82		0,25	0,54	0,92	
	N	10	10		10	10	10	
Al (BS)	Correlazione di Pearson	-0,71	0,76			0,24		-0,17
	Sig. (2-code)	0,02	0,01			0,51		0,65
	N	10	10			10		10

Tabella 6.1: Correlazioni

Le variabili relative alle famiglie di sparatori sono indicate tramite la sigla *SP*, quelle relative ai bossoli tramite *BS*. In grassetto sono indicati i valori del coefficiente di correlazione. I valori di correlazione vengono indicati tramite (*) se la correlazione è significativa al di sotto del livello 0.05; vengono invece indicati tramite (**) se la correlazione è significativa al di sotto del livello

0.01; in corsivo se la correlazione *non* è significativa.

Si osserva quindi che le classi di Silicio (Si), Titanio (Ti), Calcio (Ca) sono correlate significativamente.

6.2 Confronto tra sparatori e famiglie di inneschi

Il secondo tipo di confronto ha maggiori applicabilità nei casi forensi reali. Da un punto di vista reale, gli sparatori non costituiscono una vera e propria famiglia di particelle: nei casi forensi infatti, gli eventi dello sparo avvengono in contesti diversi tra loro, con un utilizzo di armi differenti. Benchè quindi, si utilizzi il medesimo munizionamento, questo fa sì che le popolazioni di residui rinvenute sugli sparatori provenienti da differenti scene del crimine, abbiano ben poco da condividere in termini di sovrapposizione di distribuzioni.

Per questo motivo, si sono analizzati i confronti *tra singoli sparatori e differenti famiglie di inneschi*, di cui già si possiede una descrizione.

L'obiettivo forense, una volta prelevati e analizzati i residui provenienti dallo sparatore, è quello di essere in grado di stabilire il tipo di innesco utilizzato.

Gli sparatori scelti per i confronti provengono dall'innesco Zp-TiSm e il criterio di scelta è stato il possesso di 150 particelle per ogni sparatore. Si tratta degli sparatori 24, 25, 26, 27 e 28 i cui dati possono essere consultati nel capitolo precedente.

Ogni sparatore è stato confrontato graficamente, nelle classi comuni, con la sua famiglia di innesco di provenienza, Zp-TiSm.

In ogni grafico, gli sparatori vengono indicati con delle piccole circonferenze ed è possibile osservare come si posizionano rispetto alla media percentuale della classe in esame.

Le distribuzioni utilizzate sono state 'rinormalizzate' ponendo come valore massimo per ogni curva 1.

6.2.1 Confronto tra sparatori e innesco Zp-TiSm

Le classi di cui si mostrano i grafici sono quattro: classe dei Silicio (Si), del Potassio (K), del Titanio (Ti) e del Samario (Sm). Per l'indipendenza statistica (necessaria per il successivo prodotto di probabilità) non abbiamo preso in considerazione la distribuzione della classe meno ricca, quella del Calcio.

Nel grafico 6.1 è possibile osservare la disposizione dei valori dei 5 sparatori per la classe del Silicio, all'interno della gaussiana relativa alla medesima classe. Soltanto lo sparatore 27 si discosta dalla media della classe del Silicio (16.58%). Nel grafico 6.2 si osserva come tutti gli sparatori selezionati si discostano dalla media del Potassio (22.20%). Nel grafico 6.3 soltanto lo sparatore 26 si avvicina al valore della media della classe del Samario (52.44%). Nel grafico 6.4, soltanto lo sparatore 24 si allontana dal valore medio della classe del Titanio (7.09%).

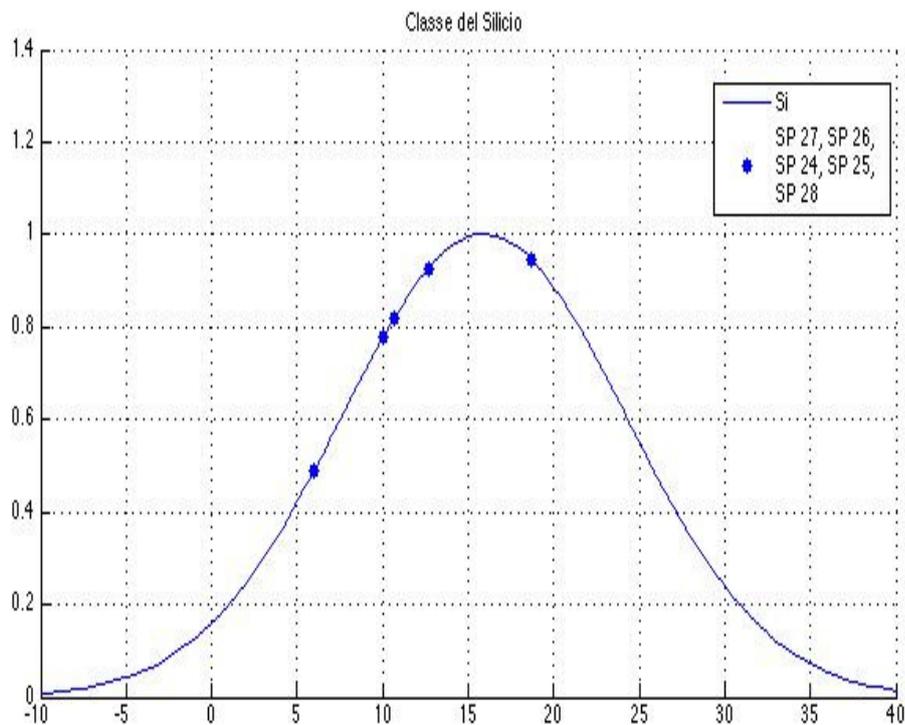


Figura 6.1: Classe del Silicio

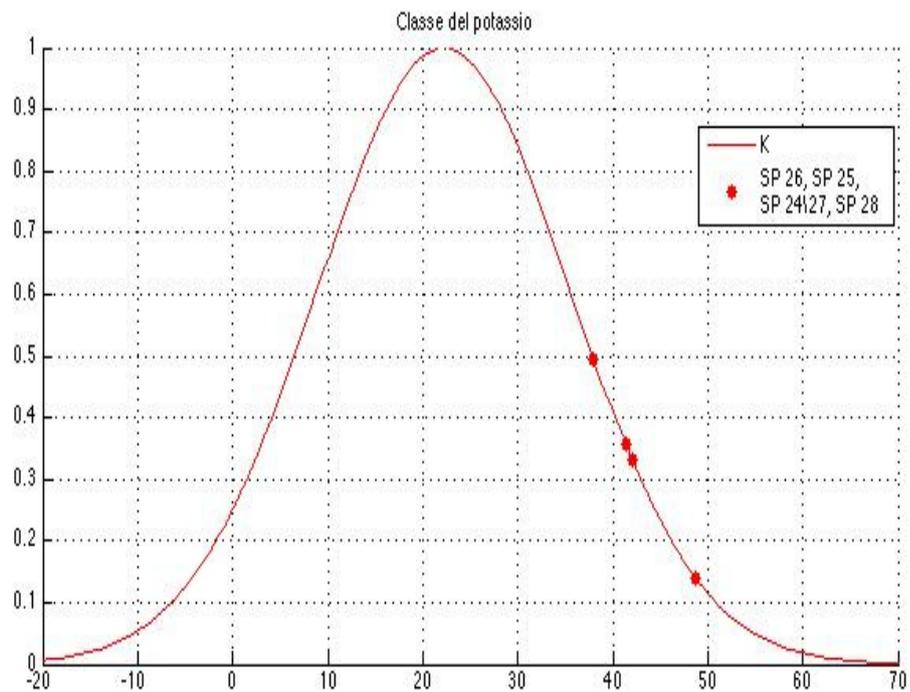


Figura 6.2: Classe del Potassio

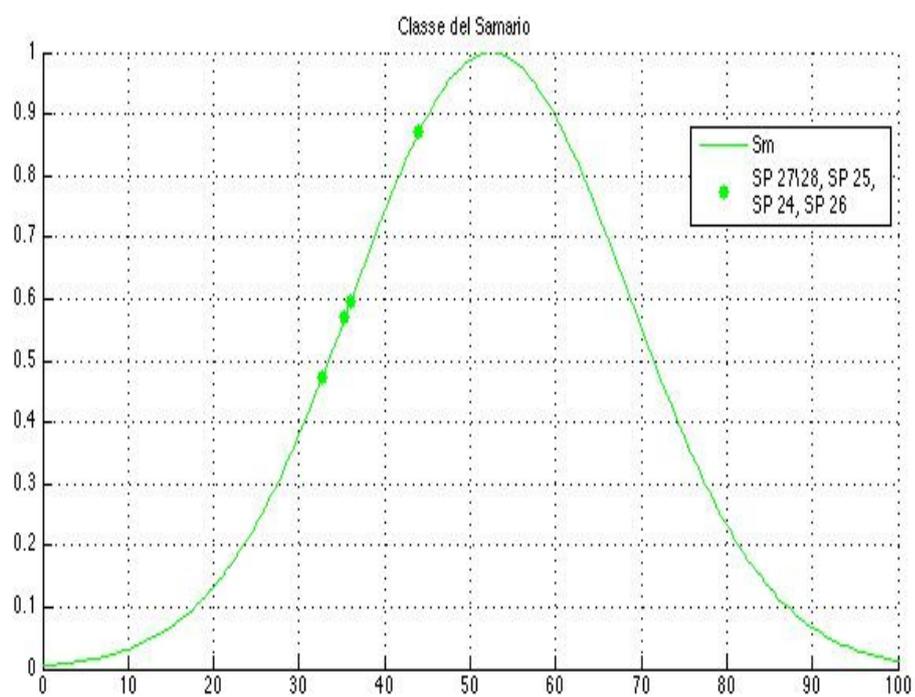


Figura 6.3: Classe del Samario

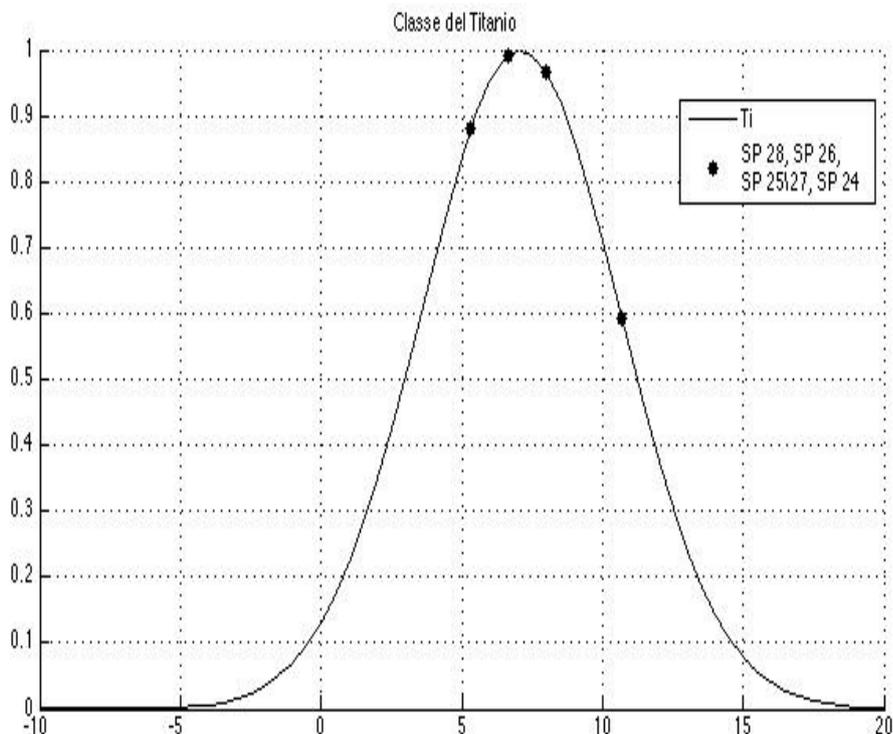


Figura 6.4: Classe del Titanio

Calcolando il prodotto dei valori assunti dai diversi sparatori nelle quattro classi dell'innesco otteniamo un valore indice della somiglianza di ognuno degli sparatori con la famiglia dell'innesco di provenienza. I risultati vengono riassunti nella seguente tabella 6.2.

	SP 24	SP 25	SP 26	SP 27	SP 28
Si	0,82	0,93	0,78	0,49	0,95
K	0,33	0,36	0,50	0,14	0,33
Sm	0,60	0,57	0,87	0,47	0,47
Ti	0,59	0,97	0,99	0,97	0,88
Stima	0,10	0,18	0,33	0,03	0,13

Tabella 6.2: Stima della vicinanza al valor medio

I valori che si ottengono, compresi tra 0 (non compreso) e 1 per come si

è costruita la curva, più sono prossimi a 1, più i valori rilevati per il singolo sparatore corrispondono ai valori medi delle classi dell'innesco. Pertanto, più i prodotti finali sono prossimi a 1 maggiore è il grado di somiglianza dello sparatore con la famiglia dell'innesco di provenienza, potendolo eleggere come il miglior rappresentante della famiglia.

I 5 sparatori assomigliano alla propria famiglia di innesco per un intervallo di valori compreso tra il 3% e il 33%. Tale risultato non deve stupire poiché è noto che i dati recuperati dallo sparatore spesso si diversificano dalle fonti note della scena del crimine: a conferma del fatto che il singolo bossolo non è il miglior rappresentante delle fonti note di confronto [5].

6.2.2 Confronto tra sparatori RC e innesco RC Zp-Ti Sm

In questo confronto si affronta un caso simulato poiché si confrontano 5 sparatori dell'innesco RC Zp-TiSm, i 5 sparatori precedenti riclassificati secondo la riclassificazione già illustrata, con il medesimo innesco riclassificato. Si considerano quindi le classi del Silicio, del Potassio e del Calcio. Si calcolano quindi le stime di somiglianza di ogni sparatore con l'innesco. Dai grafici 6.5, 6.6, 6.7 si osserva come i valori degli sparatori si allontanano tutti dal valore della media per la classe del Silicio riclassificato (55.60%); per la classe del Potassio (38.58%) si ha una situazione analoga; mentre per la classe del Calcio (5.82%), l'unico ad allontanarsi decisamente dal valor medio della classe è lo sparatore 28.

Nella tabella 6.3 riportiamo i valori assunti dagli sparatori riclassificati per ogni distribuzione delle tre classi dell'innesco riclassificato e le rispettive probabilità.

	SP 24	SP 25	SP 26	SP 27	SP 28
Si	2,41E-01	3,58E-01	2,62E-01	5,02E-02	3,58E-01
K	1,66E-01	4,49E-01	5,63E-01	1,13E-01	4,49E-01
Ca	4,95E-01	8,96E-01	1,04E-01	5,52E-01	8,96E-01
Stima	1,97E-02	1,44E-01	1,53E-02	3,12E-03	1,44E-01

Tabella 6.3: Stima della vicinanza al valor medio

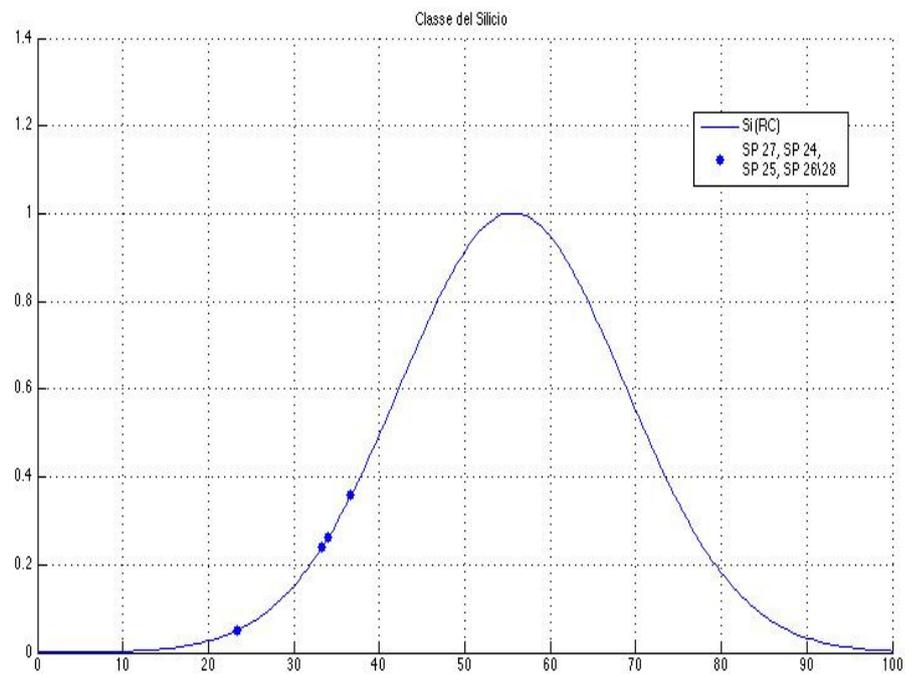


Figura 6.5: Classe del Silicio

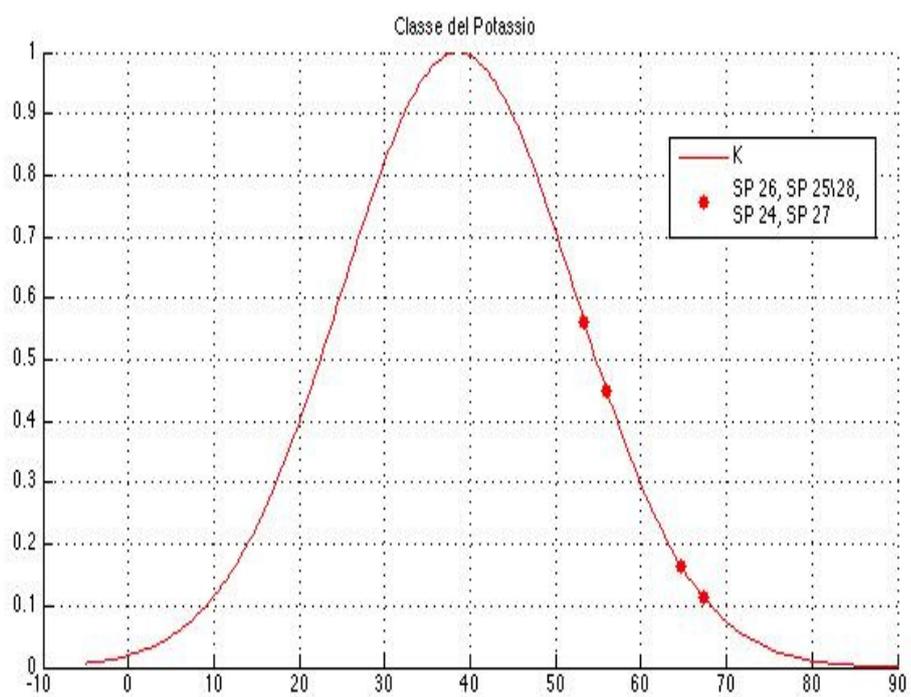


Figura 6.6: Classe del Potassio

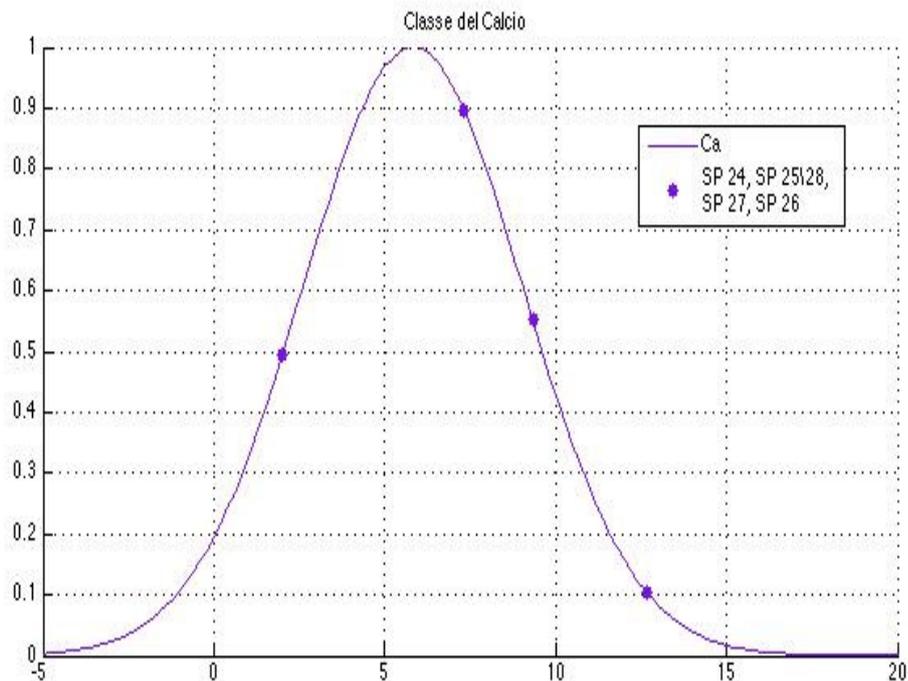


Figura 6.7: Classe del Calcio

I 5 sparatori riclassificati assomigliano alla propria famiglia di innesco per un intervallo di valori compreso tra il 2% e il 14.4%

6.2.3 Confronti tra sparatori RC e innesco RC Zp-TiCe

Anche in questo caso si assiste ad un caso simulato. Si riportano i grafici e la tabella con le probabilità dalla quale si evince la disposizione di ogni sparatore rispetto alla media della classe in esame.

I risultati nella tabella 6.4 mostrano una pressochè inesistente somiglianza (eccetto per lo sparatore 24, con una percentuale del 1,69%) tra gli sparatori dell'innesco RC Zp-TiSm e l'innesco RC Zp-TiCe.

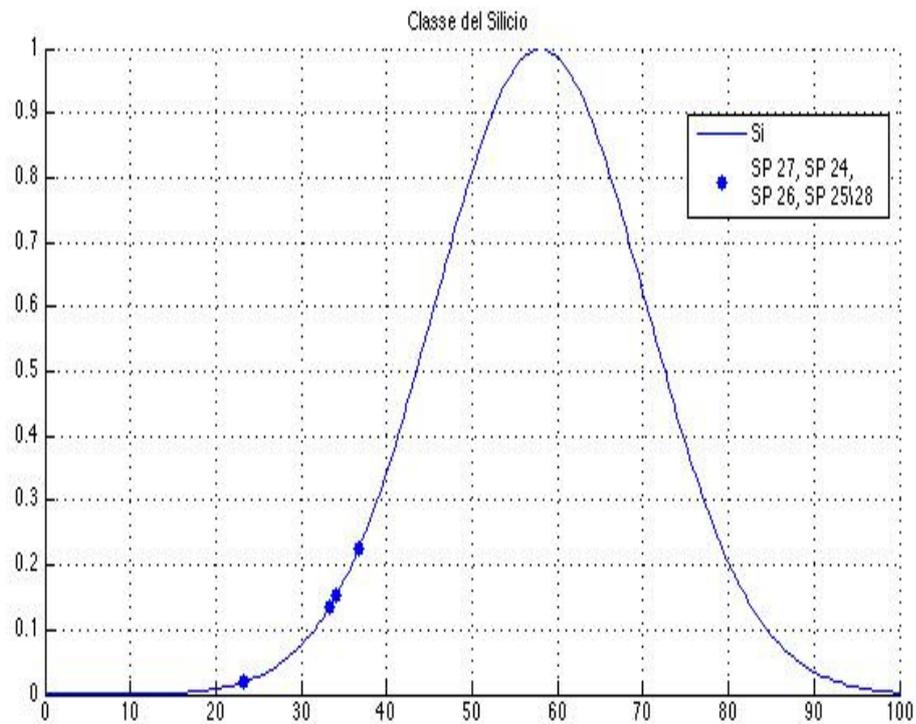


Figura 6.8: Classe del Silicio

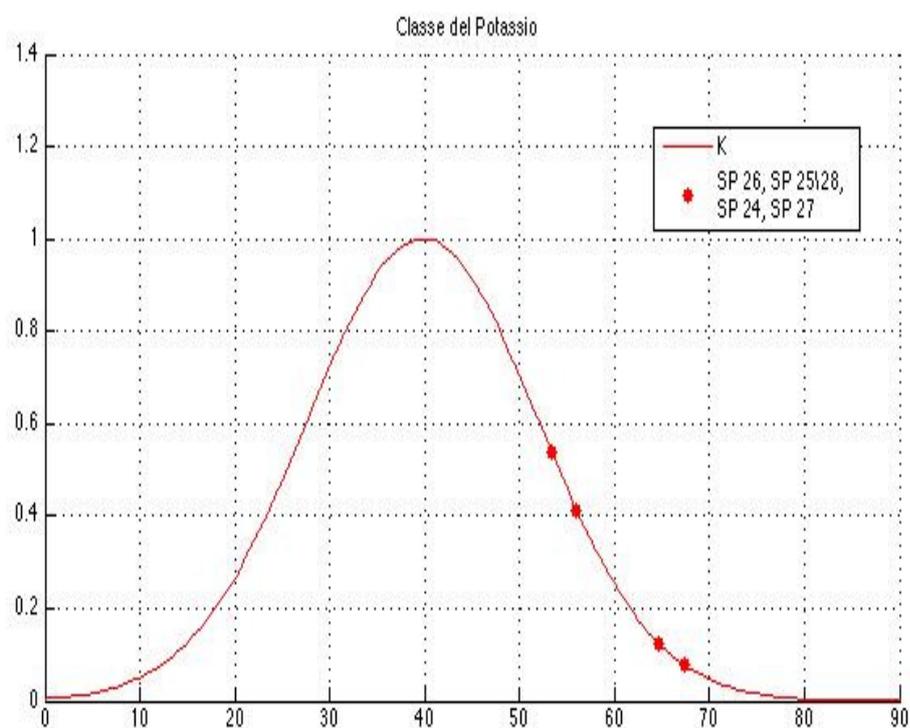


Figura 6.9: Classe del Potassio

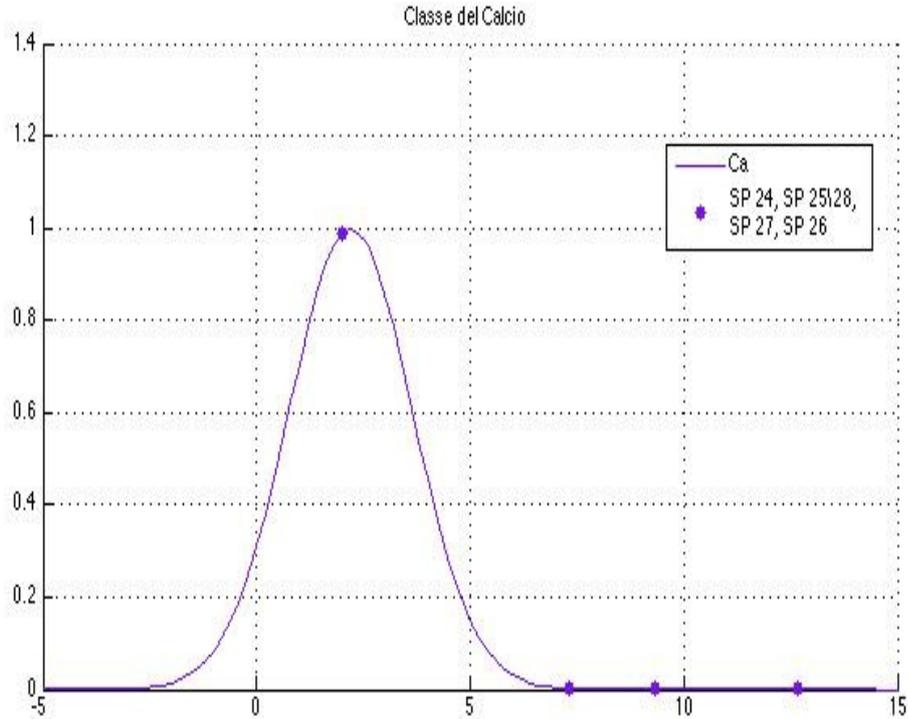


Figura 6.10: Classe del Calcio

	SP 24	SP 25	SP 26	SP 27	SP 28
Si	1,36E-01	2,25E-01	1,52E-01	1,96E-02	2,25E-01
K	1,25E-01	4,14E-01	5,41E-01	7,81E-02	4,14E-01
Ca	9,91E-01	1,75E-03	3,32E-12	4,75E-06	1,75E-03
Stima	1,69E-02	1,64E-04	2,72E-13	7,25E-09	1,64E-04

Tabella 6.4: Stima di vicinanza al valor medio

6.2.4 Confronto tra sparatori RC e innesco Zetapì

In questo caso si confrontano gli sparatori riclassificati dell'innesco RC Zp-TiSm con l'innesco originale Zetapì. Si riportano i grafici di disposizione dei valori degli sparatori nelle classi comuni (classe del Silicio, del Potassio e del Calcio).

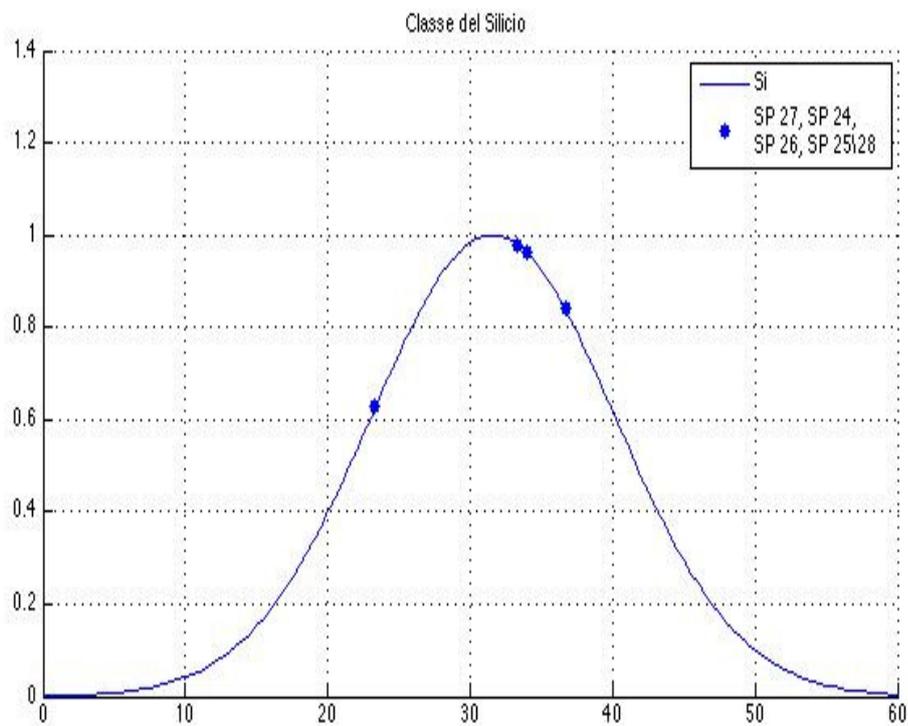


Figura 6.11: Classe del Silicio

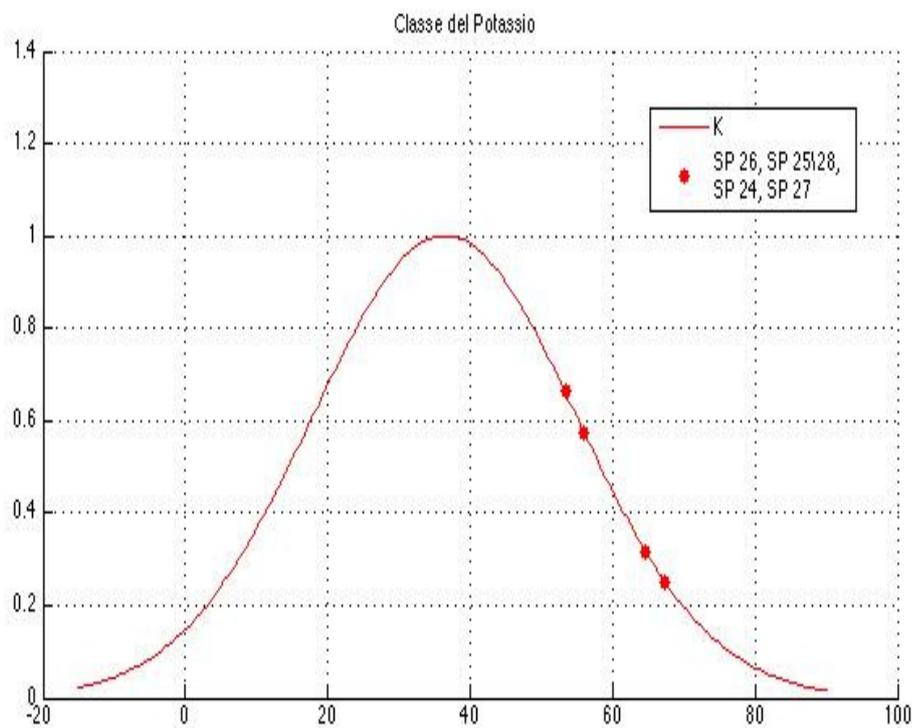


Figura 6.12: Classe del Potassio

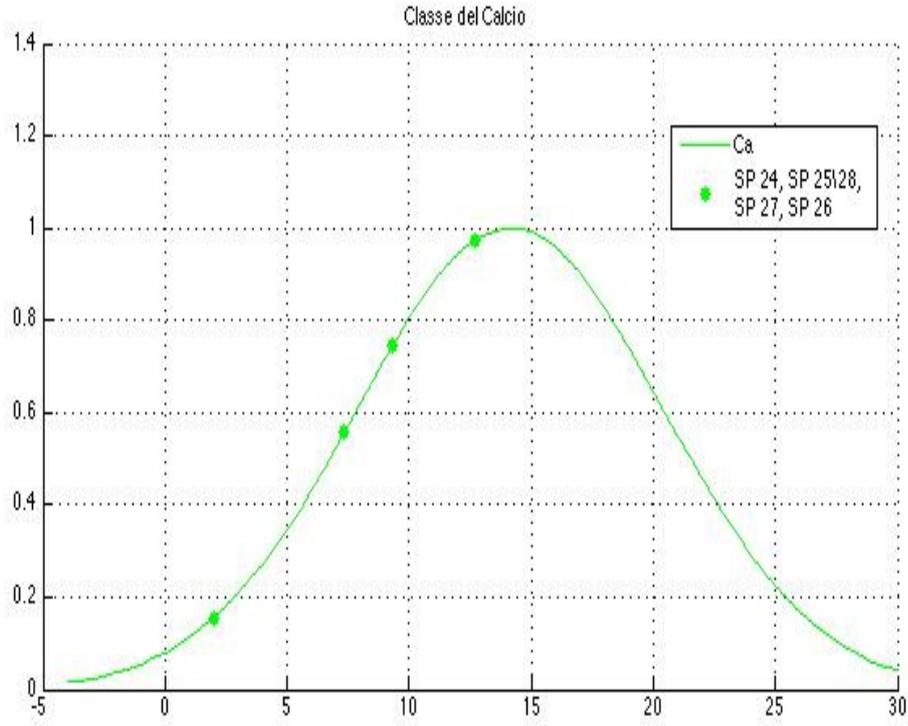


Figura 6.13: Classe del Calcio

Si riporta la tabella delle probabilità.

	SP 24	SP 25	SP 26	SP 27	SP 28
Si	9,80E-01	8,39E-01	9,62E-01	6,27E-01	8,39E-01
K	3,16E-01	5,75E-01	6,62E-01	2,52E-01	5,75E-01
Ca	1,55E-01	5,57E-01	9,74E-01	7,47E-01	5,57E-01
Prob	4,80E-02	2,69E-01	6,20E-01	1,18E-01	2,69E-01

Tabella 6.5: Stima di vicinanza al valor medio

I 5 sparatori riclassificati assomigliano all'innesco base Zetapì per valori compresi tra 27% e il 62%.

Dai dati risulta che gli sparatori riclassificati assomigliano molto più all'innesco Zetapì piuttosto che alla propria famiglia di innesco, RC- TiSm.

Mentre, in modo corretto, si discostano dall'innesco RC -TiCe, non di loro provenienza. Questo presuppone che la scelta di essere più discriminanti possibili attraverso un numero maggiore di classi nella descrizione dell'innesco, risulta necessaria.

Capitolo 7

Conclusioni

L'obiettivo che illumina lo studio riportato è la necessità di parlare e, conseguentemente, comparare *popolazioni di particelle* residue dello sparo, provenienti dalle fonti note della scena del crimine, tralasciando il confronto tra singoli rappresentanti di particelle, che risulta essere riduttivo e povero di contenuti informativi.

Studiando le popolazioni di GSR con il metodo intrapreso, si è descritta la popolazione di residui dello sparo all'interno di un bossolo. Lo si è fatto con una modalità innovativa da un punto di vista forense: si è esaminata la classe più rappresentativa dell'innesco ed è stata frammentata in un numero di classi pari agli elementi chimici contenuti all'interno dell' innesco esaminato. Quella che in un approccio formale viene considerata una singola classe, è stata trasformata in una famiglia di classi. Si è proseguiti su questa strada perché di fatto questo metodo è risultato stabile.

Questo ha consentito la successiva descrizione delle popolazioni delle famiglie per ciascun innesco esaminato. Si è stati in grado, inoltre, di presentare le anomalie riscontrate tra i bossoli all'interno di una stessa famiglia di particelle, ovvero quanto lontani si posizionano rispetto alle medie della famiglia di provenienza, e ipotizzarne una possibile spiegazione, riscontrabile in eventuali inomogeneità nella miscela di innesco prodotto. Si è testato un metodo di confronto tra le tre famiglie di inneschi, sia analitico che grafico, che ha portato all'analisi della comparazione tra le due varianti di innesco riclassificate, quindi inneschi differenti aventi le stesse classi, simulando la dubbio

appartenenza dei residui alle famiglie di inneschi.

Si è poi passati alla valutazione delle particelle rinvenute sullo sparatore. Si sono confrontati gli sparatori con i rispettivi bossoli, per ogni classe di descrizione dell'innesco ottenendo correlazioni non elevate, come atteso.

Infine, si sono confrontati singoli sparatori con le diverse famiglie di inneschi. I risultati ottenuti suggeriscono che ridurre il numero di classi di descrizione dell'innesco può di fatto portare a false interpretazioni sulla provenienza degli inneschi dello sparatore in esame. Passare da una classe (quella più rappresentativa dell'innesco) e suddividerla nel numero di classi pari agli elementi chimici dell'innesco (cinque per le due varianti di innesco e quattro per l'innesco Zetapì) è un metodo maggiormente scriminante rispetto alla scelta di passare da una classe alle tre classi utilizzate per la riclassificazione.

L'aumento del numero di classi fornisce informazioni utilizzabili e scriminanti sia per la descrizione delle popolazioni degli inneschi sia per la descrizione degli sparatori.

La prospettiva futura è quella di poter descrivere gli inneschi presenti in commercio, di tipo Sinoxid, che coprono buona parte del mercato.

Bibliografia

- [1] F.S. Romolo, M.E. Christopher, M. Donghi, L. Ripani, C. Jeynes, R.P. Webb, N.I. Ward, K.J. Kirkby, M.J. Bailey, *Integrated Ion Beam Analysis (IBA) in Gunshot Residue (GSR) characterisation*, Forensic Science International, 231 (2013) 219-228
- [2] Oliver Dalby, B.Sc. David Butler, M.Sc. and Jason W. Birkett, Ph.D., *Analysis of Gunshot Residue and Associated Materials - A Review*, Journal of Forensic Sciences, Vol 55, No 4 (2010)
- [3] Samarendra Basu, Ph. D., *Formation of Gunshot Residues*, Journal of Forensic Sciences Vol 27, No 1 (1982), pp 72-91.
- [4] ASTM, *Standard Guide for Gunshot Residue Analysis by Scanning Electron Microscopy/Energy Dispersive X-Ray Spectrometry*, July 2010
- [5] Sèbastien Charles, Bart Nys, Nadia Geusens, *Primer composition and memory effect of weapon - Some trends from a systematic approach in casework*, Forensic Science International, 212 (2011) 22-26
- [6] Matthew E. Christopher, John-William Warmenhoeven, Francesco S. Romolo, Matteo Donghi, Roger P. Webb, Christopher Jeynes, Neil I. Ward, Karen J. Kirkby and Melanie J. Bailey *A new quantitative method for gunshot residue analysis by ion beam analysis*, Analyst, 2013, 138
- [7] Domenico Compagnini, Ezio Zernar, Gaetano Siscaro *Balistica Forense e Processo Penale*, Giuffrè Editore, Milano 1999

-
- [8] S.J.B. Reed *Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology*, Cambridge University Press, 2005
- [9] Baldi P., *Appunti di Metodi Matematici e Statistici*, Clueb editore Bologna (1997)
- [10] Cavalli Sforza L., *Analisi statistica per medici e biologi*, Boringhieri Torino (1975)
- [11] Sadocchi S. *Manuale di Analisi statistica Multivariata*, Franco Angeli Milano (1981)
- [12] *SPSS Base 8.0 Applications Guide*, (1998) SPSS Inc. Usa
- [13] Srivastava M.S., Carter E.M. *An introduction to applied Multivariate Statistics*, North Holland USA (1983)

